



**Politechnika
Śląska**



Interdyscyplinarne Badania Młodych Naukowców

Redakcja naukowa:

dr hab. inż. Mirosław Bonek, prof. PŚ

mgr inż. Natalia Barteczko

mgr inż. Barbara Balon

Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska

K **Katedra Materiałów**
IB Inżynierskich i Biomedycznych

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska

ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice tel. +48 (32) 2371322

Redakcja techniczna i skład komputerowy:

mgr inż. Natalia Barteczko, mgr inż. Barbara Balon

Recenzenci:

S. Boncel, G. Chladek, A. Chrobok, J. Górka, D. Hadryś, M. Hetmańczyk,
K. Kalinowski, Ł. Konieczny, T. Krawczyk, A. Kudelko, N. Kuźnik,
P. Strzałkowski, A. Wojaczek

Materiały opublikowano na podstawie oryginałów dostarczonych przez Autorów, zaopiniowanych przez Zespół Recenzentów.

Wydano za zgodą:

Kierownika Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydziału Mechanicznego Technologicznego
Politechniki Śląskiej

Wydawca:

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
Gliwice, 2021

Wszystkie opublikowane materiały stanowią utwór podlegający ochronie na mocy prawa autorskiego. Utwór ten w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych. Ponadto utwór ten nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

Seria wydawnicza:

Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
Publikacja online Wrzesień 2021

ISBN 978-83-65138-29-3

Spis treści

Zastosowanie technologii informatycznych w zarządzaniu wiedzą przedsiębiorstwa	
Barbara Balon	5
Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne: właściwości, zastosowania i perspektywy	
Natalia Barteczko	17
Emisja zanieczyszczeń z użytkowania środków transportu samochodowego z napędami alternatywnymi	
Wioletta Cebulska	34
Właściwości i zastosowania organicznych materiałów zmiennofazowych ciało stałe – ciecz	
Bartłomiej Gaida	42
Fluorowy rezonans magnetyczny w połączeniu z optycznym obrazowaniem fluorescencyjnym	
Dawid Janasik	56
Zwarcie doziemne w sieci przemysłowej - symulacja komputerowa na podstawie zarejestrowanych przebiegów	
Krzysztof Kuliński	71
Metody otrzymywania hydrofilowego grafenu	
Anna Kuziel	81
Wpływ przetapiania laserowego powierzchni żeliwa sferoidalnego w osłonie azotu na strukturę i właściwości warstwy wierzchniej	
Aleksandra Lont	92
Synteza i zastosowanie aktywnych biologicznie pochodnych 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu	
Marcin Łuczyński	102
Koncepcja autonomicznego pojazdu do transportu osobowego wewnątrz zakładów produkcyjnych	
Julian Malaka	123

Zastosowanie iniekcji geopolimerowej w celu rektyfikacji obiektów budowlanych

Dagmara Perżyło 133

Research on vibroacoustic signals recorded during the passage of rail vehicles

Paweł Słowiński, Michał Juzek 144

Analiza morfologii i własności optycznych kompozytowych nanowłókien PVP/ In_2O_3

Weronika Smok 157

Baterie glinowo-jonowe jako potencjalni następcy baterii litowo-jonowych

Justyna Więclawik 169

Chemiczne modyfikacje nanomateriałów cieciami jonowymi pod immobilizację enzymów

Anna Wolny 184

Badanie wpływu modyfikacji powierzchni przez nanoszenie warstw tlenku cynku metodą ALD na własności stopu Ti6Al4V

Anna Woźniak 195

Fluorowane polimery w przemyśle i medycynie

Mariusz Zalewski 208

Barbara Balon¹

Zastosowanie technologii informatycznych w zarządzaniu wiedzą przedsiębiorstwa

1. Wstęp

Potrzeby umiejętnego zarządzania znacząco wpłynęły na kierunek rozwoju sprzętu komputerowego i stosowanych technologii przetwarzania danych. Mnogość i złożoność problemów informacyjnych, z którymi na co dzień mierzą się przedsiębiorstwa wymusza potrzebę działań określanych jako zarządzanie informacją. Dla współczesnego przemysłu miarą innowacyjności jest cyfryzacja powszechnie stosowanych form produkcji, którą, w kontekście zastosowania technologii informatycznych, uznaje się za fundamentalną i najdynamiczniej zachodzącą zmianę XXI wieku [1]. W zależności od obszarów badawczych pojawiają się różne określenia dla pojęcia „cyfryzacja” [2], i tak: ekonomiści uważają, iż cyfryzacja to „działanie z użyciem narzędzi cyfrowych, których celem jest zwiększenie produktywności i przyspieszenie wzrostu gospodarczego” [3], inżynierowie uważają ją za kolejną rewolucję przemysłową [4,5] lub za „proces reorganizacji przedsiębiorstwa w celu digitalizacji działalności przy wykorzystaniu pełnego potencjału technologii informatycznych w całym łańcuchu dostaw” [6÷8].

Rozszerzona rzeczywistość, Internet Rzeczy, czy zarządzanie danymi w chmurze, to aktualni przewodnicy w transformacji ku nowoczesności. Tradycyjny przemysł, wielu jeszcze kojarzący się z liniami produkcyjnymi obsługiwanych przez robotników, wypierany jest przez przekonanie, iż bez wdrożenia rozwiązań technologicznych utrzymanie na rynku stanie się coraz trudniejsze i z biegiem czasu doprowadzi do upadłości czy likwidacji miejsc pracy. Technologia pozwala aby, w przypadku niemożności pracy stacjonarnej ciągłość produkcji została zachowana, a technologie informatyczne są tego doskonałym przykładem.

Główne czynniki uaktywniające powstanie nowoczesnej rzeczywistości gospodarczej to: robotyzacja, sztuczna inteligencja oraz cyfrowe technologie transformacyjne (Internet of Things, 5G, blockchain, Big Data) [9÷11].

Jednym z fundamentalnych kroków, które należy uczynić dążąc do unowocześnienia procesów, jest stworzenie odpowiedniej cyfrowej kultury organizacyjnej, bowiem jej brak może skutkować szybką utratą utalentowanych pracowników, dla których możliwość rozwoju będzie ważniejsza niż pozostanie w dotychczasowej strukturze firmy, gdzie stosowane i praktykowane metody znacząco odbiegają od powszechnie uznanych za nowoczesne [1]. Jako,

¹ Barbara.Balon@polsl.pl, Katedra Automatyzacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

że człowiek jest najbardziej skomplikowaną maszyną należy umiejętnie zarządzać jego wiedzą, aby nie umniejszyć wartości zasobów ludzkich w mechanizmie jakim jest przedsiębiorstwo. Jedynie dbałość o pracowników może zapewnić firmie sukces, a szczegółowo zaplanowany i prawidłowo prowadzony proces zarządzania z wykorzystaniem właściwie dobranych metod i technik zarządzania może przyczynić się do osiągnięcia wielu korzyści ekonomicznych, poprawy skuteczności podejmowanych decyzji, wzrostu kapitału intelektualnego oraz zwiększenia odpowiedzialności wśród pracowników [12]. Nowoczesność znanych i powszechnie stosowanych metod zarządczych polega w głównej mierze na ich cyfryzacji, czyli przystosowaniu istniejących rozwiązań do schematów nowoczesności [13].

1.1. Cel referatu

Celem głównym niniejszej analizy jest wykazanie, iż umiejętne zarządzanie wiedzą stanowi jeden z najważniejszych czynników niezbędnych dla kierowania nowoczesnym przedsiębiorstwem, opartym na cyfryzacji i technologiach informatycznych. Celem drugorzędym jest przybliżenie tematu technologii informatycznych i zarządzania wiedzą przedsiębiorstwa w obszarze wspomagania działań produkcyjnych.

2. System informatyczny a system informacyjny

Celem zrozumienia technologii informatycznych i ich zastosowania, warto w pierwszej kolejności poznać różnicę między informacją, a systemem informatycznym. Oba pojęcia mają różne znaczenie funkcjonując osobno, razem jednak się przenikają, ponieważ nie jest możliwe zarządzanie informacją bez uwzględnienia jej w systemie informatycznym.

Już Albert Einstein dostrzegł, iż: „Informacja nie jest wiedzą. Wiedza jest doświadczeniem. Wszystko pozostałe – to informacja”.

Dla uporządkowania pojęć: system informacyjny, to wielopoziomowa struktura umożliwiająca użytkownikowi przetwarzanie informacji wejściowych w wyjściowe. Dla uzyskania założonych wyników, niezbędne informacje są zbierane, przetwarzane, przechowywane, analizowane i przesyłane dla konkretnych odbiorców. System informatyczny jest natomiast wydzieloną, skomputeryzowaną, częścią systemu informacyjnego. Systemy informatyczne ułatwiają pracę grupową w przedsiębiorstwach międzynarodowych, których oddziały zlokalizowane są w wielu krajach świata. Centrala korporacji stosując jednolite systemy informatyczne w swoich konsorcjach usprawnia procesy decyzyjne, które często są pierwszym i najważniejszym czynnikiem spójnie zarządzanej produkcji [14]. Cyfryzacja (czy komputeryzacja) systemów informacyjnych jest koniecznością ku poprawie sprawności działania systemów zarządzania w przedsiębiorstwie [15÷17]. Współczesne komputery można łatwo zmodernizować, a sieci komputerowe unowocześnić poprzez dołączenie kolejnych terminali, stacji roboczych i serwerów oraz zwiększanie szerokości pasma transmisyjnego, czy wymianę oprogramowania systemowego

i narzędziowego [26]. Na rys. 1 przedstawiono etapy rozwoju systemów informatycznych zarządzania przedsiębiorstwem.



Rysunek 1. Etapy rozwoju systemów informatycznych zarządzania przedsiębiorstwem
[Opracowane na podstawie [46]]

Środowiska realizacji procesów, to:

- CIB – *Computer Integrated Business* – komputerowo zintegrowane przedsiębiorstwa,
- CIE – *Computer Integrated Environment* – komputerowo zintegrowane środowisko,
- CIM – *Computer Integrated Manufacturing* – komputerowo zintegrowane wytwarzanie,

Systemy informatyczne w chronologii od najstarszego do najnowocześniejszego:

- IC – *Traditional Methods OF INVENTORY CONTROL* – tradycyjne metody sterowania zapasami,
- MRP I – *Material Requirement Planning* – planowanie potrzeb materiałowych,
- CL-MRP – *Closed Loop Control* – planowanie potrzeb materiałowych i zdolności produkcyjnej w zamkniętej pętli sterowania,
- MRP II – *Manufacturing Resource Planning* – planowanie zasobów rzeczowych do wytwarzania,
- MRP II+ – planowanie zasobów rzeczowych i finansowych do wytwarzania,
- ERP I i ERP II – planowanie zasobów przedsiębiorstwa,
- DEM – *Dynamic Enterprise Modeling* – dynamiczne modelowanie organizacji,
- SOW – systemy informatyczne do zarządzania organizacjami wirtualnymi.

3. Zarządzanie wiedzą przedsiębiorstwa

Zarządzanie wiedzą we współczesnych przedsiębiorstwach tożsame jest z korzystaniem ze wszystkich dostępnych form komunikacji pomiędzy światem wewnętrznym i zewnętrznym. Wiedza, w aspekcie przedsiębiorstwa, to zbiór faktów i reguł intuicyjnych, które pracownik potrafi nabyć w ciągu wielu lat praktyki zawodowej [18]. Zgodnie z literaturą przedmiotu zarządzanie wiedzą jest zintegrowanym zestawem działań, którego celem jest odpowiednie kształtowanie zasobów wiedzy, kompetencji i doświadczenia pracowników. To również proces identyfikowania, zdobywania i wykorzystania wiedzy dążący do osiągnięcia celu, jakim jest zapewnienie sobie przewagi konkurencyjnej [47].

Zarządzanie wiedzą przedsiębiorstwa polega głównie na pozyskiwaniu, składowaniu, rozpowszechnianiu i umiejętnym wykorzystaniu odpowiednio zebranych środków. Za środki przedsiębiorstwa należy uznać: działania organizacyjne, zasoby ludzkie, zasoby finansowe, rzeczowe i informacyjne. Istnieje kilka strategii zarządzania wiedzą. Najważniejsze z nich, to strategia: kodyfikacji i personalizacji, tworzenia, transferu i ochrony wiedzy oraz wpływania, rozszerzania, przywłaszczania i sondowania [19]. Do cech, które wyróżniają wiedzę spośród pozostałych zasobów przedsiębiorstwa zaliczyć należy:

- trudność pomiaru wiedzy,
- nieuchwytność wiedzy,
- niestabilność i ulotność wiedzy (wraz z utratą pracownika),
- nieużywalność wiedzy,
- szeroki zasięg wpływów wiedzy w organizacji (zgodnie z przekonaniem: wiedza-to władza),
- wieloaspektowa używalność wiedzy w tym samym czasie.

Zastosowanie informatyki w zarządzaniu, w wyniku rozwoju technologii informatycznych, ewoluje w kierunku określanym jako gospodarowanie (operowanie, zarządzanie) wiedzą. Większość zaawansowanych funkcjonalnie pakietów symulacyjnych wspomaga zarządzanie wiedzą przedsiębiorstwa. Systemy gospodarowania wiedzą powstały na bazie różnych typów systemów. Najczęściej były to aplikacje operowania dokumentami, WF (Work Flow), CRM (Customer Relationsh), CMS (Content Management System), BI (Business Intelligence) czy SCM (Supply Chain Management). Spośród znanych aplikacji warto wymienić:

- biuletyny elektroniczne (newsletter, słowniki, encyklopedie, biblioteki publikacji itp.),
- poczta elektroniczna,
- grupy dyskusyjne (chat, forum itp.),
- Work Flow – gromadzenie, udostępnianie i przepływ dokumentów,
- repozytorium przypadków,
- nauczanie na odległość (e-learning),

- systemy wspomagania decyzji,
- system sztucznej inteligencji.

4. Technologie informatyczne w produkcji

Obecnie większość przedsiębiorstw aspirujących do zyskania miana liderów korzysta z zaawansowanych narzędzi informatycznych, które pomagają im w umiejętnym wykorzystaniu swojego potencjału biznesowego oraz produkcyjnego, opartego na zasobach ludzkich, ich wiedzy i posiadanych kompetencjach.

W celu integracji danych i udostępniania ich treści właściwym uczestnikom zespołów projektowych, powszechne zastosowanie znajdują narzędzia klasy Business Intelligence [20]. W obszarze zarządzania przedsiębiorstwem za najczęściej stosowany system uznano ERP (ang. *Enterprise Resource Planning*). ERP, to efektywne planowanie pracami przedsiębiorstwa poprzez zarządzanie całością jego zasobów [21]. Rozwój systemów klasy ERP związany jest ze zmianą podejścia do zarządzania logistycznego. W początkowym etapie systemy zarządcze wspierały działania w zakresie przedsiębiorstwa. Wraz z rozwojem systemów komputerowych nastąpił wzrost integracji w łańcuchach logistycznych, a ich system informacyjny spowodował rozwój ERP o dodatkowe narzędzia, które umożliwiły przedsiębiorstwom równoczesną integrację i optymalizację prowadzonych działań w zakresie logistyki [25].

Warto wspomnieć również o często wdrażanym wraz z ERP systemie, czyli PLM (ang. *Product Lifecycle Management*) – system zarządzania cyklem życia produktu. Uwagę swoją skupia na aspektach związanych z produktem: od narodzin koncepcji, poprzez projekt i wytwarzanie, po obsługę posprzedażną, czy recycling [23].

Kolejnym, wartym uwagi narzędziem jest program komputerowy FlexSim, którego głównym zadaniem jest odwzorowanie realnego procesu za pomocą symulacji oraz optymalizacja zaawansowanych procesów, które zachodzą w przedsiębiorstwie. Najczęściej wykorzystywany jest podczas rozwiązywania problemów w obszarach produkcji, logistyki oraz usług [22]. IoT (ang. *Internet of Things*) pozwala na stworzenie cyfrowego bliźniaka fabryki, czyli odwzorowanie danych w świecie wirtualnym, w którym urządzenia porozumiewają się ze sobą, co generuje możliwość przeanalizowania obecnych danych i przewidzenia co może zdarzyć się w niedalekiej przyszłości. Blockchain i Big Data, to pojęcia silnie zakorzenione we współczesnych przedsiębiorstwach, których rozwój bez uwzględnienia strefy wirtualnej dokumentacji, czy symulacji procesów nie jest możliwy.

Symulacje komputerowe dają możliwość weryfikacji istniejących działań i planowania systemów oraz zapewniają komfort bezpiecznej weryfikacji zamierzonych zmian i ograniczenie ryzyka w podejmowaniu decyzji.

4.1. ERP (*Enterprise Resource Planning*)

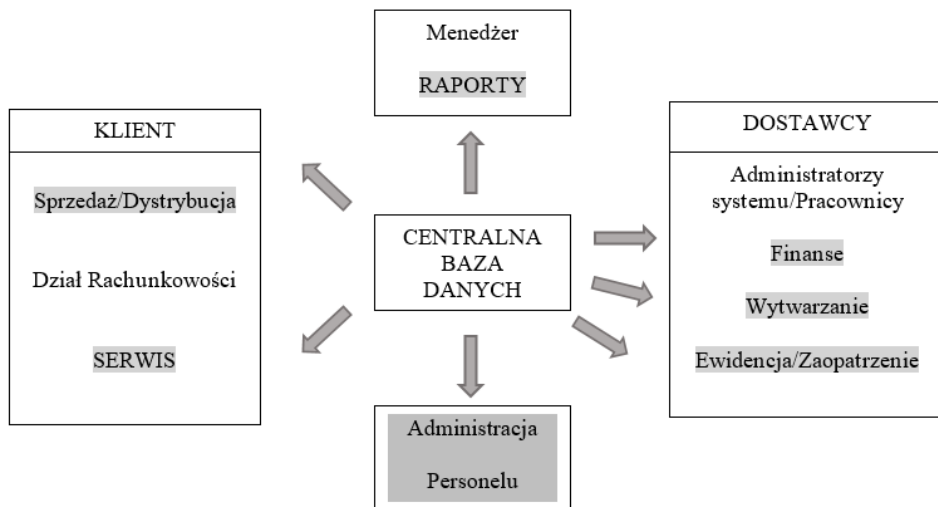
Enterprise Resource Planning, to narzędzie silnie pomocne w integracji procesów zachodzących w organizacji. Dzięki możliwości stworzenia spójnej i kompletnej bazy danych, na podstawie której odbywają się: magazynowanie, zarządzanie zapasami, śledzenie realizowanych dostaw, planowanie produkcji, zaopatrzenie, sprzedaż, zarządzanie relacjami z klientami, księgowość, finanse, zarządzanie zasobami ludzkimi (płace, kadry) [23]. Warto nadmienić, iż system ERP powstał na bazie ewolucji kilku wcześniejszych wersji zarządzania zasobami, od materiałowych po finansowe. Pierwszym z nich było MRP, czyli Planowanie Potrzeb Materiałowych (ang. *Material Requirements Planning*) zarządzający gospodarką materiałową przedsiębiorstwa. Kolejno, w wyniku rozbudowania MRP, MRP II, czyli Planowanie Zasobów Produkcyjnych (ang. *Manufacturing Resource Planning*) rozszerzający działanie o procedury finansowe, wreszcie powiązanie z EDI – Elektroniczną wymianą danych (ang. *Electronic Data Interchange*) i zintegrowaną dystrybucją. [24]. W ERP nowe dane wprowadzane są tylko raz do bazy danych systemu, co powoduje natychmiastowe uaktualnienie wszystkich powiązanych z nimi danych. Systemy klasy ERP pozwalają na dokładne planowanie i analizę procesów zachodzących jedynie w obrębie jednego przedsiębiorstwa, bez możliwości kontroli zdarzeń zewnętrznych, dotyczących np. klientów czy dostawców. Rozwiązaniem na powyższy fakt jest zastosowanie technologii internetowych, umożliwiających włączenie podmiotów zewnętrznych do łańcucha informacyjnego (np. Big Data – patrz 4.3, czy Blockchain – patrz 4.2) . Uproszczoną budowę systemu ERP przedstawiono na rys. 2.

4.2. Blockchain

Blockchain, to jedna z obiecujących innowacyjnych technologii, która umożliwia przejrzystą, bezpieczną i terminową wymianę oraz automatyzację danych poprzez inteligentne kontrakty. Technologia Blockchain, związana na początku jedynie z tematem kryptowaluty Bitcoin [39÷40], z upływem czasu zyskuje na popularności, głównie z uwagi na bezpieczeństwo produkcyjnych danych wrażliwych, którymi należy zarządzać w sposób rozważny. W funkcjonowaniu przedsiębiorstw mnożą się przykłady zastosowania urządzeń (smartfony, inteligentne pady) posiadających zdolność, przy podłączeniu do sieci, integrowania zasobów w ujednoczony system wewnętrzny. Technologia Blockchain integruje wykorzystywane w przedsiębiorstwach technologie komputerowe ze zdecentralizowaną strukturą i przetwarzaniem rozproszonym [41÷44], które przechowuje w postaci szyfrowanej i przesyła do wskazanego odbiorcy.

4.3. Big Data

Współcześnie o sukcesie organizacji i jej wysokiej pozycji wśród konkurencji decydują zasoby informacyjne [27÷30], głównie zdolność do przetwarzania i wykorzystywania danych w dużej skali stwarza możliwość efektywniejszego podejmowania decyzji [35÷36]. Samo wdrożenie zasobów informacyjnych jest już niewystarczające do osiągnięcia zamierzonych celów. Nieodłącznym elementem w dostępie do informacji jest umiejętność inteligentnego ich analizowania (np. optymalizacji łańcucha dostaw, optymalnego ustalania cen produktu, efektywniejszego doboru zasobów ludzkich, poprawy relacji z klientami itp.) oraz w przypadku błędów, wyeliminowanie ich i dążenie do doskonałości [31÷35]. Ogromna prędkość rozwoju danych, przez badaczy nazwana została Big Data (BD). W jej koncepcji dane pochodzą głównie z Internetu, rozproszonych baz danych, mediów społecznościowych oraz urządzeń mobilnych skoordynowanych z zasobami firmy [37÷38].



Rysunek 2. Budowa systemu ERP [Opracowanie własne na podstawie [45]]

4.4. FlexSim

FlexSim został opracowany przez FlexSim Software Products, Inc. Oprogramowanie pozwala na intuicyjne odwzorowanie oraz optymalizację zaawansowanych procesów zachodzących w firmie oraz umożliwia wsparcie w budowie, analizie i weryfikacji modeli symulacyjnych. Oprogramowanie symulacyjne jest w pełni konfigurowalne, graficznie wzbogacone o możliwość kooperacji z innym oprogramowaniem symulacyjnym i razem potrafią integrować modelowanie i wizualizację 3D i zakotwiczyć ją w trójwymiarowe animacje tworząc modele zbliżone do rzeczywistych [48]. Dodatkowo FlexSim posiada wbudowane mechanizmy, które pozwalają na import oraz eksport danych ze źródeł zewnętrznych. Symulacja procesów wspartych przez ww. oprogramowanie

polega na wirtualnym odwzorowaniu rzeczywistego systemu w celu jego dogłębnej analizy oraz wprowadzenia wymaganych usprawnień. Pozwala m.in. na badanie problemów związanych z: zasobami ludzkimi i ich obciążeniem, sprzętem, produktywnością, transportem i logistyką wewnętrzną. Oryginalność i przydatność w pełni skomputeryzowanego oprogramowania potwierdzają obszary, w których znalazł zastosowanie, a mianowicie: motoryzacja, logistyka, produkcja przemysłowa, transport, przemysł chemiczny, budownictwo, logistyka wydarzeń, handel, usługi, służba zdrowia.

5. Praktyczne wykorzystanie technologii informatycznych w branży produkcyjnej

Najczęściej używane systemy informatyczne służące do wspomagania zarządzania produkcją to:

- CAD – (*Computer Aided Design*) projektowanie wspomagane komputerowo,
- PLM (*Product Lifecycle Management*) – system ułatwiający zarządzanie cyklem życia produktów,
- MES (*Manufacturing Execution Systems*) – systemy analizują planowe i nieplanowe przestoje w produkcji, wizualizują w czasie rzeczywistym oraz śledzą czas i wydajność pracy maszyn i ludzi itd.,
- CAM (*Computer Aided Manufacturing*) – integruje fazę projektowania i wytwarzania,
- SCM (*Supply Chain Management*) – wspomagają proces zarządzania łańcuchem dostaw,
- CMMS (*Computerised Maintenance Management Systems*) – obejmuje systemy informatyczne wspierające utrzymanie ruchu w firmach produkcyjnych,
- ERP (*Enterprise Resource Planning*) – efektywne planowanie pracami przedsiębiorstwa poprzez zarządzanie całością jego zasobów,
- BI (*Buisness Intelligence*) - dostarczają analityki biznesowej kadrze zarządzającej,
- DMS (*Document Management System*) – ułatwia obieg dokumentów w firmie,
- WMS (*Warehouse Management Systems*) – wspomagają logistykę,
- CRM (*Customer Relationship Management*) – zarządzanie relacjami z klientami,
- SFC (*Shop Floor Control*) – umożliwia przekazywanie priorytetowych w relacji: planer – stanowiska robocze.

6. Podsumowanie

Zastosowanie technologii informatycznych do usprawniania i realizacji procesów zarządzania stało się, w przedsiębiorstwach aspirujących do miana potentatów rynkowych, codzienną praktyką. Rosnąca dynamika procesów zarządczych i ich rozpraszanie we współczesnej przestrzeni gospodarczej stwarza zapotrzebowanie na nowe i coraz doskonalsze systemy informatyczne zarządzania wzbogacone o zaawansowany sprzęt i profesjonalne pakiety oprogramowania.

Umiejętne zarządzanie wiedzą przedsiębiorstwa, w oparciu o zastosowanie dedykowanych programów wspomagających kierowanie zasobami, logistyką oraz dystrybucją, nadaje rangę nowoczesności. Poszerzanie wiedzy i ciągły rozwój w tematyce technologii informatycznych stanowi obecnie niemal obowiązek dla każdego przedsiębiorcy.

Tradycyjne kierowanie biznesem zostało zmienione dzięki postępowi technologicznemu. W branży przemysłowej nowe technologie są szczególnie pomocne. To dzięki wdrożonym systemom informatycznym istnieje możliwość precyzyjnego kontrolowania wielkości zapasów, ustalenia postępu prac realizacji projektów, wymianę informacji o ewentualnych usterkach, czy opóźnieniach w realizacji zleceń produkcyjnych. Powyższe czynniki są szczególnie ważne w kontekście terminowości i ewentualnej optymalizacji operacji produkcyjnych oraz zarządzania zasobami finansowymi, rzeczowymi i ludzkimi.

Literatura

1. Iwański, J. Gracel, Przemysł 4.0. Rewolucja już tu jest. Co o niej wiesz?, raport opracowany przez ASTOR, 2017.
2. J. Gajewski, W. Paprocki, J. Pieriegud (red.), Cyfryzacja gospodarki i społeczeństwa – szanse i wyzwania dla sektorów infrastrukturalnych, Instytut Badań nad Gospodarką Rynkową, Gdańska Akademia Bankowa, Gdańsk 2016.
3. Cyfrowa Polska. Szansa na technologiczny skok do globalnej pierwszej ligi gospodarczej, raport opracowany przez McKinsey & Company, Forbes Polska, 2016, <https://www.mckinsey.com/pl/our-insights/cyfrowa-polska>.
4. M. Tihinen, M. Iivari, H. Ailisto, M. Komi, J. Kääriäinen and I. Peltomaa, An exploratory method to clarify business potential in the context of industrial internet – a case study, [w:] Collaboration in a Hyperconnected World, Portugal 2016.
5. S. Vaidya, P. Ambad, S. Bhosle, Industry 4.0 – A Glimpse, “Procedia Manufacturing” 2018, vol. 20, s. 233-238.
6. J. M. Müller, O. Buliga, K. I. Voigt, Fortune favors the prepared: How SMEs approach business model innovations in Industry 4.0, “Technological Forecasting and Social Change” 2018, vol. 132, s. 2-17.
7. A. Kusiak, Smart manufacturing, “International Journal of Production Research” 2018, vol. 56, no. 1-2, s. 508-517.
8. D. J. Bowersox, D. J. Closs, R. W. Drayer, The digital transformation: Technology and beyond, “Supply Chain Management Review” 2005, no. 9(1), s. 22-29.
9. B. Worek, K. Stec, A. Strzebońska, P. Antosz, Rozwój kompetencji – uczenie się osób dorosłych i podmioty oferujące usługi rozwojowe, raport opracowany przez Polską Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości, 2018,

- https://www.parp.gov.pl/storage/publications/pdf/Rozwoj-kompetencji---uczenie--sie-osob-doroslych_200129.pdf.
10. A. Moeuf, R. Pellerin, S. Lamouri, S. Tamayo-Giraldo, R. Barbaray, The industrial management of SMEs in the era of Industry 4.0, "International Journal of Production Research" 2018, no.56(3).
 11. S. S. Kamble, A. Gunasekaran, S. Gawankar, Sustainable Industry 4.0 framework: A systematic literature review identifying the current trends and future perspectives, "Process Safety and Environmental Protection" 2018, no. 117.
 12. Skrzypek E., 2016, Paradygmaty zarządzania wiedzą w warunkach zmian otoczenia, Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, nr 419.
 13. M. Stadelman, W. Lux, 2001, Przegląd popularnych koncepcji zarządzania, Zarządzanie na Świecie, nr 1, s. 10-17.
 14. Jabnoun N., Sahraoui S., Enabling a TQM structure through information technology, Competitiveness Review, American Society for Competitiveness, 1-2, 2004, s. 72-84.
 15. Tadeusiewicz R., Wstęp do systemów informacyjnych, https://www.uci.agh.edu.pl/uczelnia/tad/Wprowadzenie_do_systemow_informacyjnych_-_materialy_do_wykladu, 2020-03-10.
 16. Kisielnicki J., Sroka H., Systemy informacyjne biznesu, Informatyka dla zarządzania, Wydawnictwo Placet, Warszawa, 2005, s. 18.
 17. Januszewski A., Funkcjonalność informatycznych systemów zarządzania, T.1, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2020.
 18. Liebowitz J. (Ed.) Knowledge Management Handbook,. Boca Raton: CRC Press, 1999.
 19. Mikula B, Pietruszka-Ortyl A, , Elementy strategicznego zarządzania wiedzą w przedsiębiorstwie, Przegląd Organizacji, Towarzystwo Naukowe Organizacji i Kierownictwa, NR 7-8 (762-763) 2003.
 20. Olszak C.M., Tworzenie i wykorzystywanie systemów Business Intelligence na potrzeby współczesnej organizacji, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Katowice 2007.
 21. Gospodarek T., Systemy ERP, Modelowanie, projektowanie, wdrażanie, Helion, Gliwice 2015.
 22. FlexSim, FlexSim, 2020. [Online]. Available: <https://flexsim.pl/flexsim/>.
 23. Dudziak A., Stoma M., Rydzak L., Narzędzia Klasy ERP w strategii zarządzania systemem produkcyjnym, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, 2017.
 24. Majewski J., Informatyka dla logistyki, Biblioteka Logistyka, Wyd. II, Poznań, 2006.
 25. Kot S., Nowe kierunki rozwoju logistyki, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2008.
 26. Pietras P., Szmit M.: Zarządzanie Projektami Wybrane Metody i Techniki, wyd. s.c. P. Sycan, M. Szymczak, Łódź 2003.
 27. Chen H., Chiang R.H.L., Storey V.C. (2012), Business Intelligence and Analytics: from Big Data to Big Impact, „MIS Quarterly”, Vol. 36, No. 4, pp. 1–24. Nonaka, Takeuchi, 1995.
 28. Drucker P., Innovation and Entrepreneurship, Routledge, New York 2014.
 29. Olszak, Olszak C.M., Toward Better Understanding and Use of Business Intelligence in Organizations, „Information Systems Management”, Vol. 33, No. 2, 2016.
 30. Teece D.J., Business Models, Business Strategy and Innovation, „Long Range Planning”, No. 43, 2010.
 31. Davenport T.H., Harris J.G., Competing on Analytics. The New Science on Winning, Boston Massachusetts, MA: Harvard Business School Press, 2007.

32. Erickson G., Rothberg H., Competitors, Intelligence, and Big Data, [in:] J. Liebowitz (ed.), *Big Data and Business Analytics*, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton. 2013.
33. Ishikawa A., Nakagawa J. 2013, *An Introduction to Knowledge Information Strategy. From Business Intelligence to Knowledge Sciences*, World Scientific, London, 2013.
34. Schick A., Frolick M., Ariyachandra T., *Competing with BI and Analytics at Monster Worldwide*, Proceedings of the 44th Hawaii International Conference on System Sciences, Hawaii, 2011.
35. Hagen C., Khan K., Ciobo M., Miller J., Wall D., Evans H., Yadav A., *Big Data and the Creative Destruction of Today's Business Models*, ATKerney, retrieved from: <https://www.atkearney.de/documents/>, 2013.
36. Rising C.J., Kristensen M., Tjerrild-Hansen S., *Is Big Data too Big for SMEs? Leading Trends in Information Technology*, Stanford University, Stanford (2014).
37. Goes P.B. *Big Data and IS Research*, „MIS Quarterly”, Vol. 38, No. 3, 2014.
38. Wang Y., Kung L., Wang W.Y.C., Cegielski C.C., *An Integrated Big Data Analytics-enabled Transformation Model: Application to Health Care*, „Information and Management”, 2018.
39. S. Ammous. 'Blockchain Technology: What Is It Good For?' Center on Capitalism and Society at Columbia University Working Paper #91, 2016.
40. S. Nakamoto. *Bitcoin: A peer-to-peer electronic cash system*. Retrieved from <https://bitcoin.org/bitcoin.pdf> on 7 March 2017
41. N. Zhang, Y. Wang, C. Kang, J. Cheng, D.W. He, *Blockchain technique in the energy internet: preliminary research framework and typical applications*, Proceedings of the CSEE 36 (15), 2016.
42. D. Kraft, *Difficulty control for blockchain-based consensus systems*, Peer-to-Peer Network Appl. 9 (2), 2016.
43. Y. Sasaki, L. Wang, K. Aoki, *Preimage Attacks on 41-Step SHA-256 and 46-Step SHA-512*, IACR Cryptol. ePrint Arch. 479, 2009.
44. [39] W. Hu, H.H. Li, Y.W. Hu, W.H. Yao, *A blockchain-based spot market transaction model for energy power supply and demand network*, European J. Electrical Eng. 21 (1), 2019.
45. W.M. Grudzewski, I.K. Hejduk, *Metody Projektowania systemów zarządzania*, Difin, Warszawa, 2004.
46. Klonowski Z.J., *System informacyjny zarządzania przedsiębiorstwem*, [w:] *Przedsiębiorstwo*, red. M. Hopej i L. Martan, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1999.
47. Rojek-Mikołajczak I.; *Techniki i narzędzia informatyczne zarządzania wiedzą, materiały konferencyjne; Budowanie przewagi konkurencyjnej - strategie i technologie zarządzania wiedzą*, Warszawa 2004.
48. Beaverstock M., Greenwood A.G., Lavery E., Nordgren B., *Applied Simulation: Modeling and Analysis Using FlexSim*. FlexSim Software Products, Inc. 2012.

Zastosowanie technologii informatycznych w zarządzaniu wiedzą przedsiębiorstwa

Słowa kluczowe: zarządzanie wiedzą, cyfryzacja produkcji, narzędzia informatyczne

Streszczenie: W referacie przedstawiono analizę dotyczącą zastosowania technologii informatycznych w zarządzaniu wiedzą przedsiębiorstwa oraz zaproponowano zmodyfikowany sposób wykorzystania wybranych narzędzi zarządzania w środowisku produkcyjnym. Analizie poddano technologie stosowane w nowoczesnych zakładach przemysłowych. W kolejnych krokach zaproponowano model wymiany danych między jednostkami zaangażowanymi w cykl produkcyjny. Ponadto przedstawiono zakres i obszary aplikacji wybranych rozwiązań informatycznych oraz zbadano kontekst zarządzania wiedzą przedsiębiorstwa w odniesieniu do właściwego wykorzystania zasobów produkcji. Analizę oraz przedstawione w referacie informacje oparto na zdobytej wiedzy literaturowej oraz praktycznej.

The use of information technology in the management of enterprise knowledge

Keywords: knowledge management, digitization of production, IT tools

Abstract: The paper presents an analysis of the use of information technologies in managing the knowledge of an enterprise and proposes a modified way of using selected management tools in the production environment. Technologies used in modern industrial plants were analysed. In the next steps, a model for the exchange of production data between units involved in the production cycle was proposed. In addition, the scope is shown and application areas of selected IT solutions, and the context of enterprise knowledge management in relation to the proper use of production resources was examined. The analysis and information presented in the paper were based on the acquired literary and practical knowledge.

Natalia Barteczko¹

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne: właściwości, zastosowania i perspektywy

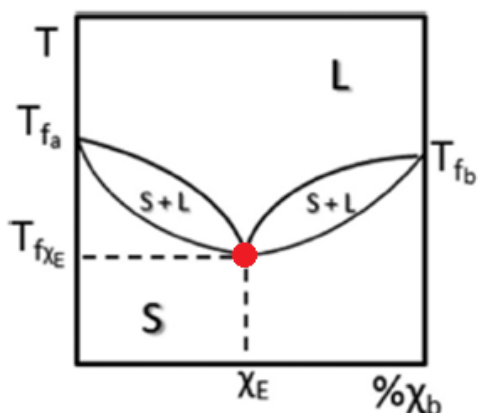
1. Wstęp

Ważnym aspektem zielonej chemii jest stosowanie przyjaznych dla środowiska rozpuszczalników w katalizie i syntezie. Konwencjonalne rozpuszczalniki organiczne stanowią zagrożenie dla środowiska ze względu na swoją lotność, wysoką palność, toksyczność i właściwości rakotwórcze. W ciągu ostatnich dwóch dekad ciecze jonowe (ILs) zyskały dużą uwagę w świecie nauki, a liczba pojawiających artykułów w literaturze wciąż wzrasta.

Ciecze jonowe to sole o temperaturze topnienia niższej niż 100°C, najczęściej ciekłe w temperaturze pokojowej. Ich ogromny potencjał wynika ze szczególnych właściwości fizykochemicznych takich jak lepkość, gęstość, hydrofilowość i rozpuszczalność, które można regulować przez połączenie różnych kationów i anionów [1,2]. ILs znajdują zastosowanie w wielu obszarach chemii. Mogą być stosowane m.in. jako rozpuszczalniki w procesach biokatalitycznych [3], do ekstrakcji [4,5], a także do zastosowań elektrochemicznych [6]. Ostatnio odkryto, że ILs mają zdolność rozpuszczania i zwiększania przetwarzalności odnawialnych biopolimerów naturalnych, które znajdują zastosowanie w obszarach biomedycznych [7]. Niemniej jednak, „ekologiczność” cieczy jonowych jest często kwestionowana, głównie ze względu na ich słabą biodegradowalność, biokompatybilność i zrównoważony rozwój.

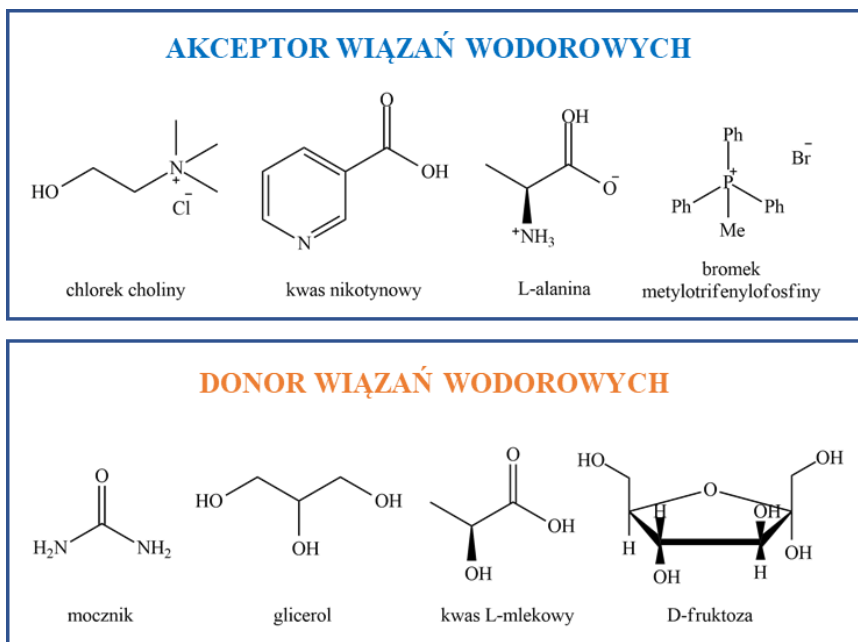
Alternatywą dla cieczy jonowych są rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES), które mogą mieć również charakter jonowy. DES definiuje się jako mieszaninę dwóch lub więcej składników, które w określonej kompozycji mają temperaturę topnienia niższą niż temperatura topnienia każdego pojedynczego składnika. Są cieczami w temperaturze niższej niż 100°C, a większość z nich jest ciekła w temperaturze pokojowej [8-9]. Wykres fazowy ciała stałe – ciecz mieszaniny dwóch ciał stałych w zależności od składu mieszaniny przedstawiono na rysunku 1.

¹ Natalia.Barteczko@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://chrobokgroup.com/>



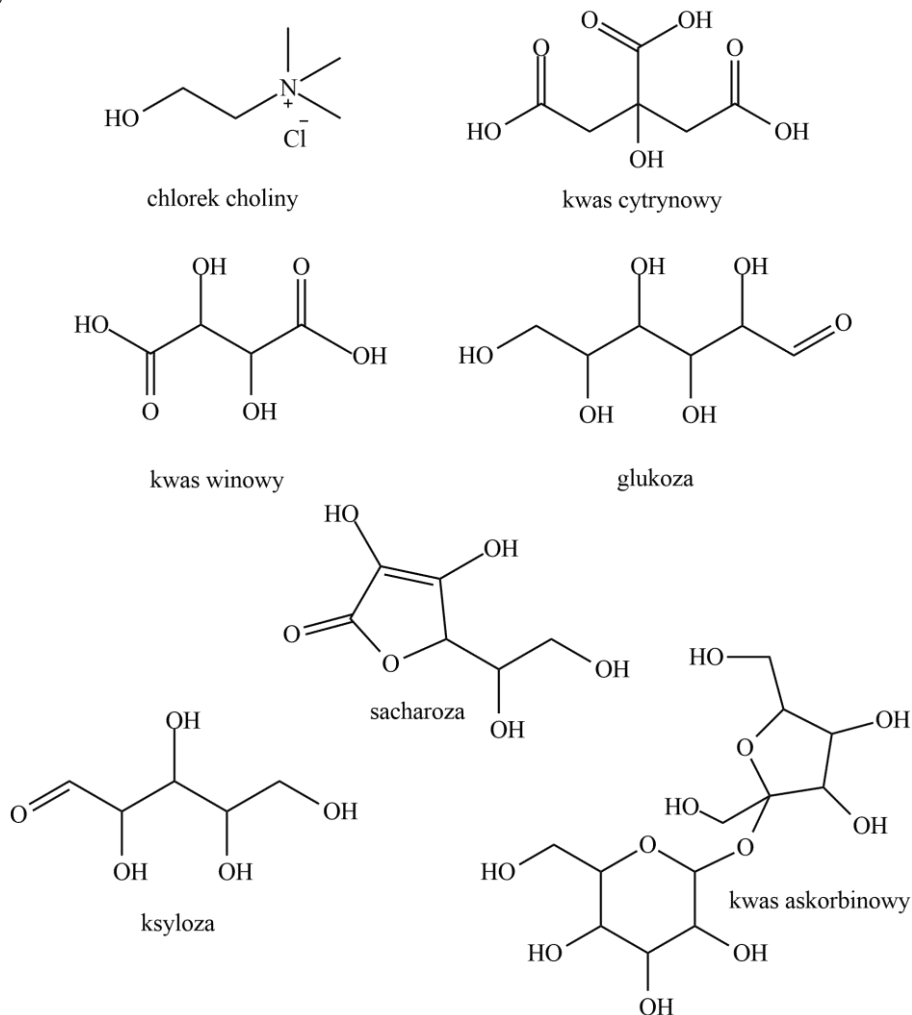
Rysunek 1. Wykres fazowy temperatur topnienia różnych mieszanin, gdzie S – oznacza ciało stałe, L – ciecz, a ● – punkt eutektyczny [Opracowanie własne na podstawie [10]]

Najbardziej znane DES oparte są na chlorku choliny (ChCl), kwasach karboksylowych i innych donorach wiązań wodorowych, np. moczniku, kwasie cytrynowym, kwasie bursztynowym i glicerolu. DES mają podobne właściwości do ILs, ale są tańsze w produkcji (niższy koszt surowców), mniej toksyczne i ulegają biodegradacji [11]. Przykłady akceptorów i donorów wiązań wodorowych używanych do syntezy DES przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Przykłady struktur akceptorów i donorów wiązań wodorowych stosowanych do syntezy DES [Opracowanie własne na podstawie [12]]

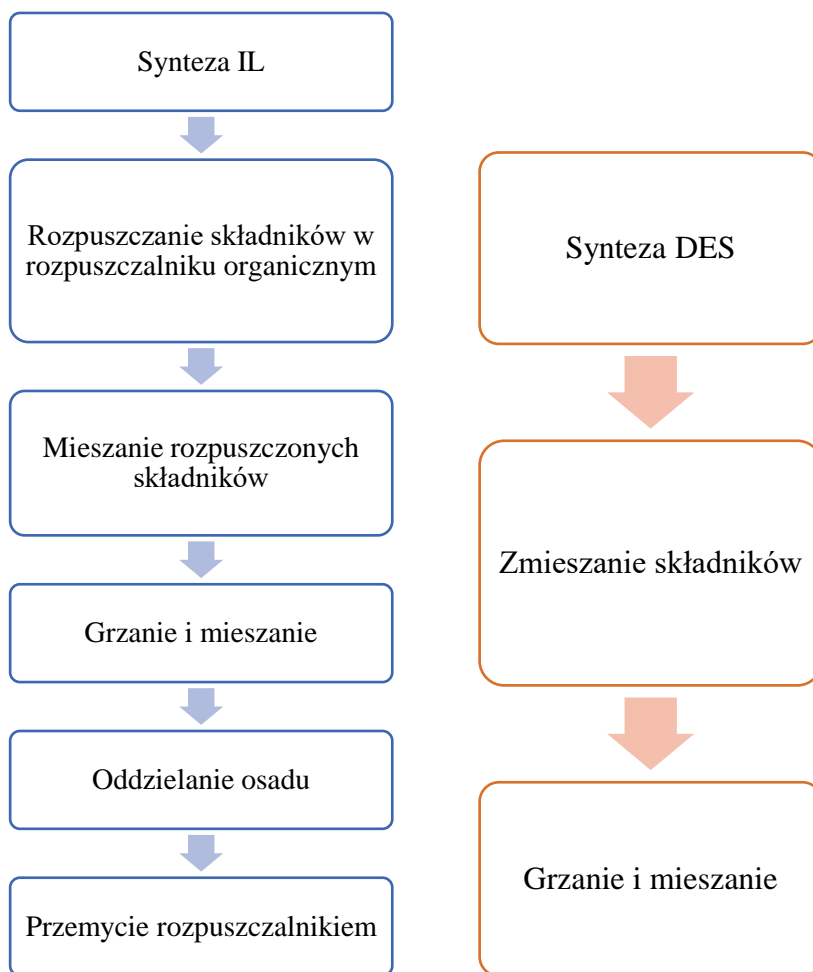
Wśród ILs i DES wyróżniamy jeszcze jedną grupę związków, którą są naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (NADES). Dai i jego zespół jako pierwsi opisali przykłady stabilnych NADES opartych na naturalnych związkach, zwłaszcza pierwotnych metabolitach, takich jak kwasy organiczne, aminokwasy i cukry [13,14]. Przykłady związków, na bazie których można syntezować naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne zostały zaprezentowane na rysunku 3.



Rysunek 3. Struktury chemiczne związków, które mogą być wykorzystane do syntezy NADES [Opracowanie własne na podstawie [10]]

DES lub NADES otrzymuje się przez kompleksowanie akceptora i donora wiązań wodorowych. Zachodząca delokalizacja ładunku jest odpowiedzialna za spadek temperatury topnienia mieszaniny, w stosunku do temperatury topnienia poszczególnych surowców (rysunek 1) [11]. Główną przewagą DES nad ILs jest

ich łatwa synteza. DES można otrzymać ze stałej mieszaniny dwóch składników podgrzewanych do wcześniej określonej temperatury [15]. Główne sposoby syntezy cieczy jonowych i mieszanin głęboko eutektycznych przedstawiono na rysunku 4. Związki na bazie których tworzy się DES, ich stosunek i czystość (np. zawartość wody), nie wpływają tylko na temperaturę topnienia, ale także na właściwości fizyczne takie jak lepkość i przewodność, a tym samym umożliwiają dostosowanie DES do konkretnych aplikacji.

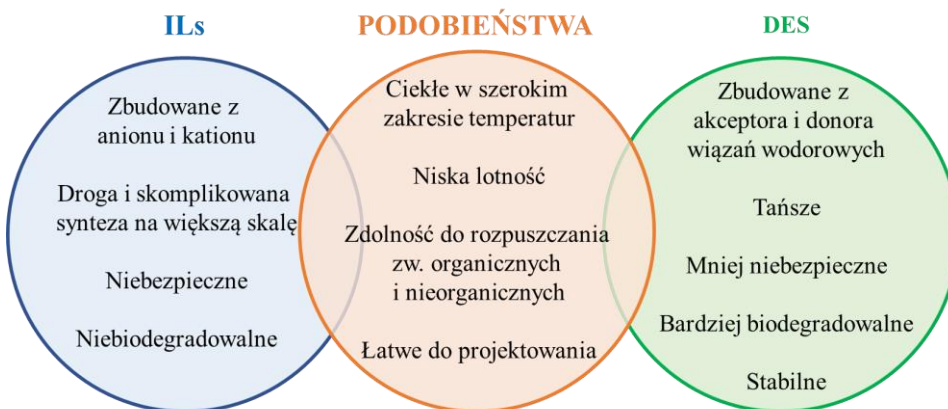


Rysunek 4. Porównanie głównych ścieżek syntezy ILs i DES
[Opracowanie własne na podstawie [16]]

2. Historia oraz pierwsze zastosowania DES

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne były rzadko opisywane w literaturze aż do początku XXI wieku. W latach 90-tych pojawiło się kilka publikacji o konkretnych zastosowaniach DES, natomiast nazwa „rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES)” została po raz pierwszy użyta dopiero w 2001 roku przez Abbott'a i jego zespół. Od tego czasu zbadano podstawowe właściwości i zastosowania tych systemów [10].

Gill wraz z zespołem w 1994 roku opisali mieszaniny eutektyczne jako substraty do reakcji enzymatycznych [17,18]. Ta pionierska praca wykazała, że enzymy są w stanie zachować swoją aktywność po rozpuszczeniu w mieszaninach eutektycznych, zapewniając lepsze środowisko reakcji niż konwencjonalne rozpuszczalniki organiczne. Cztery lata później Erbedinger opublikował pracę o wykorzystaniu heterogenicznych mieszanin eutektycznych do syntezy enzymatycznej, które są w 80 %mas odnawialne. Te odkrycia miały duży wpływ na tworzenie nowatorskich systemów i rozwiązań przemysłowych [19]. Krokiem dalej w stosunku do reakcji enzymatycznych prowadzonych w DES były badania przedstawione przez Gutierrez'a w 2010 roku. Jego praca dotyczyła możliwości utrzymywania żywotności całych organizmów, takich jak bakterie w rozpuszczalnikach niewodnych [20]. Kolejną dużą pracą na temat procesów katalizy enzymatycznej i biokatalizy całych komórek była praca przeglądowa Clouthier'a [8], której celem była poprawa immobilizacji biokatalizatorów, ich stabilizacja i recykling w celu obniżenia kosztów procesu. W tym odniesieniu DES są uważane jako bardziej przyjazna dla środowiska niż ciecze jonowe, które znalazły liczne zastosowania w biokatalizie [21-25]. Porównanie właściwości cieczy jonowych i rozpuszczalników głęboko eutektycznych przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Podobieństwa i różnice ILs i DES
[Opracowanie własne na podstawie [16]]

W 1995 roku Nature opublikowało pracę, która ujawniła możliwość wykorzystania rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako alternatywy dla

krystalizacji emulsji, zapewniając bardziej opłacalną strategię rozdzielania i oczyszczania mieszanin molekularnych [26].

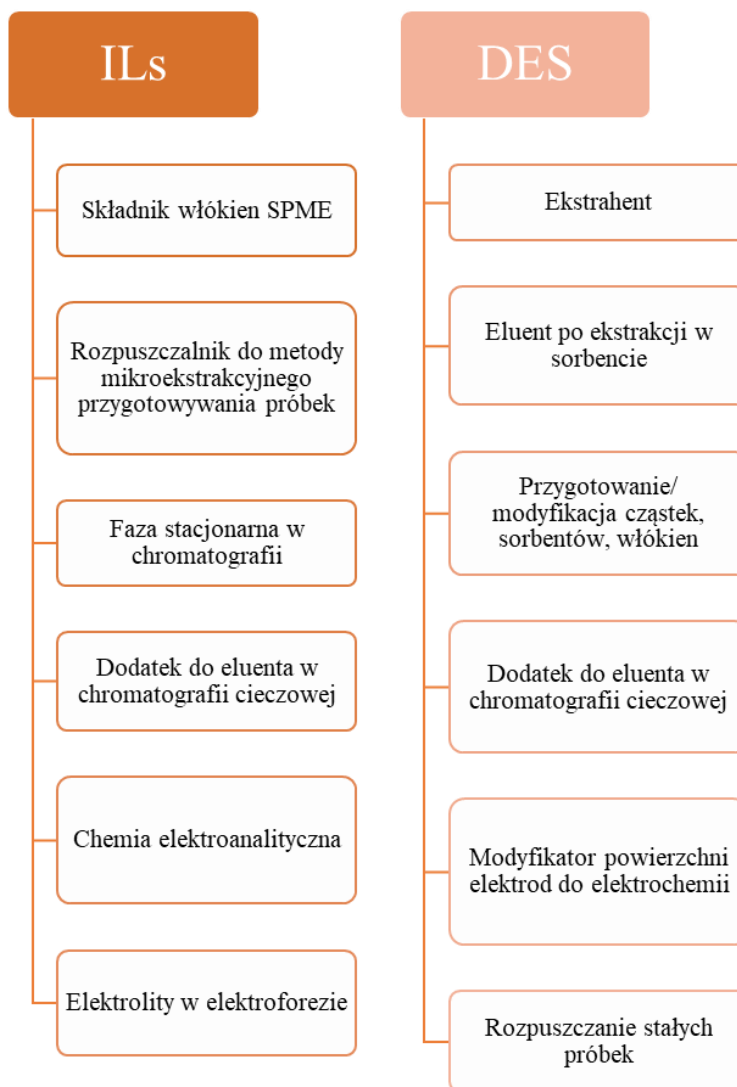
W 1998 roku Stott i inni po raz pierwszy zademonstrowali możliwość opracowania urządzeń do podawania leków [27]. W swojej pracy opisali zastosowanie mieszaniny substancji czynnych i różnych terpenów w farmacji jako środków intensyfikujących wchłanianie substancji aktywnych przez skórę. Możliwość sprzężenia związku aktywnego z drugim składnikiem i przygotowanie bioaktywnego systemu eutektycznego otworzyło szerokie spektrum zastosowań, szczególnie farmaceutycznych i biomedycznych.

Pierwsza wzmianka o tym, że DES mogą być stosowane jako wszechstronna alternatywa dla cieczy jonowych, pojawiła się w 2004 roku [28]. Od tego roku literatura wzbogaciła się o znaczną ilość artykułów na temat DES, szczególnie na temat właściwości fizykochemicznych i termodynamicznych tych układów. Znajomość podstawowych właściwości stanowiło podstawę do rozwinięcia szerokich zastosowań rozpuszczalników głęboko eutektycznych.

Parnham i jego zespół opisali możliwość zastosowania cieczy jonowych i/lub rozpuszczalników głęboko eutektycznych po syntezie jonotermicznej [29]. Reakcje te charakteryzują się tym, że substancje organiczne mogą działać jednocześnie jako rozpuszczalnik i matryca. Zaletą DES jest to, że w miarę postępu reakcji jeden ze składników tworzących DES ulega rozkładowi, zapewniając matrycę organiczną potrzebną do reakcji. Otrzymywanie zeolitów z fosforanu glinu, cyrkonu lub cynku po tej reakcji zostało już opisane w literaturze [30-32].

Cykliczne pomiary woltamperometrii i chronoamperometrii wykonane i opisane w 2007 roku dla DES na bazie chlorku choliney sprawiły, że spektrum aplikacyjne tej klasy rozpuszczalników poszerzyło się o kolejną dziedzinę chemii – elektrochemię [33]. Szczególnym przykładem jest zastosowanie ILs i DES do elektroosadzania metali. Wykorzystywane są takie ich cechy jak: dobra rozpuszczalność soli metali oraz dobre przewodnictwo [34].

DES cieszą się coraz większym zainteresowaniem naukowym, a uwaga naukowców została ukierunkowana na zrozumienie cech charakterystycznych dla tych mieszanin, które czynią je niezwykle wyjątkowymi. Główne dziedziny naukowe, w których prowadzone były badania to: chemia fizyczna i analityczna, materiałoznawstwo i elektrochemia. Brak dostatecznej wiedzy o mieszaninach głęboko eutektycznych sprawia, że w dalszym ciągu pozostaje wiele obszarów badawczych, które nie zostały jeszcze rozwikłane, a mogą stać się potencjalnym zastosowaniem DES. Przykłady zastosowania ILs i DES przedstawiono na rysunku 5 [10].



Rysunek 5. Zastosowanie ILs i DES w chemii analitycznej
[Opracowanie własne na podstawie [16]]

3. Przyszłość rozpuszczalników głęboko eutektycznych

Przyszłe prace nad rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi i naturalnymi rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi prawdopodobnie będą polegały na scharakteryzowaniu podstawowych właściwości tych rozpuszczalników, zrozumieniu zachowania fazowego składników oraz interakcji ustalonych między parami tworzącymi mieszaninę eutektyczną. Przewiduje się, że większość prac będzie publikowanych w dziedzinie fizykochemii i termodynamiki układów, podobnie jak w przypadku cieczy jonowych na początku lat 90-tych [10].

3.1. Biodegradowalność i toksyczność

Jedną z głównych zalet DES w porównaniu z ILs jest fakt, że rozpuszczalniki te mogą być syntezowane ze związków pochodzenia naturalnego. Fakt ten wskazuje, że toksyczność tych systemów powinna być znacznie niższa niż ILs. W pracy pod przewodnictwem Hayyan'a oceniono cytotoksyczność i toksyczność trzech DES opartych na fosfonianach przy użyciu kreketek solankowych i dwóch szczepów bakterii [35,36]. Badanie cytotoksyczności DES w stosunku do kreketek solankowych wskazuje na to, że toksyczność zależy od składu, lepkości i stężenia DES. Ponadto autorzy pracy stwierdzają, że w porównaniu z wodnymi roztworami pojedynczych cząsteczek tworzących DES, mieszanina dwóch składników w składzie eutektycznym wykazuje większe działanie toksyczne. Toksyczność opisywanych DES w stosunku do bakterii może wskazywać, że substancje te mogą być stosowane jako środki przeciwbakteryjne. Wyjaśniono to rozerwaniem ścian komórkowych bakterii z powodu obecności zdelokalizowanych ładunków w tego typu cieczach.

Więcej informacji na temat toksyczności przedstawiono w badaniach opracowanych przez Hou i jego zespół [37]. Badania te dostarczają danych na temat toksyczności DES na bazie aminokwasów cholinowych wobec acetylocholinesterazy (AChE), niezbędnego enzymu obecnego w układzie nerwowym prawie wszystkich organizmów wyższych. Hamujący wpływ badanych DES był o 1 rząd wielkości niższy w porównaniu z cieczą jonową na bazie imidazolu [Bmim][BF₄]. Wynik może się różnić w zależności od składowego aminokwasu DES. Dodatkowo autorzy zbadali aktywność przeciwdrobnoustrojową i przeciwbakteryjną różnych przygotowanych DES.

W kolejnej pracy sprawdzono cytotoksyczność jedenastu różnych NADES i dwóch różnych ILs. Wyniki żywotności komórek przedstawiono w tabeli 1. Uzyskane wyniki sugerują, że obecność kwasu winowego ma szkodliwy wpływ na aktywność metaboliczną komórek. Analiza uzyskanych wyników nie wskazuje jednak na wyraźny trend dotyczący efektu cytotoksycznego i składników NADES [10].

Tabela 1. Lista NADES przebadanych pod kątem cytotoksyczności

NADES			
Nr	Składnik 1	Składnik 2	Stosunek molowy
1	Chlorek choliny	D(+) glukoza	1:1
2	Chlorek choliny	Kwas cytrynowy	1:1
3	Chlorek choliny	Kwas cytrynowy	2:1
4	Chlorek choliny	Sacharoza	4:1
5	Chlorek choliny	Sacharoza	1:1

Tabela 1 cd. Lista NADES przebadanych pod kątem cytotoksyczności

6	Chlorek choliny	L(+) kwas winowy	2:1
7	Chlorek choliny	D-ksyloza	2:1
8	Chlorek choliny	D-ksyloza	3:1
9	Kwas cytrynowy	Sacharoza	1:1
10	Kwas cytrynowy	D(+) glukoza	1:1
11	D(+) glukoza	L(+) kwas winowy	1:1
12	Octan 1-butylo-2-metyloimidazolu		
13	Chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolu		

[Opracowanie własne na podstawie [10]]

Praca pod przewodnictwem Frade'a przedstawia podobne testy cytotoksyczności dla różnych magnetycznych cieczy jonowych. Autorzy pracy wnioskują, że żywotność komórek zależy od stężenia, ale ogólnie przygotowane rozpuszczalniki na bazie choliny są nietoksyczne [38].

Biodegradacja i wpływ na środowisko nowych rozpuszczalników ma kluczowe znaczenie przy ich projektowaniu. Na podstawie właściwości poszczególnych składników tworzących DES przewiduje się, że one są bardziej biodegradowalne i wywierają znacznie mniejszy wpływ na środowisko niż konwencjonalne ciecze jonowe [10]. Potwierdzają to badania przeprowadzone przez Hou i jego zespół na temat biodegradacji, a w szczególności degradacji beztlenowej [37]. Zbadali oni zdolność różnych mikroorganizmów do degradacji DES. Po 21 dniach większość badanych związków uległa degradacji w 80%.

3.2. Biokataliza

Chociaż DES może składać się ze znanych środków denaturujących, takich jak kwas cytrynowy i mocznik to wiele lipaz jest aktywnych w DES. Na przykład *Candida Antartica B* (CALB) wykazuje wysoką aktywność i stabilność w DES opartych na chlorku choliny [22]. Gorke i jego współpracownicy donoszą o zastosowaniu tego typu hydrolaz w transestryfikacji walerianianu etylu za pomocą 1-butanolu. Stosując DES, takie jak: chlorek choliny-mocznik, jako współrozpuszczalnik, CALB wykazał 20-35-krotne zwiększenie stabilności enzymatycznej w porównaniu z wodnym roztworem wyizolowanych gatunków [39].

Lindberg i jego zespół opisali zastosowanie rozpuszczalników głęboko eutektycznych na bazie chlorku choliny jako współrozpuszczalników w chiralnej hydrolizie tlenku (1,2)-trans-2-metylostyrenu przy użyciu hydrolaz epoksydowych [24]. Lipazy są szeroko stosowane w przemyśle farmaceutycznym głównie ze względu na ich wysoką enancjo-, regio- i chemoselektywność.

Niemniej jednak, dalsze przetwarzanie w celu uzyskania czystego składnika wciąż stwarza pewne problemy.

Połączenie ILs i płynów nadkrytycznych, takich jak dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym ($scCO_2$) zaproponowano jako realne rozwiązanie w pracy Reetz'a. W układzie separacji dwufazowej reakcja zachodziłaby w fazie IL, podczas gdy produkt byłby ekstrahowany do górnej fazy nadkrytycznej. ILs są praktycznie nierozpuszczalne w $scCO_2$, w związku z czym rozpuszczalnik nie przechodzi do fazy nadkrytycznej. Ponadto obecność IL zwiększa selektywność $scCO_2$ do składnika będącego przedmiotem zainteresowania [40–42]. Wadą tej strategii jest wysoki koszt i nie biodegradowalność ILs. Dlatego świetną alternatywą dla tego rozwiązania mogłyby być naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne. Jak wspomniano wcześniej NADES są tanimi i naturalnymi rozpuszczalnikami, które mają podobne właściwości do ILs. $scCO_2$ powinien bardzo dobrze rozpuszczać się w NADES, a ze względu na ich niską prężność par, NADES będą prawie nierozpuszczalne w $scCO_2$ [43]. To otwiera nowe możliwości na tani i przyjazny dla środowiska proces biokatalityczny w układach dwufazowych.

5-Hydroksymetylofurfural (5-HMF) to cenny budulec, który pochodzi z biomasy. Ester wytwarzany przez biokatalityczną estryfikację 5-HMF stosuje się głównie jako surfaktanty, fungicydy, monomery itp. Krystof i inni badali katalizowaną lipazą transestryfikację HMF, w której DES stosuje się jako rozpuszczalniki do oczyszczania estru 5-HMF podczas ekstrakcji [25].

NADES na bazie glicerolu mogą być realną alternatywą dla biokatalitycznej produkcji biodiesla. W pracy Zhao opublikowanej w 2013 przedstawiono zastosowanie DES na bazie chlorku choliny w enzymatycznej produkcji biodiesla. Autorzy pracy wykazują, że w reakcjach prowadzonych w chlorku choliny-glicerolu, CALB jest w stanie utrzymać wysoką aktywność biokatalityczną, a także rozpuszczalniki te mogą być stosowane w transestryfikacji enzymatycznej triglicerydów z etanolem, co skutkuje wysoką wydajnością reakcji [21].

Przewiduje się, że DES i/lub NADES z ich niskim kosztem syntezy, biodegradowalnością i biokompatybilnością będą szeroko stosowane jako rozpuszczalniki do reakcji biokatalitycznych, zwłaszcza w przemyśle farmaceutycznym, nutraceutycznym i kosmetycznym, gdzie biokompatybilność produktu jest poważnym problemem [10].

3.3. Ekstrakcja

Skuteczność środka ekstrakcyjnego zależy od jego właściwości rozpuszczających. DES mają zdolność oddawania i przyjmowania protonów i elektronów, co nadaje im zdolność tworzenia wiązań wodorowych, zwiększając tym samym ich zdolność rozpuszczania [44]. W rzeczywistości DES zostały opisane jako środki do ekstrakcji z mieszanin chemicznych lub do ekstrakcji/rozpuszczania węglowodanów [45].

Dai i jego współpracownicy [46] badali ekstrakcję związków fenolowych z krokosza barwierskiego, przy użyciu różnych NADES: kwas mlekowy-

glukoza; glukoza-chlorek choliny oraz fruktoza-glukoza-sacharoza. W ramach pracy stwierdzono, że NADES mają wysoką zdolność do ekstrakcji związków fenolowych, co jest związane z oddziaływaniami wiązań wodorowych, które są ustalane między związkami fenolowymi, a cząsteczkami NADES. Właściwości fizyczne NADES takie jak polarność i lepkość również mają duży wpływ na ekstrakcję. Autorzy publikacji twierdzą, że optymalizując wszystkie parametry (lepkość, polarność i temperaturę) można osiągnąć wyższą wydajność ekstrakcji związków fenolowych przy użyciu NADES w porównaniu z konwencjonalnymi rozpuszczalnikami, takimi jak woda i etanol.

Według innych doniesień rozpuszczalność słabo rozpuszczalnych cząsteczek, takich jak kwas benzoowy, danazol, itrakonazol i AMG517, jest od 5 do 22 000 razy wyższa w DES, tj. ChCl-mocznik i ChCl-kwas malonowy, niż w wodzie [47]. Jest to dowód, że DES można zastosować jako środki do ekstrakcji cząsteczek bioaktywnych. Co więcej, DES są również w stanie lepiej rozpuszczać jonowe tlenki metali przejściowych z minerałów [28].

Ponieważ NADES są traktowane jako bardziej ekologiczne i bezpieczne alternatywy, to nie jest zaskakującym fakt, że zostały one również wykorzystane do ekstrakcji produktów naturalnych. NADES wykazują dobre właściwości, aby zastosować je jako alternatywny ekstrahent. Są ciekłe w temperaturze pokojowej, trwałe i bezpieczne, a ich lepkość można łatwo regulować. Ponieważ NADES mogą rozpuszczać zarówno polarne, jak i niepolarne metabolity [48] przewiduje się, że mogą służyć jako rozpuszczalnik do ekstrakcji wielu rodzajów związków naturalnych, w zależności od właściwości fizykochemiczne każdego NADES.

3.4. Absorpcja CO₂

Wysoka rozpuszczalność tlenku węgla(VI) w ILs spowodowała, że wielu naukowców zwróciło uwagę na ten typ rozpuszczalnika do absorpcji CO₂ [49,50]. Jednym z głównych problemów związanych z chemicznym wychwytywaniem CO₂ w wodnych aminach za pomocą tworzenia karbaminianu jest pochłanianie wody w strumieniu gazu. Utrata rozpuszczalnika może utrudnić zastosowanie procesu na dużą skalę. Ze względu na znikomą prężność par, ILs mogą być stosowane do wychwytywania CO₂. Niemniej jednak, wysoka cena ILs nadal stanowi poważną wadę w przemysłowym zastosowaniu tych rozpuszczalników. NADES może być postrzegany jako realna alternatywa. Podobnie jak ILs, mają wyjątkowo niską prężność pary [44,51], ale NADES są dużo tańsze w produkcji. Co więcej, w przeciwieństwie do większości ILs, NADES są biodegradowalne i biokompatybilne, co oznacza, że ich usuwanie jest proste i niedrogi. Według Centrum Analizy Informacji o Dwutlenku Węgla z Departamentu Energii Stanów Zjednoczonych w 2013 r. emisje CO₂ wynosiła 36 miliardów ton. Wychwytywanie, składowanie i konwersja CO₂ to główne tematy badawcze XXI wieku. NADES na bazie amin może być stosowany do wychwytywania CO₂, zapewniając tańszą alternatywę dla obecnie prowadzonych procesów [10].

3.5. Zastosowania biomedyczne

Ze względu na ich wszechstronność, nietoksyczność i biodegradowalność, DES znalazły już zastosowanie w farmacji i medycynie. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne mogą rozpuszczać leki modelowe, zwiększając ich zdolność przenikania i wchłaniania. Praca pod przewodnictwem Tuntarawongsa donosi o przygotowaniu roztworu DES o właściwościach terapeutycznych z mentolu, kamfory i rozpuszczonego ibuprofenu [52]. NADES rozpuszcza znacznie większe ilości ibuprofenu w porównaniu z wodą. Po dodaniu polimeru powstał polimerowy eutektyczny system dostarczania leku. W literaturze można znaleźć również wzmianki o zdolności DES na bazie ibuprofenu i terpenu do przezskórnego dostarczania leków [27].

Połączenie NADES z bioaktywnymi cząsteczkami, takimi jak ibuprofen, mentol lub kwas migdałowy, z biodegradowalnymi polimerami pochodzenia naturalnego i $scCO_2$ stanowi realną alternatywą dla produkcji systemów dostarczania leków, rusztowań do terapii kości i innych zastosowań biomedycznych. Domieszkowanie biopolimerów za pomocą NADES pozwala stworzyć strukturę do dostarczania środka terapeutycznego. Poddając domieszkowany biopolimer działaniu $scCO_2$, zachodzi proces spieniania, w którym zwiększa się porowatość polimeru, zwiększając w ten sposób pole powierzchni. Ponadto, stosując szablon, polimer może być ukształtowany w dowolny pożądaną kształt w tym procesie [10].

4. DES a „zielona” chemia

DES w pełni reprezentuje zasady „zielonej” chemii. Proces produkcji DES polega na zmieszaniu dwóch związków. W niektórych przypadkach konieczne jest zastosowanie podwyższonej temperatury lub solubilizacja związków w wodzie, natomiast woda może być odzyskiwana przez odparowanie i kondensację. Podkreśla to fakt, że podczas produkcji nie powstają żadne odpady oraz niepożądane produkty uboczne. Ponieważ DES są w rzeczywistości mieszaniną dwóch związków to wydajność procesu można uznać za 100%. Istnieje kilka wskaźników określających trwałość procesu, jednakże współczynnik E pozostaje jednym z najczęściej stosowanych. Współczynnik E jest określony przez całkowitą ilość wytworzonych odpadów podzieloną przez całkowitą ilość produktów. W przypadku NADES, można osiągnąć teoretyczny współczynnik E równy 0. Produkcja DES nie obejmuje żadnej reakcji chemicznej, dlatego ekonomia atomowa to również 100%.

Jeśli chodzi o wydajność węgla określoną przez ilość węgla w produkcie podzieloną przez ilość węgla w reagentach, można przyjąć wartość 100% w przypadku, gdy potrzebna jest tylko mieszanina dwóch składników. Niemniej jednak, jeśli konieczne jest podgrzanie lub rozpuszczenie składników początkowych, należy wykonać bardziej szczegółowe obliczenia do pośredniego wykorzystania węgla [8,10,12,14,16].

5. Podsumowanie

Niniejszy artykuł stanowił przegląd literaturowy na temat rozpuszczalników głęboko eutektycznych, w którym przedstawiono ich historię, zastosowania oraz perspektywy na przyszłość. Uniwersalność DES jest porównywalna z cieczami jonowymi, podczas gdy koszt ich syntezy oraz wpływ na środowisko dużo niższy. Wynika to z faktu, że DES są mieszaniną tylko dwóch związków, a wiele z nich tak jak NADES składa się z naturalnych metabolitów pierwotnych. Oczekuje się, że postępy w różnych dziedzinach badań, takich jak biokataliza, ekstrakcja, elektrochemia i zastosowania biomedyczne, wzrosną wraz z ujawnieniem większej wiedzy na temat struktury i właściwości mieszanin głęboko eutektycznych. Przewiduje się, że DES będą następną generacją rozpuszczalników i chociaż wiele badań jest jeszcze do przeprowadzenia, to ta nowa klasa związków z pewnością wniesie wielki wkład w bardziej zrównoważony rozwój przemysłu.

Literatura

1. Rogers R.D., Seddon K.R.: Ionic liquids – Solvents of the future? *Science*, 2003, 302, 792–793.
2. Seddon K.R.: Room-temperature ionic liquids: Neoteric solvents for clean catalysis. *Kinet. Catal.*, 1996, 37, 693–697.
3. Tavares A.P.M., Rodríguez O., Macedo E.A.: New Generations of Ionic Liquids Applied to Enzymatic Biocatalysis. In *Ionic Liquids – New Aspects for the Future*. Kadokawa, J., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2013, 537–556.
4. Zaijun L., Xiulan S., Junkang L.: Ionic Liquid as Novel Solvent for Extraction and Separation in Analytical Chemistry. In *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*; Kokorin, A., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011, 153–180.
5. Tang B., Bi W., Tian M., Row K.H.: Application of ionic liquid for extraction and separation of bioactive compounds from plants. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 2012, 904, 1–21.
6. Vidinha P., Lourenco N.M.T., Pinheiro C., Bras A.R., Carvalho T., Santos-Silva T., Mukhopadhyay A., Romao M. J., Parola J., Dionisio M., Cabral J.M.S., Afonso C.a.M., Barreiros S.: Ion jelly: A tailor-made conducting material for smart electrochemical devices. *Chem. Commun.*, 2008, 5842–5844.
7. Duarte A.R.C., Silva S. S., Mano J.F., Reis R.L.: Ionic liquids as foaming agents of semi-crystalline natural-based polymers. *Green Chem.*, 2012, 14, 1949.
8. Zhang O., Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F.: Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 7108–7146.
9. Clouthier C. M., Pelletier J.N.: Expanding the organic toolbox: A guide to integrating biocatalysis in synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1585–1605.
10. Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Duarte A.R.C.: Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, 2(5), 1063–1071.
11. Carriazo D., Serrano M.C., Gutierrez M.C., Ferrer M.L., del Monte F.: Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 4996–5014.
12. Perna F.M., Vitale P., Capriati V.: Deep eutectic solvents and their applications as green solvents. *Green and Sustainable Chem.*, 2020, 21, 27–33.

13. Choi Y.H., van Spronsen J., Dai Y.T., Verberne M., Hollmann F., Arends I.W.C.E., Witkamp G.J., Verpoorte R.: Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? *Plant Physiol.*, 2011, 156, 1701–1705.
14. Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G.-J., Verpoorte R., Choi Y.H.: Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Anal. Chim. Acta.*, 2013, 766, 61–68.
15. Francisco M., van den Bruinhorst A., Kroon M.C.: Lowtransition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, 52, 3074–3085.
16. Płotka-Wasyłka J., Guardia M., Andruch V., Vilkova M.: Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences, *Microchemical Journal*, 2020, 159, 105539–105546.
17. Gill I., Vulfson E.: Enzymatic catalysis in heterogeneous eutectic mixtures of substrates. *Trends Biotechnol.*, 1994, 12, 118–122.
18. Lopezfandino R., Gill I., Vulfson E.: N. Protease-catalyzed synthesis of oligopeptides in heterogenous substrate mixtures. *Biotechnol. Bioeng.*, 1994, 43, 1024–1030.
19. Erbedinger M., Ni X.W., Halling P.J.: Enzymatic synthesis with mainly undissolved substrates at very high concentrations. *Enzyme Microb. Technol.*, 1998, 23, 141–148.
20. Gutierrez M.C., Ferrer M.L., Yuste L., Rojo F., del Monte, F.: Bacteria incorporation in deep-eutectic solvents through freeze-drying. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 2158–2162.
21. Zhao H., Zhang C., Crittle T.D.: Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil. *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2013, 85–86, 243–247.
22. Durand E., Lecomte J., Villeneuve P.: Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2013, 115, 379–385.
23. Durand E., Lecomte J., Barea B., Dubreucq E., Lortie R., Villeneuve P.: Evaluation of deep eutectic solvent–water binary mixtures for lipase-catalyzed lipophilization of phenolic acids. *Green Chem.*, 2013, 15, 2275–2282.
24. Lindberg D., Revenga M.D., Widersten M.: Deep eutectic solvents (DESs) are viable cosolvents for enzyme-catalyzed epoxide hydrolysis. *J. Biotechnol.*, 2010, 147, 169–171.
25. Krystof M., Perez-Sanchez M., Domínguez de María P.: Lipase-catalyzed (trans)esterification of 5-hydroxy-methylfurfural and separation from HMF esters using deep-eutectic solvents. *ChemSusChem.*, 2013, 6, 630–634.
26. Davey R.J., Garside J., Hilton A.M., Mcewan D., Morrison J.W.: Purification of molecular mixtures below the eutectic by emulsion crystallization. *Nature*, 1995, 375, 664–666.
27. Stott P.W., Williams C., Barry B.W.: Transdermal delivery from eutectic systems: Enhanced permeation of a model drug, ibuprofen. *J. Controlled Release.*, 1998, 50, 297–308.
28. Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K.: Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 9142–9147.
29. Parnham E.R., Drylie E.A., Wheatley P.S., Slawin A.M.Z., Morris R.E.: Ionothermal materials synthesis using unstable deepeutectic solvents as template-delivery agents. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 4962–4966.

30. Liu L., Wragg D.S., Zhang H.Y., Kong Y., Byrne P.J., Prior T.J., Warren J.E., Lin Z.J., Dong J.X., Morris R.E.: Ionothermal synthesis, structure and characterization of three-dimensional zinc phosphates. *Dalt. Trans.*, 2009, 6715–6718.
31. Liu L., Li Y., Wei H.B., Dong M., Wang J.G., Slawin A.M.Z., Li J.P., Dong J.X., Morris R.E.: Ionothermal synthesis of zirconium phosphates and their catalytic behavior in the selective oxidation of cyclohexane. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 2206–2209.
32. Drylie E.A., Wragg D.S., Parnham E.R., Wheatley P.S., Slawin A.M.Z., Warren J.E., Morris R.E.: Ionothermal synthesis of unusual choline-templated cobalt aluminophosphates. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 7839–7843.
33. LeSuer R.J., Nkuku C.A.: Electrochemistry in deep eutectic solvents. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 2007, 233, 224.
34. Haerens K., Matthijs E., Chmielarz A., Van der Bruggen B.: The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? *J. Environ. Manage.*, 2009, 90, 3245–3252.
35. Hayyan M., Hashim M., Al-Saadi M.A., Hayyan A., AlNashef I. M., Mirghani M.E.S.: Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents. *Chemosphere*, 2013, 93, 455–459.
36. Hayyan M., Hashim M.A., Hayyan A., Al-Saadi M.A., AlNashef I.M., Mirghani M.E.S., Saheed O.K.: Are deep eutectic solvents benign or toxic? *Chemosphere*, 2013, 90, 2193–2195.
37. Hou X.D., Liu Q.P., Smith T.J., Li N., Zong M.H.: Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium amino acids ionic liquids. *PLoS One*, 2013, 8.
38. Frade R.F.M., Simeonov S., Rosatella A.A., Siopa F., Afonso C.A.M.: Toxicological evaluation of magnetic ionic liquids in human cell lines. *Chemosphere*, 2013, 92, 100–105.
39. Gorke J.T., Srienc F., Kazlauskas R.J.: Deep Eutectic Solvents for Candida antarctica Lipase B-Catalyzed Reactions. In *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology*; Malhotra, S. V., Ed.; *ACS Symposium Series*, 2010, 14, 169–180.
40. Reetz M.T., Wiesenhöfer W., Francio G., Leitner W.: Continuous flow enzymatic kinetic resolution and enantiomer separation using ionic liquid/supercritical carbon dioxide media. *Adv. Synth. Catal.*, 2003, 345, 1221–1228.
41. Reetz M.T., Wiesenhöfer W., Leitner W.: Biocatalysis in ionic liquids: Batchwise and continuous flow processes using supercritical carbon dioxide as the mobile phase. *Chem. Commun.* 2002, 9, 992–993.
42. Paiva A., Vidinha P., Angelova M., Rebocho S., Barreiros S., Brunner G.: Biocatalytic separation of (R, S)-1-phenylethanol enantiomers and fractionation of reaction products with supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, 2011, 55, 963–970.
43. Leron R.B., Caparanga A.R., Li M.H.: Carbon Dioxide Solubility in a Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. In *Taiwan Carbon Dioxide Capture, Sequestration and Reuse Summary Report of the International Symposium*; Paper X00-002; 2012.
44. Zhang Q.H., Vigier K.D., Royer S., Jerome F.: Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 7108–7146.
45. Zdanowicz M., Tadeusz S.: Ionic liquids as starch plasticizers or solvents. *Polimery*, 2011, 56, 861–864.

46. Dai Y.T., Witkamp G. J., Verpoorte R., Choi Y.H.: Natural deep eutectic solvents as a new extraction media for phenolic metabolites in *Carthamus tinctorius*. *L. Anal. Chem.*, 2013, 85, 6272– 6278.
47. Morrison H.G., Sun C.C., Neervannan S.: Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *Int. J. Pharm.*, 2009, 378, 136–139.
48. Biswas A., Shogren R.L., Stevenson D.G., Willett J.L., Bhowmik P.K.: Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein. *Carbohydr. Polym.*, 2006, 66, 546–550.
49. Bates E.D., Mayton R.D., Ntai I., Davis J.H.: CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 926–927.
50. Ramdin M., de Loos T.W., Vlught T.J.H.: State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 8149– 8177.
51. Wu S.H., Caparanga A.R., Leron R.B., Li M.H.: Vapor pressure of aqueous choline chloride-based deep eutectic solvents (ethaline, glyceline, maline and reline) at 30–70 degrees C. *Thermochim. Acta*, 2012, 544, 1–5.
52. Tuntarawongsa S., Phaechamud T.: Polymeric eutectic drug delivery system. *J. Met., Mater. Miner.*, 2012, 22, 27–32.

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne: właściwości, zastosowania i perspektywy.

Słowa kluczowe: rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, ciecze jonowe, zielona chemia, rozpuszczalniki

Streszczenie: Ważnym aspektem zielonej chemii są rozpuszczalniki, które muszą spełniać różne kryteria, takie jak dostępność, nietoksyczność, biodegradowalność, możliwość recyklingu, niepalność i niska cena, aby można je było nazwać zielonym medium. Ostatnio dobrze znane ciecze jonowe straciły na znaczeniu, ponieważ często kwestionuje się ich „ekologiczność”, głównie ze względu na ich słabą biodegradowalność, biokompatybilność i trwałość. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES) stają się alternatywą dla ILs. Wykazują podobne właściwości fizykochemiczne do tradycyjnie stosowanych ILs, a przy tym są znacznie tańsze i bardziej ekologiczne. Dzięki tym niezwykłym zaletom DES zyskują popularność w wielu dziedzinach badawczych. Wykorzystywane są w katalizie, syntezie organicznej, ekstrakcji, elektrochemii i chemii materiałowej. Zastosowanie DES umożliwia nie tylko projektowanie wydajnych procesów ekologicznych, ale także otwarcie bezpośredniego dostępu do nowych chemikaliów i materiałów. W ramach pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący postępów poczynionych w tematyce mieszanin głęboko eutektycznych w ciągu kilku ostatnich lat, ich historię, zastosowania oraz perspektywy na przyszłość. Porównano właściwości DES z dobrze znanymi alternatywnymi rozpuszczalnikami jakimi są ciecze jonowe, a także oceniono cytotoksyczność DES oraz NADES.

Deep eutectic solvents: properties, applications and perspectives.

Keywords: deep eutectic solvents, ionic liquids, green chemistry, solvents

Abstract: An important aspect of green chemistry are solvents that have to meet various criteria such as availability, non-toxicity, biodegradability, recyclability, non-flammability and low price in order to be called a green medium. Recently, the well-known ionic liquids have lost their importance because the 'greenness' of ILs is often questioned, mainly due to their poor biodegradability, biocompatibility and sustainability. Deep eutectic solvents (DES) are becoming an alternative to ILs. They show similar physicochemical properties to traditionally used ILs and at the same time are significantly cheaper and more eco-friendly. Thanks to these remarkable advantages the DES are gaining popularity in many research fields. They are used in catalysis, organic synthesis, extraction, electrochemistry and material chemistry. The application of DES makes it possible not only to design efficient ecological processes but also to open direct access to new chemicals and materials. The paper presents the current state of knowledge regarding the progress made in the field of deep eutectic solvents in the last few years, their history, applications and future prospects. The properties of DES were compared with the well-known alternative solvents such as ionic liquids, and the cytotoxicity of DES and NADES was assessed.

Wioletta Cebulska¹

Emisja zanieczyszczeń z użytkowania środków transportu samochodowego z napędami alternatywnymi

1. Wprowadzenie

Obecnie bardzo dużą wagę przykładana się do zagadnień ochrony środowiska naturalnego, również w kontekście wpływu transportu na to środowisko. Zagadnienia te są silnie rozpatrywane w kwestii wpływu eksploatacji różnych środków transportu na wielkość emisji zanieczyszczeń innych niż spaliny (np. pole elektromagnetyczne, zapylenie, hałas). Zwiększająca się liczba użytkowanych pojazdów samochodowych skłania do podjęcia tematu w tym zakresie, szczególnie że stopniowo rośnie liczba pojazdów o alternatywnych napędach, czyli hybrydowych i w pełni elektrycznych. Istnieją wyraźne przesłanki do tego, że emisje takie jak promieniowanie elektromagnetyczne niejonizujące oraz zapylenie mogą być większe w przypadku środków transportu o alternatywnych napędach. W odmienny sposób może przebiegać emisja hałasu i drgań, ponieważ jest ona większa w przypadku samochodów z silnikiem spalinowym.

2. Samochody z napędem hybrydowym i elektrycznym

Samochody hybrydowe wykorzystują dwie jednostki napędowe – silnik spalinowy i silnik elektryczny. W trakcie jazdy miejskiej przy niskich prędkościach i małym obciążeniu wykorzystywany jest silnik elektryczny. Gdy zwiększa się prędkość i obciążenie, czyli w trakcie jazdy dynamicznej uruchamiany jest silnik spalinowy. Obie jednostki przełączane są automatycznie bez integracji kierowcy. Pośród samochodów hybrydowych rozróżniamy:

- micro – hybrid – silnik elektryczny nie jest wykorzystywany do napędzania samochodu—pełni on jedynie rolę rozrusznika i alternatora i odzyskuje energię podczas hamowania,
- mild – hybrid – silnik elektryczny działa jako jednostka pomocnicza silnika spalinowego,
- full – hybrid – silnik elektryczny może zarówno napędzać samochód, wspomagać silnik spalinowy, a także odzyskiwać energię podczas hamowania,

¹ Wioletta.Cebulska@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Transportu i Inżynierii Lądowej, Katedra Transportu Drogowego, <https://www.polsl.pl/rt/>

- plug – in hybrid – jest to auto półelektryczne, które można ładować, podłączając je do gniazdka elektrycznego. W przypadku klasycznego samochodu hybrydowego ładowanie jest możliwe tylko podczas jazdy.

Ze względu na sposób połączenia silnika spalinowego i elektrycznego rozróżniamy:

- Szeregowe – silnik spalinowy nie jest połączony z kołami napędowymi, tylko silnik elektryczny napędza samochód,
- Równoległe – silnik spalinowy napędza pojazd, a elektryczny pełni funkcję pomocniczą,
- Mieszane – to połączenie powyższych napędów. W hybrydach tego rodzaju wykorzystywany jest silnik spalinowy i dwa silniki elektryczne. Zadaniem pierwszej jednostki elektrycznej jest napędzanie auta, wspomaganie jednostki spalinowej i odzyskiwanie energii przyhamowaniu. Zadaniem drugiej jednostki elektrycznej jest napędzanie pierwszej i ładowanie akumulatora.

Pojazdy hybrydowe uważane są za etap pomiędzy samochodami spalinowymi a elektrycznymi. Pierwszy pojazd hybrydowy wyprodukowany został w 1900 r. Był to samochód Lohner Porsche Mixte Hybrid, nazywany Semper Vivus, czyli Wiecznie Żywy.

Samochody elektryczne to pojazdy posiadające przynajmniej jeden silnik elektryczny. Definicję osobowego samochodu elektrycznego przybliżyła ustawa z 11 stycznia 2018 r. o elektromobilności i paliwach alternatywnych (t.j. Dz.U. 2018 poz. 317). Zgodnie z jej zapisem, samochód elektryczny to pojazd wykorzystujący do napędu wyłącznie energię elektryczną, akumulowaną przez podłączenie do zewnętrznego źródła zasilania. Samochody elektryczne nie są nowością, pierwszy pojazd elektryczny powstał w pierwszej połowie XIX wieku, dzięki wynalezieniu akumulatora i komutatora, za pomocą których możliwe było napędzanie silnika prądem stałym. Na początku XX wieku spadło zainteresowanie pojazdami elektrycznymi.auta z silnikami spalinowymi były bardziej praktyczne i rozwojowe, a braki technologiczne nie pozwoliły pojazdom z napędem elektrycznym na podobną popularność. Mimo rozwoju technologii w późniejszym okresie produkcja pojazdów z napędem elektrycznym była wciąż zbyt droga [1, 2].

Pierwsze pojazdy z napędem elektrycznym:

- 1881 – Mr. Trouve, Francja (prędkość 12 km/h)
- 1882 – W. Ayrtton i J. Perry, Anglia (prędkość 14 km/h, zasięg do 40 km)
- 1899 - pojazd elektryczny w kształcie pocisku La Jamais Contente osiągnął maksymalną prędkość 105,9 km/h



Rysunek. 1 Pierwsze samochody elektryczne. Muzeum Techniki w Austrii [opracowanie własne]

3. Ślad węglowy

Większość badań i analiz dotyczących elektromobilności wskazuje, że auta wykorzystujące energię elektryczną mają mniejszy ślad węglowy niż pojazdy napędzane silnikiem spalinowym. Problemem z interpretacją danych jest to, że porównanie samochodów elektrycznych i spalinowych jest dość skomplikowane. Dużo zależy od wielkości porównywanych aut, roku produkcji dokładności informacji o źródłach energii elektrycznej w poszczególnych krajach lub sposobu liczenia emisji.

Ślad węglowy jest to całkowita suma emisji gazów cieplarnianych emitowanych bezpośrednio przez cały okres użytkowania danego przedmiotu, a także podczas jego produkcji. Oznacza to, że nawet jeżeli podczas użytkowania pojazdu elektrycznego bądź hybrydowego ślad węglowy jest niższy niż w przypadku użytkowania samochodu z silnikiem spalinowym, to podczas produkcji takiego pojazdu ślad węglowy może być większy chociażby z powodu produkcji baterii. Brytyjska organizacja Low Carbon Vehicle wyliczyła że średni ślad węglowy pozostały po produkcji samochodu elektrycznego wynosi 8,8 tony, natomiast w przypadku samochodu o konwencjonalnym napędzie to 5,6 tony.

Kolejnym problemem dotyczącym produkcji baterii jest ograniczona ilość surowców, a także szkodliwość niklu i litu dla środowiska. Szacuje się, że produkcja baterii do pojazdu elektrycznego tworzy ślad węglowy porównywalny do 3 lat jazdy pojazdem z silnikiem wysokoprężnym, pod względem emisji CO₂ do środowiska. Duży ślad węglowy powstaje także w wyniku wytworzenia w elektrowni prądu potrzebnego do naładowania pojazdu elektrycznego. Do naładowania pojazdu elektrycznego potrzeba kilkanaście KWh, a w przypadku szybkiego ładowania wartość ta dochodzi nawet do 300 KWh np. Tesla zużywa około 200 KWh. Sieć energetyczna w Polsce nie jest przystosowana do ładowania pojazdów elektrycznych, zwłaszcza gdy duża liczba osób chciałaby naładować swoje pojazdy w jednym czasie np. w nocy. Konieczna jest więc budowa nowej infrastruktury. Jeżeli samochody z napędem elektrycznym miałyby być użytkowane na szeroką skalę, kolejnym problemem jest długi czas ładowania

tych pojazdów, podczas gdy tankowanie pojazdu spalinowego trwa zaledwie kilka minut [3,4].

4. Zapylenie

Za powstawanie smogu i pyłów PM10 i PM2,5 odpowiedzialne są nie tylko spaliny powstałe w wyniku spalania benzyny i oleju napędowego, ale także w dużej mierze emisja pyłów pochodząca ze ścierania się opon, klocków hamulcowych oraz nawierzchni. Pył powstały w wyniku emisji tych zanieczyszczeń gromadzi się na powierzchni drogi, a następnie wzbijany jest w powietrze poprzez przejeżdżające samochody oraz wiatr. Jest to tak zwany unos wtórny. Według raportu Ochrona Środowiska 2017, w 2015 roku pojazdy były odpowiedzialne za emisję 14,38 tys. ton pyłu, z czego 6,76 tys. ton powstało przez hamowanie i ścieranie opon. Cząsteczki nazwane PM10 i PM2,5, mają średnicę 10 oraz 2,5 mikrometra, a dla porównania ludzki włos ma średnicę 70 mikrometrów. Taki pył trafia do płuc oraz krwi, a później do wszystkich organów [5].

Rodzaj substancji emitowanych zależy od składu opon oraz zastosowanych klocków i tarcz hamulcowych. Może to być stal, szkło, kevlar, miedź, żelazo, mangan, cynk, kadm, tytan, ołów, molibden, bar, magnez, nikiel, antymon, aluminium, potas, rtęć i chrom. Według prawa w Europie do produkcji klocków hamulcowych nie wolno używać azbestu. Ponadto w USA zabroniono stosowania miedzi do produkcji klocków hamulcowych, ze względu na niebezpieczeństwo uszkodzenia nerek, wątroby, wystąpienia anemii, alergicznego zapalenia pęcherzyków płucnych, a nawet raka.

Departament ds. Środowiska opracował raport dot. emisji pyłów z którego wynika, że łączna emisja zapylenia spada ale proporcjonalnie wzrasta zapylenie z klocków, tarcz, opon i asfaltu. Samochody elektryczne do napędu wykorzystują energię elektryczną na skutek oddziaływania pól magnetycznych w silniku elektrycznym. Moment obrotowy silnika elektrycznego dostępny jest od zerowej prędkości obrotowej, w wyniku czego zużycie opon jest prawdopodobnie większe, co zwiększać może ilość pyłu pochodzącego z eksploatacji takiego środka transportu.

W 2015 roku praca silników odpowiadała za 5 proc. wspomnianych zanieczyszczeń w całej Wielkiej Brytanii, podczas gdy hamowanie -7,5 proc. W 2030 wyniki te mają wynosić odpowiednio 0,8 proc. i 10 proc [6].

5. Pole elektromagnetyczne

Często pomijanym aspektem jest zjawisko promieniowania elektromagnetycznego niejonizującego. Promieniowanie to towarzyszy pracy urządzeń zasilanych elektrycznością, a więc obecne jest przy pracy silnika elektrycznego oraz wokół przewodów doprowadzających energię elektryczną z baterii do samego silnika. Przypomnieć należy, że określone są normatywy higieniczne wskazujące wartości wielkości opisujących to zjawisko, powyżej których uważa się je za szkodliwe dla człowieka.

Aby zwiększyć świadomość społeczną bezpieczeństwa samochodów elektrycznych zainicjowano finansowany ze środków UE projekt "EM safety and hazards mitigation by proper EV design,,. Naukowcy przeprowadzili pomiary pola elektromagnetycznego różnych samochodach elektrycznych. Pomiary prowadzono wewnątrz pojazdu, stosując platformę do monitorowania, która obejmowała czujniki znajdujące się na głowie, klatce piersiowej i stopach. Wyniki wskazały, że nasilenia pola było mniejsze niż 20% wartości granicznej zalecanej przez Międzynarodową Komisję Ochrony przed Promieniowaniem Niejonizującym (ICNIRP). W przypadku samochodów z silnikiem spalinowym zmierzone narażenie wynosiło około 10% tej wartości granicznej [7].

6. Hałas i drgania

Zasadniczo wydaje się, że emisja hałasu jest mniejsza w przypadku środków transportu o alternatywnych napędach. Samochody elektryczne nie posiadają silnika spalinowego oraz układów dolotowego i wydechowego więc hałas pochodzi głównie ze współpracy opon z nawierzchnią oraz od powietrza opływającego nadwozie (hałas aerodynamiczny). Samochody z silnikiem spalinowym, oprócz hałasów które emitują pojazdy elektryczne dodatkowo wytwarzają duży hałas pochodzący z pracy silnika oraz układu wydechowego. Maksymalne natężenie hałasu nie może być większe niż 93 dB dla samochodów z silnikiem benzynowym oraz 96 dB dla samochodów z silnikiem wysokoprężnym [8].

Drgania emitowane przez pojazd spalinowy są dużo większe niż w przypadku pojazdu elektrycznego, ponieważ wytwarza je głównie pracujący silnik, a także układ napędowy oraz układ wydechowy. Uważa się, że w pojazdach elektrycznych drgania te są zdecydowanie mniejsze ze względu na brak silnika spalinowego oraz innych układów i elementów wirujących, które emitują drgania.

7. Inne zanieczyszczenia eksploatacyjne

Silnik spalinowy działa na zasadzie zamiany energii chemicznej w energię mechaniczną poprzez spalania mieszanki (paliwa i powietrza) w cylindrze. Samochód elektryczny do napędu wykorzystuje energię elektryczną. Zamiast silnika spalinowego jest silnik lub silniki elektryczne, sterownik oraz zestaw akumulatorów. W silniku elektrycznym na skutek oddziaływania pól magnetycznych wytworzonych przez stojan i wirnik. Prąd przepływający przez wirnik wytwarza wokół niego pole magnetyczne. Bieguny jednoimienne magnesu odpychają się, a różnoimienne przyciągają się, czego skutkiem jest powstanie ruchu obrotowego.

Energia elektryczna zmagazynowana w akumulatorach jest przekazywana do silnika elektrycznego, który napędza koła samochodu bezpośrednio lub przez zespół przekładni mechanicznych. Moment obrotowy silnika elektrycznego dostępny jest od zerowej prędkości obrotowej, w wyniku czego auto jest znacznie bardziej dynamiczne a technicznie nie ma konieczności stosowania sprzęgła.

W silniku elektrycznym nie ma tłoków i cylindrów oraz innych elementów układu korbowego, więc nie ma konieczności stosowania turbosprężarek. Ze względu na brak elementów narażonych na duże tarcie oraz wysokie temperatury nie ma potrzeby smarowania olejem oraz chłodzenia silnika. Brak konieczności stosowania tych płynów eksploatacyjnych oznacza także brak stosowania filtrów np. oleju. Ze względu na to, że samochód elektryczny nie posiada układów paliwa i dolotowego, nie ma konieczności stosowania filtrów paliwa i powietrza. Samochody elektryczne nie produkują więc tak dużo zanieczyszczeń eksploatacyjnych jak w przypadku samochodów z silnikiem spalinowym. Sporym problemem jest jednak utylizacja zużytych baterii i akumulatorów, które wymagają częstej wymiany, a ich spore ilości są problemem w utylizacji.

8. Zalety i wady

Pojazdy elektryczne i hybrydowe posiadają wiele zalet. Należą do nich między innymi dobra dynamika pojazdu, optymalizacja pracy silnika spalinowego w przypadku samochodów hybrydowych, rekuperacja energii podczas hamowania. Ważnymi aspektami jest też niski koszt ładowania pojazdu elektrycznego oraz niskie zużycie paliwa. Pojazdy hybrydowe emitują mniej zanieczyszczeń do atmosfery niż pojazdy spalinowe, natomiast pojazdy elektryczne nie emitują zanieczyszczeń bezpośrednio podczas jazdy. Są to pojazdy ciche, emitują mniej hałasu i wibracji podczas jazdy. Dzięki samochodom hybrydowym możliwe jest stosowanie „downsizingu”, czyli zastosowanie mniejszego silnika spalinowego przy zachowaniu całkowitej mocy układu, oraz „downspeedingu” a więc mniejsze wartości przełożeń dla uzyskania tych samych osiągnięć.

Wadami pojazdów elektrycznych i hybrydowych jest przede wszystkim wysoka cena, duża masa akumulatorów, które są bardzo kosztowne. Wraz ze zużyciem akumulatorów skraca się zasięg pojazdu elektrycznego. Akumulatory należy więc często wymieniać, a to znowu prowadzi do problemu z utylizacją ich sporej ilości. W procesie produkcji pojazdy z napędem elektrycznym emitują więcej CO₂ niż w przypadku produkcji samochodów spalinowych. Kolejną wadą istotną dla użytkownika pojazdu jest mały zasięg, który dodatkowo zmniejsza się np. podczas używania klimatyzacji lub słuchania radia. Problemem jest także duży czas oczekiwania na naładowanie pojazdu elektrycznego. Wadę stanowi również to, że moment obrotowy i prędkość obrotowa jednostki elektrycznej muszą być rozłożone na cały zakres ruchu samochodu. Trudno jest utrzymać stałe własności trakcyjne pojazdu, przechodzi on z nadsterowności w podsterowność w zależności od wykorzystywanego napędu.

9. Podsumowanie

Podsumowując samochody z napędem hybrydowym oraz w pełni elektrycznym mają sporo zalet, lecz posiadają także wiele wad. Aby ocenić czy pojazdy te są ekologiczne oraz przyszłościowe należy przeprowadzić badania porównawcze zanieczyszczeń emitowanych ze środków transportu z napędem alternatywnym, czyli hybrydowym i elektrycznym oraz środków transportu z napędem konwencjonalnym w różnych warunkach eksploatacji.

Literatura

1. <https://efl.pl/pl/biznes-i-ty/artykuly/samochody-elektryczne-szybko-rozwijajaca-sie-galaz-motoryzacji>
2. <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20180000317/T/D20180317L.pdf>
3. Dominik Brodacki, Jan Polaszczyk: „Emisyjność dwutlenku węgla przez samochody elektryczne w kontekście strategicznych celów rozwoju elektromobilności w Polsce i Holandii”. Polityka Energetyczna, Tom 21, Zeszyt 1, 99-116, 2018.
4. Johannes Morfeldt, Simon Davidsson Kurland Daniel J.A. Johansson: Carbon footprint impacts of banning cars with internal combustion engines. Transport Research Part D, Volume 95, June 2021.
5. Praca zespołowa pod redakcją Katarzyny Judy-Rezler i Barbary Toczko: „Pyły drobne w atmosferze Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce”. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2016.
6. https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/file_import/european_semester_thematic_factsheet_transport_pl.pdf
7. <https://cordis.europa.eu/article/id/156586-electric-cars-no-risk-for-human-health/pl>
8. <https://www.sejm.gov.pl/sejm8.nsf/InterpelacjaTresc.xsp?key=298A9B46>

Emisja zanieczyszczeń z użytkowania środków transportu samochodowego z napędami alternatywnymi

Słowa kluczowe: ekologia, pojazdy elektryczne, napędy alternatywne, zanieczyszczenia

Streszczenie: Obecnie bardzo dużą wagę przykładają się do zagadnień ochrony środowiska naturalnego, również w kontekście wpływu transportu na to środowisko. Zagadnienia te są silnie rozpatrywane w kwestii wpływu eksploatacji różnych środków transportu na wielkość emisji zanieczyszczeń innych niż spaliny (np. pole elektromagnetyczne, zapylenie, hałas). Zwiększająca się liczba użytkowanych pojazdów samochodowych skłania do podjęcia tematu w tym zakresie, szczególnie że stopniowo rośnie liczba pojazdów o alternatywnych napędach, czyli hybrydowych i w pełni elektrycznych. Samochód elektryczny do napędu wykorzystuje energię elektryczną na skutek oddziaływania pól magnetycznych w silniku elektrycznym. Moment obrotowy silnika elektrycznego dostępny jest od zerowej prędkości obrotowej, w wyniku czego zużycie opon jest prawdopodobnie większe, co zwiększać może ilość pyłu pochodzącego z eksploatacji takiego środka transportu. W odmienny sposób może przebiegać emisja hałasu. Zasadniczo wydaje się, że emisja ta jest mniejsza w przypadku środków transportu o alternatywnych napędach. Samochody elektryczne nie posiadają silnika spalinowego oraz układów dolotowego i wydechowego więc hałas pochodzi głównie ze współpracy opon z nawierzchnią oraz od powietrza opływającego nadwozie (hałas aerodynamiczny). Często pomijany jest zjawisko promieniowania elektromagnetycznego niejonizującego. Promieniowanie to towarzyszy pracy urządzeń zasilanych elektrycznością, a więc obecne jest przy pracy silnika elektrycznego oraz wokół przewodów doprowadzających energię elektryczną z baterii do samego silnika. Przypomnieć należy, że określone są normatywy higieniczne wskazujące wartości wielkości opisujących to zjawisko, powyżej których uważa się je za szkodliwe dla człowieka.

Emission of pollutants from the use of means of road transport with alternative drives

Keywords: ecology, electric vehicles, alternative drives, pollution

Abstract: Currently, great importance is attached to the issues of environmental protection, also in the context of the impact of transport on this environment. These issues are strongly considered in terms of the impact of the operation of various means of transport on the amount of emissions of pollutants other than exhaust fumes (e.g. electromagnetic field, dust, noise). The increasing number of vehicles in use prompts us to take up the topic in this regard, especially since the number of vehicles with alternative drives, i.e. hybrid and fully electric, is gradually increasing. An electric car uses electricity to drive it as a result of the interaction of magnetic fields in the electric motor. The torque of the electric motor is available from zero rotation speed, as a result of which the wear of the tires is probably greater, which may increase the amount of dust from the use of such a means of transport. Noise emission may proceed in a different way. Overall, these emissions appear to be lower for alternative powered modes of transport. Electric cars do not have an internal combustion engine and intake and exhaust systems, so the noise comes mainly from the interaction of the tires with the road surface and the air flowing around the body (aerodynamic noise). The phenomenon of non-ionizing electromagnetic radiation is often overlooked. This radiation accompanies the operation of electricity-powered devices, and thus is present during the operation of the electric motor and around the cables supplying electricity from the battery to the engine itself. It should be remembered that there are specific hygienic standards indicating the values of the quantities describing this phenomenon, above which they are considered harmful to humans.

Bartłomiej Gaida¹

Właściwości i zastosowania organicznych materiałów zmiennofazowych ciało stałe – ciecz

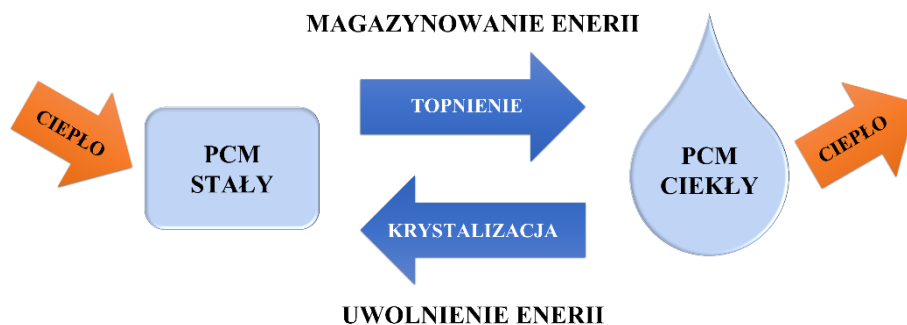
1. Wprowadzenie

Nieprzerwanie rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną oraz ciepło jest przyczyną spalania olbrzymiej ilości paliw kopalnych. Skutkiem tego jest zwiększająca się emisja dwutlenku węgla oraz rosnące ceny paliw. W związku z tym naukowcy i inżynierowie od lat pracują nad nowymi technologiami magazynowania i produkcji energii, a także usprawniają te, które są obecnie w użyciu [1].

Odnawialne źródła energii (OZE) oraz „zielone” procesy, które minimalizują zużycie energii oraz produkcję odpadów zyskują coraz bardziej na znaczeniu, wypierając stopniowo technologie wykorzystujące konwencjonalne paliwa. W wielu miejscach na świecie energia słoneczna jest uważana za jedno z najbardziej obiecujących źródeł energii. Niestety największą przeszkodą w użytkowaniu OZE jest ich okresowy charakter. Dodatkowo, okresy wzmożonej produkcji energii elektrycznej często nie pokrywają się z okresami wzmożonego zapotrzebowania. Efektywne magazynowanie oraz konwersja energii wyprodukowanej w okresie wzmożonej intensywności nie tylko przekłada się na lepsze zagospodarowanie energii i niższe koszty operacyjne ale także przyczynia się do oszczędzania paliw kopalnych i zmniejszania emisji CO₂ [2,3].

Światowa produkcja energii elektrycznej wciąż jest zdominowana przez spalanie paliw kopalnych (gazu ziemnego oraz węgla) i łącznie wynosi ponad 60%, podczas gdy łączny udział OZE (słońce, wiatr, energia hydrotermalna, geotermalna itp.) to około 20% [4,5]. Rozwój systemów odpowiedzialnych za magazynowanie energii elektrycznej oraz ciepła odpadowego, może zatem znacznie zwiększyć efektywność OZE i przyczynić się do ich rozpowszechniania. Niespełna 20% energii słonecznej, która dociera do paneli fotowoltaicznych jest przetworzona na energię elektryczną, większość tej energii jest uwolniona w postaci ciepła odpadowego [6]. Tą energię można magazynować przy użyciu systemów wykorzystujących materiały zmiennofazowe (ang. *phase change materials*, PCMs), zamienić na energię elektryczną lub wykorzystać do ogrzewania. Materiały zmiennofazowe są to substancje zdolne do akumulowania znacznych ilości ciepła utajonego na skutek przemiany fazowej (np. ciała stałego w ciecz) oraz uwolnienia jej podczas przemiany odwrotnej (Rysunek 1) [2].

¹ bartlomiej.gaida@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://chrobokgroup.com/>



Rysunek 1. Zasada działania materiałów zmiennofazowych ciało stałe - ciecz. PCM – materiał zmiennofazowy [Opracowanie własne]

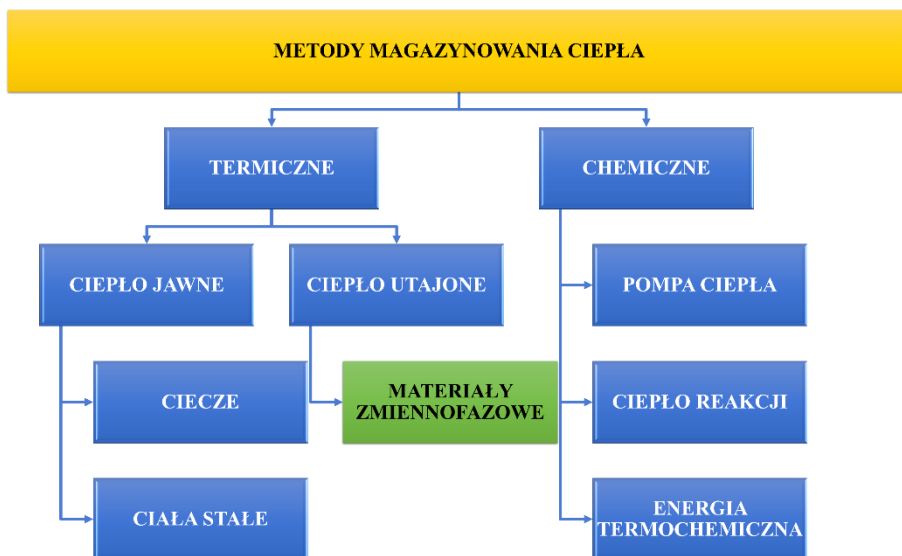
Zainteresowanie materiałami zmiennofazowymi z roku na rok rośnie. Modyfikacja dostępnych na rynku materiałów zmiennofazowych oraz tworzenie nowych jest istotne ze względów technologicznych, ekonomicznych, gospodarczych oraz środowiskowych. Materiały zmiennofazowe oprócz magazynowania energii słonecznej oraz akumulacji ciepła odpadowego są wykorzystywane również w klimatyzacji pomieszczeń, magazynowaniu energii elektrycznej, systemach zapobiegających przegrzewaniu się urządzeń elektronicznych, ubraniach pozwalających utrzymać komfort termiczny oraz w transporcie żywności [7–9].

W dalszej części pracy zostaną omówione sposoby magazynowania energii termicznej, rodzaje i właściwości materiałów zmiennofazowych, ich modyfikacje oraz zastosowania. Ze względu na największe znaczenie, szerzej zostały omówione tylko organiczne materiały zmiennofazowe bazujące na przemianie ciało stałe – ciecz.

2. Sposoby magazynowania ciepła

Energia termiczna może być magazynowana z użyciem metod chemicznych lub termicznych (Rysunek 2). Metody chemiczne wykorzystują odwracalne endoenergetyczne reakcje lub procesy sorpcji [10,11]. Energia jest magazynowana i uwalniana poprzez rozrywanie oraz odtwarzanie wiązań chemicznych. W tym wypadku maksymalna ilość zgromadzonego ciepła zależy od ilości substancji, wartości ciepła reakcji oraz konwersji. Metoda ta wykazuje największą gęstość magazynowania energii termicznej a jednocześnie najniższą stabilność cykliczną [12]. Z kolei metody termiczne wykorzystują ciepło jawne oraz ciepło utajone. W przypadku ciepła jawnego magazynowanie energii termicznej wiąże się ze wzrostem temperatury materiału. Jest to najprostsza forma magazynowania ciepła przez ciała stałe lub ciecze, a najczęściej używanym medium do magazynowania i wykorzystania energii termicznej w postaci ciepła jawnego jest woda. Pojemność cieplna danej substancji jest wyrażona za pomocą

ciepła właściwego w $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, zatem ilość energii jaka może być w niej zmagazynowana zależy od jej masy i wzrasta linowo wraz z temperaturą.



Rysunek 2. Metody magazynowania ciepła [Opracowanie własne na podstawie [13]]

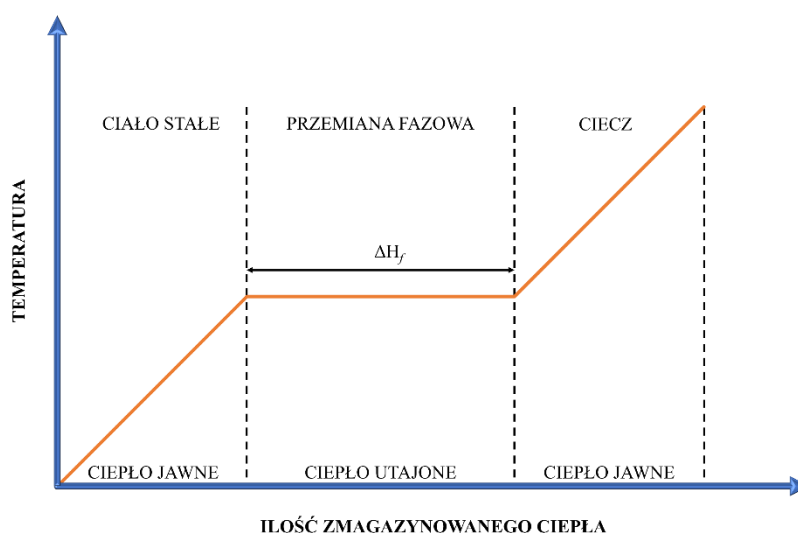
Wadą tej metody magazynowania ciepła jest niska gęstość magazynowania oraz straty ciepła w każdej temperaturze. Natomiast magazynowanie energii termicznej za pomocą ciepła utajonego zachodzi podczas przemiany fazowej, w stałej temperaturze lub w bardzo wąskim zakresie. Metoda ta charakteryzuje się znacznie większą gęstością magazynowania energii niż ciepło utajone, zatem w mniejszej objętości materiału można zgromadzić więcej energii [13,14]. Porównanie właściwości wybranych materiałów wykorzystywanych do magazynowania ciepła (Tabela 1), potwierdza że materiały zmiennofazowe przechowują 6-11 razy więcej ciepła na jednostkę objętości i 4-15 na jednostkę masy niż materiały wykorzystujące wyłącznie ciepło jawne (woda i skała) [15].

Jak wcześniej wspomniano, materiały zmiennofazowe magazynują duże ilości energii termicznej przy użyciu ciepła utajonego. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury, dalsze pochłanianie energii niszczy oddziaływania między atomami, cząsteczkami lub jonami związku zmiennofazowego i powoduje przemianę fazową. Spadek temperatury wymusza odtworzenie się tych oddziaływań, a to wiąże się z uwolnieniem energii i powrotem do stanu początkowego. Ilość energii, która może być zmagazynowana w trakcie przemiany fazowej jest oznaczana ΔH i jest nazywana entalpią. Poza temperaturą, w której dochodzi do przemiany fazowej substancji, energia termiczna magazynowana jest również w postaci ciepła jawnego. (Rysunek 3) [16,17].

Tabela 1. Porównanie właściwości wybranych materiałów wykorzystywanych do magazynowania ciepła

Parametr	Materiał			
	Skala	Woda	Organiczny PCM	Nieorganiczny PCM
Gęstość [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	2240	1000	800	1600
Ciepło właściwe [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	1,0	4,2	2,0	2,0
Ciepło utajone [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	-	-	190	230
Ciepło utajone [$\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$]	-	-	152	360
Masa magazynowania odpowiadająca 10^9 J [kg]	67000	16000	5300	4350
Objętość magazynowania odpowiadająca 10^9 J [m^3]	30	16	6,6	2,7

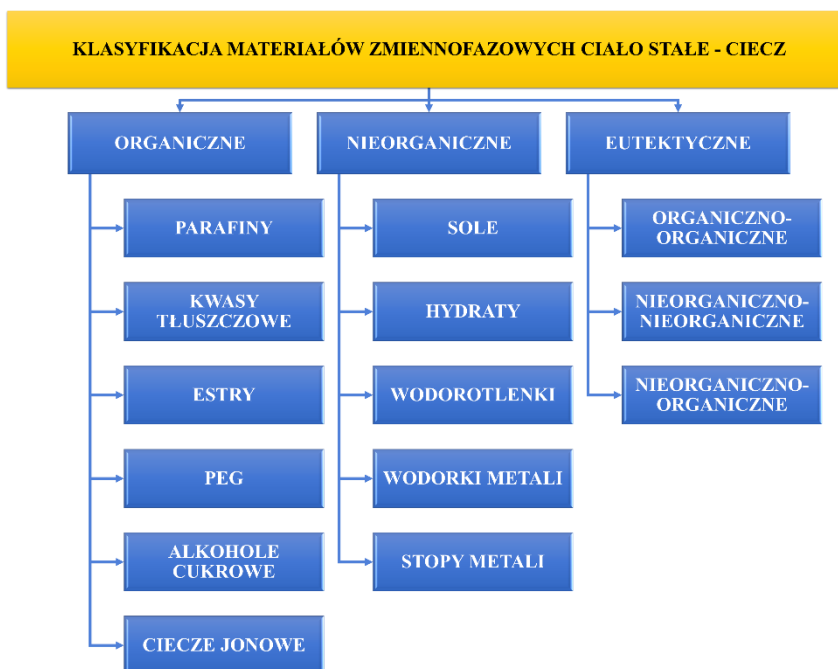
Źródło: [2]

Rysunek 3. Magazynowanie ciepła przez materiał zmiennofazowy ciało stałe – ciecz. ΔH_f – entalpia topnienia [Opracowanie własne na podstawie [16,17]]

3. Klasyfikacja materiałów zmiennofazowych

Materiały zmiennofazowe można podzielić ze względu na rodzaj przemiany fazowej jaka zachodzi podczas akumulacji energii: ciało stałe – ciecz, ciało stałe – ciało stałe, ciecz – gaz, ciało stałe – gaz. Ze względów praktycznych dwie ostatnie grupy są najmniej rozpowszechnione, ponieważ przemiana fazowa wiąże się ze znaczną zmianą objętości, a to wymaga specjalnej aparatury, odpornej na wysokie ciśnienie. Z kolei materiały zmiennofazowe ciało stałe – ciało stałe, wykazują niskie wartości entalpii przemiany fazowej. Do tej grupy należą głównie

polimery i polialkohole [7]. Najszerszej opisaną grupą są materiały zmiennofazowe ciało stałe – ciecz. Dzielą się na trzy podgrupy – organiczne (parafiny [18], kwasy tłuszczowe [19,20], estry [21,22], glikol polietylenowy (PEG) [23], alkohole cukrowe[24,25], ciecze jonowe[26,27]), nieorganiczne (sole [28], hydraty [29], wodorotlenki, wodorki metali, stopy metali [8,30]) i eutektyczne [31] (Rysunek 4). W niniejszej pracy szerzej zostaną omówione organiczne materiały zmiennofazowe, ze względu na ich największe znaczenie i różnorodność zastosowań.



Rysunek 4. Podział materiałów zmiennofazowych ciało stałe – ciecz [Opracowanie własne na podstawie[13,24,26]]

Organiczne materiały zmiennofazowe zostały szeroko przebadane pod kątem zastosowań niskotemperaturowego magazynowania energii cieplnej, ze względu na ich niskie temperatury topnienia ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) [32].

3.1. Parafiny

Woski parafinowe zawierają liniowe alkany mające do 8-40 atomów węgla w cząsteczce. Temperatura topnienia tych związków wzrasta wraz ilością atomów węgla w cząsteczce [33]. Posiadają pojemność cieplną wynoszącą $2,14\text{--}2,4\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ oraz ciepło utajone $200\text{--}220\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Parafiny często wykazują zdolność do magazynowania dodatkowych porcji energii z użyciem ciepła utajonego podczas przejść fazowych ciało stałe – ciało stałe, związanego z występowaniem różnych faz krystalicznych. Do ich zalet można także zaliczyć to, że nie wykazują separacji

fazowej nawet po wielu cyklach przejścia fazowego, są chemicznie obojętne, niekorozyjne, niedrogie oraz łatwo dostępne. Ich wady to słabe przewodnictwo ciepła, nieprzyjemny zapach, łatwopalność. Ponadto, parafiny nie należą do surowców odnawialnych, ponieważ pochodzą z przeróbki ropy naftowej [15,34].

3.2. PEG

Glikol polietylenowy (PEG) jest materiałem polimerowym o wzorze ogólnym $\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-OH}$. PEG został przebadany jako materiał zmiennofazowy pod kątem wielu zastosowań. PEG jest dość uniwersalnym materiałem zmiennofazowym, ponieważ wartości temperatury topnienia i entalpii przemiany fazowej zależą od średniej masy molowej jego cząsteczek, tak więc poprzez odpowiedni dobór frakcji PEG lub ich zmieszanie można uzyskać materiał o pożądanych właściwościach termicznych. Do jego zalet niewątpliwie należą: niska prężność par w stanie stopionym, stabilność chemiczna i termiczna, niepalność, biodegradowalność, nietoksyczność, niekorozyjność i dość niska cena. Największą wadą PEG jest natomiast efekt przechłodzenia, który może sięgać nawet 40 °C, efekt ten ulega wzmożeniu, wraz ze wzrostem długości łańcucha PEG [35].

3.3. Kwasy tłuszczowe i ich estry

Kwasy tłuszczowe można wytwarzać z olejów roślinnych, są nietoksyczne i biodegradowalne. Mają niższą temperaturę zapłonu i spalają się wolniej niż parafiny, zachowują swoje właściwości nawet po 1500 cyklach topnienia i krystalizacji, ale ich wadą jest wyższa cena, duża zmiana objętości podczas topienia, nieprzyjemny zapach, dość wysoka szybkość sublimacji oraz korozyjność [18,19]. Najczęściej spotykanymi kwasami tłuszczowymi w magazynowaniu ciepła są: kwas kaprynowy, laurynowy, palmitynowy i stearynowy. Temperatury topnienia tych kwasów wynoszą między 30 °C a 65 °C, a ciepło utajone mieści się w zakresie 153 – 182 kJ·kg⁻¹ [36].

Alternatywą dla kwasów tłuszczowych są ich estry, które nie wykazują ich wad. Temperatury topnienia estrów kwasów tłuszczowych mieszczą się w zakresie 20 – 65 °C, z kolei wartości ciepła utajonego sięgają 230 kJ·kg⁻¹. W reakcji estryfikacji kwasów tłuszczowych często używa się glicerolu, glikolu, alkoholi cukrowych, izopropanolu oraz monohydroksylowych alkoholi alifatycznych o nierozgałęzionych łańcuchach [21,22,37].

3.4. Alkohole cukrowe

Alkohole cukrowe takie jak mannitol, galaktitol (dulcitol), ksylitol i erytrol posiadają znacznie większe ciepło utajone niż pozostałe organiczne związki zmiennofazowe [3]. Niestety, alkohole cukrowe wykazują wiele wad. Wśród nich należy wymienić relatywnie niską stabilność cykliczną oraz słabą tendencję do krystalizacji. Mogą występować w stanie przechłodzonej cieczy nawet do

80 °C poniżej temperatury topnienia. Spośród nich najwyższą stabilność i najmniejszy efekt przechłodzenia wykazuje erytrol, jego temperatura topnienia wynosi około 120 °C a entalpia topnienia 350 kJ·kg⁻¹ [38,39].

3.5. Ciecze jonowe

Ciecze jonowe to sole składające się z organicznego kationu i nieorganicznego anionu o temperaturze topnienia poniżej 100 °C [40]. W praktyce jednak wielu naukowców zalicza do cieczy jonowych również sole o wyższej temperaturze topnienia. Choć większość przebadanych cieczy jonowych ma wartość ciepła utajonego rzędu 50 – 120 kJ·kg⁻¹, to jednak w literaturze można znaleźć doniesienia o cieczach jonowych (mesylan guanidyny [41]), których wartość sięga prawie 200 kJ·kg⁻¹ [26,42,43]. Ciecze jonowe stosunkowo niedawno zaczęły być testowane pod kątem materiały zmiennofazowych, więc dalsze badania są niezbędne, aby lepiej poznać ich potencjał. Ilość kombinacji kationów i anionów tworzących ciecze jonowe jest szacowana na 10¹⁸, a właściwości cieczy jonowej powstałej z połączenia danego kationu i anionu ciężko przewidzieć na podstawie samej struktury [44].

4. Właściwości materiałów zmiennofazowych ciało-stale – ciecz

Różnorodność związków zmiennofazowych i ich właściwości pozwala na dopasowanie tych materiałów do konkretnych zastosowań. Możliwa jest również modyfikacja istniejących materiałów na poziomie molekularnym bądź przez tak zwane kapsułkowanie, czyli zamknięcie materiału w otoczce, która nie ulega przemianie fazowej w zakresie temperatury roboczej.

4.1. Właściwości termiczne

Materiały zmiennofazowe powinny wykazywać odpowiednie właściwości termiczne, fizyczne, kinetyczne oraz chemiczne. Możliwość wykorzystania materiału zmiennofazowego w danym zastosowaniu, zależy przede wszystkim od tego czy temperatura w jakiej ulega przemianie fazowej mieści się w określonym przedziale temperaturowym tego zastosowania. Pożądany materiał zmiennofazowy, musi posiadać wysoką entalpię przemiany fazowej co znacznie zwiększa gęstość magazynowania. Duża pojemność cieplna skutkuje gromadzeniem dodatkowej ilości ciepła poza przejściem fazowym, natomiast dobre przewodnictwo cieplne zapewnia szybkie magazynowanie i uwalnianie ciepła oraz pozwala na redukcję powierzchni wymiany ciepła [34,45].

4.2. Właściwości fizyczne

Zmiany objętości materiału zmiennofazowego podczas przejścia fazowego powinny być minimalne, żeby nie uszkodzić aparatury, w której jest zamknięty. Istotne jest także aby w temperaturze roboczej wykazywał niską prężność par, co mogłoby skutkować jego odparowaniem lub pogorszeniem właściwości. Ze względów ekonomicznych materiał powinien posiadać dużą stabilność

cykliczną, czyli być zdolnym wytrzymać jak najwięcej cykli topnienia i krystalizacji, bez utraty swoich właściwości [30].

4.3. Właściwości kinetyczne

Część materiałów zmiennofazowych wykazuje niepożądane zjawisko przechłodzenia, to znaczy, że krystalizacja rozpoczyna się w temperaturze niższej niż topnienie. Ogólnie, pożądana jest możliwie najmniejsza różnica pomiędzy temperaturą topnienia i krystalizacji [5].

4.4. Właściwości chemiczne

Wybrany PCM powinien być nietoksyczny, niepalny, niewybuchowy i nie powodujący korozji metalowych pojemników. Podczas cykli topnienia i krystalizacji nie powinien ulegać rozkładowi ani reakcjom ubocznym [8].

Ponieważ idealny materiał zmiennofazowy, który spełnia wszystkie powyższe kryteria nie istnieje, konieczne są dalsze prace nad poszukiwaniem nowych substancji, które mogą posłużyć do magazynowania energii termicznej. Ostatecznie o wyborze materiału zmiennofazowego do konkretnego zastosowania decyduje temperatura i wielkość entalpii przejścia fazowego.

4.5. Kapsułkowanie materiałów zmiennofazowych

Właściwości istniejących materiałów zmiennofazowych można poprawić, a najlepiej dotychczas poznanym sposobem jest wspomniane wcześniej kapsułkowanie. Proces ten polega na wytworzeniu materiału kompozytowego typu rdzeń-otoczka, w którym rdzeń, czyli wewnątrz kapsułki jest wypełnione materiałem zmiennofazowym a otoczka wytwarzana jest z polimeru lub substancji nieorganicznych np. krzemionki. Technika kapsułkowania pozwala wytworzyć zaawansowany produkt, który posiada większą powierzchnię wymiany ciepła oraz lepsze przewodnictwo termiczne względem czystego materiału zmiennofazowego, ponadto podczas topnienia nie ulega zmianom objętości. Otoczka ogranicza kontakt wnętrza z otoczeniem co zapobiega odparowywaniu materiału zmiennofazowego oraz zwiększa stabilność chemiczną. W przypadku wielu zastosowań niemożliwe jest użycie materiału zmiennofazowego w czystej postaci, ze względu na jego wyciek po stopieniu. Kapsułkowanie pozwala utrzymać materiał w i sypkiej i stałej postaci niezależnie od tego czy substancja w rdzeniu uległa stopieniu czy nie [4,9].

5. Zastosowania materiałów zmiennofazowych ciało-stale – ciecz

Materiały zmiennofazowe wykazują bardzo szerokie zastosowania, a ich potencjał może być wykorzystany zarówno w przemyśle jak i w gospodarstwach domowych. Wykorzystuje się je w budownictwie [46], instalacjach fotowoltaicznych [47], przemyśle motoryzacyjnym [48], tekstyliach [49], a także w elektronice [50] i medycynie [51].

5.1. Budownictwo

Użycie materiałów zmiennofazowych w budownictwie pozwala obniżyć koszty zużycia energii oraz zminimalizować różnice temperatur wewnątrz pomieszczenia w ciągu doby. Preferowany zakres temperatury przejścia fazowego materiału wynosi 18 – 30 °C. Z tego względu w budownictwie stosuje się głównie parafiny, kwasy tłuszczowe, estry, PEG i hydraty soli nieorganicznych [42].

Kapsułkowany materiał zmiennofazowy jest wkomponowany w ściany, sufity lub podłogi, poprzez wcześniejsze zmieszanie z materiałem budowlanym np. gipsem lub cementem. Ciepło jest automatycznie magazynowane i uwalniane w zależności od temperatury otoczenia, dzięki czemu w ciepłe dni wewnątrz jest chłodzone, a gdy temperatura spada zmagazynowana energia termiczna jest uwalniana. Materiały budowlane mogą zawierać nawet 45% materiału zmiennofazowego. Takie kompozyty są w stanie magazynować kilkunastokrotnie więcej energii cieplnej niż materiały konwencjonalne, co pozwala utrzymać optymalną temperaturę wewnątrz przez dłuższy czas pomimo zmian temperatury na zewnątrz [28].

5.2. Instalacje fotowoltaiczne

Słońce jest podstawowym, ekonomicznym i zrównoważonym źródłem energii. Każdego dnia na Ziemię dociera duża ilość energii słonecznej, niemniej jednak efektywne wykorzystanie energii słonecznej jest nadal ograniczone. Dlatego magazynowanie energii słonecznej ma kluczowe znaczenie dla efektywnego wykorzystania odnawialnej energii słonecznej i ograniczenia globalnego ocieplenia [4].

Magazynowanie energii słonecznej za pomocą materiałów zmiennofazowych spełnia dwie funkcje: chłodzi panele słoneczne zapewniając tym samym ich wydajniejszą pracę oraz pozwala zużyć zmagazynowane ciepło do ogrzewania lub wytworzenia dodatkowej energii elektrycznej. W połączeniu z panelami słonecznymi najczęściej stosuje się parafiny oraz kwasy tłuszczowe i ich mieszaniny eutektyczne, rzadziej pojawiają się hydraty soli nieorganicznych lub sole eutektyczne. W zależności od rozwiązania technicznego stosowane materiały mają temperatury topnienia 14 – 147 °C a entalpie przemiany fazowej mieszczą się w przedziale 140 – 280 kJ·kg⁻¹ [52,53].

5.3. Przemysł motoryzacyjny

W przemyśle motoryzacyjnym materiały zmiennofazowe stosuje się do wstępnego podgrzewania katalizatorów, chłodzenia silników, czy też podnoszenia komfortu termicznego pasażerów [7]. Przede wszystkim jednak wykorzystuje się je do chłodzenia akumulatorów i baterii samochodowych, ponieważ systemy chłodzenia cieczą czy powietrzem powodują, że stają się zbyt obszerne i kosztowne. Materiały zmiennofazowe do tego zastosowania powinny ulegać przemianie fazowej w temperaturze 30 – 60 °C [48].

5.4. Przemysł włókienniczy

Podstawową funkcją tekstyliów jest zapewnienie organizmowi człowieka stosunkowo stabilnej temperatury. Materiały zmiennofazowe mogą być zintegrowane z tekstyliami, co może znacznie poprawić ich zdolność izolacyjną, ze względu na dużą pojemność cieplną i prawie stałą temperaturę przemiany fazowej materiałów zmiennofazowych. Obecnie głównymi metodami wytwarzania termostabilnych tekstyliów z udziałem materiałów zmiennofazowych jest ich infiltracja w postaci kapsułkowanej do włókien, tkanin i pianek. Takie tekstylia oprócz tego, że zapewniają ciepło, mogą również pomóc w zapobieganiu przegrzaniu, dlatego ich działanie można określić jako termoregulację. Najbardziej odpowiednie do wytwarzania tekstyliów są materiały zmiennofazowe o temperaturze topnienia od 18 do 35 °C. Są one używane w ubraniach, kocach, kołdrach, materacach i poszewkach na poduszki [9,35].

5.5. Zastosowania biomedyczne

Materiały zmiennofazowe wykazują potencjał do zastosowań biomedycznych, które zapewniają ochronę termiczną, np. specjalne bandaże lub opatrunki na rany oparzeniowe. Tkaniny zawierające PEG mogą być przydatne w zastosowaniach biomedycznych, gdzie pożądane są zarówno właściwości transportu płynów, jak i właściwości antybakteryjne, takie jak gazy chirurgiczne, pieluchy i produkty dla osób nietrzymających moczu [7]. Właściwości termoregulacyjne materiałów zmiennofazowych można również wykorzystać w przechowywaniu próbek krwi oraz produktów biomedycznych [54]. Jednym z najciekawszych zastosowań jest użycie materiałów zmiennofazowych w leczeniu kriochirurgicznym guzów nowotworowych. Materiał zmiennofazowy zapobiega uszkodzeniom termicznym sąsiadujących, zdrowych tkanek. Do badania wybrano materiał zmiennofazowy o dużym utajonym ciepłe i niskim przewodnictwie cieplnym w postaci kapsułkowanej [51].

6. Podsumowanie

Choć wiele zastosowań materiałów zmiennofazowych jest dalej na wczesnym etapie badań to dotychczas zaprezentowane wyniki są obiecujące. Stabilność cykliczna wydaje się być największym problemem w komercjalizacji rozwiązań z ich wykorzystaniem, więc rozwijanie i poszukiwanie nowych metod poprawienia parametrów termicznych materiałów zmiennofazowych może się przyczynić do ich znacznego rozpowszechnienia.

Literatura

1. Fares R.L., Webber M.E.: The impacts of storing solar energy in the home to reduce reliance on the utility, *Nat Energy* 2017, 2, 17001.
2. Farid M.M., Khudhair A.M., Razack S.A.K., Al-Hallaj S.: A review on phase change energy storage: Materials and applications, *Energy Convers Manag*, 2004, 45, 1597–615.
3. Kaizawa A., Maruoka N., Kawai A., Kamano H., Jozuka T., Senda T., et al.:

- Thermophysical and heat transfer properties of phase change material candidate for waste heat transportation system, *Heat Mass Transf Und Stoffuebertragung* 2008, 44, 763–769.
4. Aftab W., Huang X., Wu W., Liang Z., Mahmood A., Zou R.: Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications, *Energy Environ Sci*, 2018, 11, 1392–1424.
 5. Zhu S., Nguyen M.T., Yonezawa T.: Micro- and nano-encapsulated metal and alloy-based phase-change materials for thermal energy storage, *Nanoscale Adv*, 2021, 16.
 6. Qasim M.A., Ali H.M., Khan M.N., Arshad N., Khaliq D., Ali Z., et al.: The effect of using hybrid phase change materials on thermal management of photovoltaic panels – An experimental study. *Sol Energy* 2020, 209, 415–23.
 7. Pielichowska K., Pielichowski K.: Phase change materials for thermal energy storage, *Prog Mater Sci*, 2014, 65, 67–123.
 8. Sharma R.K., Ganesan P., Tyagi V.V., Metselaar H.S.C., Sandaran S.C.: Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage, *Energy Convers Manag* 2015, 95, 193–228.
 9. Lin Y., Jia Y., Alva G., Fang G.: Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage, *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 82, 2730–2742.
 10. Cot-Gores J., Castell A., Cabeza L.F.: Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions, *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16, 5207–5224.
 11. Prieto C., Cooper P., Fernández A.I., Cabeza L.F.: Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants, *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 60, 909–929.
 12. Pardo P., Deydier A., Anxionnaz-Minvielle Z., Rougé S., Cabassud M., Cognet P.: A review on high temperature thermochemical heat energy storage, *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 32, 591–610.
 13. Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D.: Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renew Sustain Energy Rev*, 2009 13, 318–345.
 14. Fernandez A.I., Martinez M., Segarra M., Martorell I., Cabeza L.F.: Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94, 1723–1729.
 15. Hasnain S.M.: Review on sustainable thermal energy storage technologies, part I: Heat storage materials and techniques, *Energy Convers Manag*, 1998, 39, 1127–1138.
 16. De Gracia A., Cabeza L.F.: Phase change materials and thermal energy storage for buildings, *Energy Build* 2015, 103, 414–419.
 17. Shchukina E.M., Graham M., Zheng Z., Shchukin D.G.: Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems, *Chem Soc Rev*, 2018, 47, 4156–4175.
 18. Sharma S.D., Kitano H., Sagara K.: Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications, *Res Reports Fac Eng Mie Univ*, 2004, 29, 31–64.
 19. Sari A.: Thermal reliability test of some fatty acids as PCMs used for solar thermal latent heat storage applications, *Energy Convers Manag*, 2003, 44, 2277–2287.
 20. Özönür Y., Mazman M., Paksoy H.Ö., Evliya H.: Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material, *Int J Energy Res*, 2006, 30, 741–749.
 21. Feldman D., Banu D., Hawes D.: Low chain esters of stearic acid as phase change

- materials for thermal energy storage in buildings, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1995, 36, 311–322.
22. Stamatidou A., Obermeyer M., Fischer L.J., Schuetz P., Worlitschek J.: Investigation of unbranched, saturated, carboxylic esters as phase change materials, *Renew Energy*, 2017, 108, 401–409.
 23. Kou Y., Wang S., Luo J., Sun K., Zhang J., Tan Z.: et al. Thermal analysis and heat capacity study of polyethylene glycol (PEG) phase change materials for thermal energy storage applications, *J Chem Thermodyn*, 2019, 128, 259–274.
 24. Solé A., Neumann H., Niedermaier S., Martorell I., Schossig P., Cabeza L.F.: Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, 126, 125–134.
 25. Höhle S., König-Haagen A., Brüggemann D.: Thermophysical characterization of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, xylitol and erythritol as phase change materials (PCM) for latent heat thermal energy storage (LHTES), *Materials (Basel)*, 2017, 10, 444.
 26. Zhang Z., Salih A.A.M., Li M., Yang B.: Synthesis and characterization of functionalized ionic liquids for thermal storage, *Energy and Fuels*, 2014, 28, 2802–2810.
 27. Matuszek K., Vijayaraghavan R., Forsyth C.M., Mahadevan S., Kar M., MacFarlane D.R.: Pyrazolium Phase Change Materials for Solar-Thermal Energy Storage, *ChemSusChem*, 2019, 12, 1–7.
 28. Schroeder J.: Thermal Energy Storage and Control, *Am Soc Mech Eng*, 1975, 97, 893–896.
 29. Kenisarin M., Mahkamov K.: Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 145, 255–286.
 30. Mohamed S.A., Al-Sulaiman F.A., Ibrahim N.I., Zahir M.H., Al-Ahmed A., Saidur R., et al.: A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems, *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 70, 1072–1089.
 31. Abdolmaleki L., Sadrameli S.M., Pirvaram A.: Application of environmental friendly and eutectic phase change materials for the efficiency enhancement of household freezers, *Renew Energy*, 2020, 145, 233–241.
 32. Kenisarin M.M.: Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review, *Sol Energy*, 2014, 107, 553–575.
 33. Himran S., Suwono A., Mansoori G.A.: Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium, *Energy Sources*, 1994, 16, 117–128.
 34. Abhat A.: Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials, *Sol Energy*, 1983, 30, 313–332.
 35. Sarier N., Onder E.: Organic phase change materials and their textile applications: An overview, *Thermochim Acta*, 2012, 540, 7–60.
 36. Feldman D., Shapiro M.M., Banu D., Fuks C.J.: Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage, *Sol Energy Mater*, 1989, 18, 201–216.
 37. Nikolić R., Marinović-Cincović M., Gadžurić S., Zsigrai I.J.: New materials for solar thermal storage - Solid/liquid transitions in fatty acid esters, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2003, 79, 285–292.
 38. Wang Y., Qin Z., Zhang T., Zhang Z., Li Y.: Effect of encapsulation and additives doping on the thermophysical properties of erythritol for thermal energy storage, *J*

- Renew Sustain Energy, 2020, 12, 24103.
39. Shao X.F., Yang S., Wang C., Yang Y.J., Wang W.J., Zeng Y., et al.: Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature thermal energy storage. (II): Isothermal melting and crystallization behaviors, *Energy*, 2019, 180, 572–583.
 40. Kar M., Matuszek K., MacFarlane D.R.: Ionic Liquids, *Kirk-Othmer Encycl Chem Technol*, 2019, 1–29.
 41. Vijayaraghavan R., Rana U.A., Elliott G.D., MacFarlane D.R.: Protic Ionic Solids and Liquids Based on the Guanidinium Cation as Phase-Change Energy-Storage Materials, *Energy Technol*, 2013, 1, 609–612.
 42. Zhang H., Xu W., Liu J., Li M., Yang B.: Thermophysical properties of dicationic imidazolium-based ionic compounds for thermal storage, *J Mol Liq*, 2019, 282, 474–483.
 43. Matuszek K., Vijayaraghavan R., Forsyth C.M., Mahadevan S., Kar M., MacFarlane D.R.: Pyrazolium Phase Change Materials for Solar-Thermal Energy Storage, *ChemSusChem*, 2019, 12, 1–7.
 44. Ho T.D., Zhang C., Hantao L.W., Anderson J.L.: Ionic liquids in analytical chemistry: Fundamentals, advances, and perspectives, *Anal Chem*, 2014, 86, 262–285.
 45. Tamme R., Bauer T., Buschle J., Laing D., Müller-Steinhagen H., Steinmann W.-D.: Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation, *Int J Energy Res*, 2008, 32, 264–271.
 46. Zhou D., Zhao C.Y., Tian Y.: Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications, *Appl Energy*, 2012, 92, 593–605.
 47. Sharma N.K., Gaur M.K., Malvi C.S.: Application of phase change materials for cooling of solar photovoltaic panels: A review, *Mater Today Proc*, 2021, 5–11.
 48. Jaguemont J., Omar N., Van den Bossche P., Mierlo J.: Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review, *Appl Therm Eng*, 2018, 132, 308–320.
 49. Shi J., Qin M., Aftab W., Zou R.: Flexible phase change materials for thermal energy storage, *Energy Storage Mater*, 2021, 41, 321–342.
 50. Righetti G., Zilio C., Doretto L., Longo G.A., Mancin S.: On the Design of Phase Change Materials based thermal management systems for electronics cooling, *Appl Therm Eng*, 2021, 196, 117276.
 51. Lv Y., Zou Y., Yang L.: Feasibility study for thermal protection by microencapsulated phase change micro / nanoparticles during cryosurgery, *Chem Eng Sci*, 2011, 66, 3941–3953.
 52. Mahian O., Ghafarian S., Sarrafha H., Kasaeian A., Yousefi H., Yan W.-M.: Phase change materials in solar photovoltaics applied in buildings: An overview, *Sol Energy*, 2021, 224, 569–592.
 53. Yu Q., Chen X., Yang H.: Research progress on utilization of phase change materials in photovoltaic/thermal systems: A critical review, *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 149, 111313.
 54. Mondieig D., Rajabalee F., Laprie A., Oonk H.A.J., Calvet T., Cuevas-Diarte M.A.: Protection of temperature sensitive biomedical products using molecular alloys as phase change material, *Transfus Apher Sci*, 2003, 28, 143–148.

Właściwości i zastosowania organicznych materiałów zmiennofazowych ciało stałe – ciecz

Słowa kluczowe: materiały zmiennofazowe, magazynowanie energii termicznej

Streszczenie: Jednym z największych wyzwań współczesnego świata jest opracowanie nowych technologii efektywnego magazynowania i konwersji energii. Materiały zmiennofazowe wykazują olbrzymi potencjał w magazynowaniu energii termicznej. Są to materiały zdolne do akumulacji ciepła podczas przejścia fazowego. W tej pracy została omówiona zasada działania materiałów zmiennofazowych, ich klasyfikacja, charakterystyka i właściwości organicznych materiałów zmiennofazowych bazujących na przemianie ciało stałe – ciecz oraz ich możliwe zastosowania.

Properties and applications of solid – liquid organic phase change materials

Keywords: phase change materials, thermal energy storage

Abstract: One of the main challenges of the modern world is the development of novel energy conversion and storage technologies. Phase change materials (PCMs) reveal great potential in thermal energy storage. PCMs are materials able to accumulate heat during the phase transition. In this work the working principle of PCMs was discussed, along with their classification, characterization and properties of solid – liquid PCMs and their possible applications.

Dawid Janasik¹

Fluorowy rezonans magnetyczny w połączeniu z optycznym obrazowaniem fluorescencyjnym

1. Wprowadzenie

Głównym celem nowoczesnych technik diagnostycznych i obrazowych jest wizualizacja procesów biologicznych zachodzących na poziomie molekularnym i komórkowym.[1]–[4] Każda z technik obrazowania ma zalety i ograniczenia. Przykładowo obrazowanie optyczne, które jest bardzo czułe, lecz cechuje się słabą penetracją tkanek. Z tego względu połączenie technik obrazowania może rozwiązać pewne ograniczenia jak i polepszyć parametry uzyskanych obrazów. Ponadto coraz częściej konieczne jest łączenie wielu zjawisk fizycznych w celu poprawy wartości diagnostycznej, co niejako wymusza wielozadaniowość sond kolejnych generacji. Nic więc dziwnego, że koncepcja sond multimodalnych zyskała dużą popularność w ciągu ostatniej dekady.[1], [3], [5]–[8] Okazuje się jednak, że integracja wielu technik obrazowania w jednej cząsteczce nie jest wcale łatwa, a rozwój w tej dziedzinie doprowadził do zaskakujących rozwiązań.[6], [9], [10]

Obrazowanie rezonansem magnetycznym (MRI) jest nieinwazyjną metodą uzyskiwania obrazów wnętrza obiektów, w tym ludzkiego ciała. Jej zastosowania głównie obejmują diagnostykę medyczną, gdzie najchętniej wykorzystuje się badania na bazie jąder wodoru, tzw. ¹H MRI. Możliwe jest również użycie innych jąder magnetycznych, takich ¹⁹F, ³¹P, ¹³C, ²³Na i ³He. Wśród tych jąder najciekawszym jest fluor, którego użycie po raz pierwszy odnotowano na początku lat siedemdziesiątych XX wieku. W tym okresie obserwowano duży rozwój technologii MRI jak i chemii fluoru. Ten trend utrzymuje się do dzisiaj ze względu na właściwości tego pierwiastka. Związki chemiczne zawierające fluor praktycznie nie występują w tkankach miękkich. Pomaga to rozwiązać problem sygnału tła typowy w metodzie ¹H MRI związany z wysoką zawartością wody w organizmie. Inne atrakcyjne właściwości jądra fluoru to szeroki zakres zmian przesunięcia chemicznego (~350 ppm), stosunek żyroskopowy (40,05 MHz/T), częstość izotopu ¹⁹F (100 %) i podobna czułość do ¹H (83 %). Poza tym możliwe jest użycie tego samego skanera zarówno dla modalności ¹H, jak i ¹⁹F.[11] Interesujące jest wykorzystanie szerokiego zakresu zmian przesunięcia chemicznego fluoru do opracowania tzw. inteligentnych sond molekularnych. Są one zdolne do wykrywania aktywności enzymatycznej lub nawet zmian parametrów mikrośrodowiska poprzez zmianę intensywności sygnału czy przesunięcia chemicznego.[12]

¹ Dawid.Janasik@polsl.pl, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5/>

Optyczne obrazowanie fluorescencyjne (OFI) stało się jedną z najważniejszych technik obrazowania w czasie rzeczywistym.[6] Jest wykorzystywane do badania zjawisk molekularnych zarówno w żywych komórkach, jak i próbkach tkanek *ex vivo*. Ostatnio OFI jest coraz częściej stosowane przy obrazowaniu endoskopowym, chirurgii wspomaganą fluorescencją oraz w szerokiej gamie eksperymentów biologicznych.[20–22]

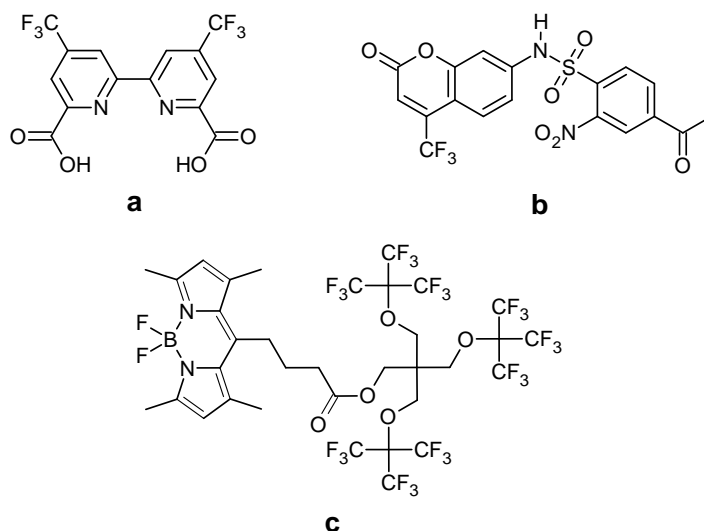
Powyższe techniki obrazowania zyskały na popularności w ostatnich latach, a ich równoczesne użycie prowadzi do znacznej poprawy jakości obrazów, jak i do uzyskania cennych informacji diagnostycznych. W niniejszej pracy zestawiono wszystkie doniesienia dotyczące multimodalnych sond ^{19}F MRI/OFI, a przy ich opisie skupiono się na strukturze chemicznej, biokompatybilności, toksyczności oraz na potencjalnych zastosowaniach.

2. Projektowanie i badanie multimodalnych sond ^{19}F MRI/OFI

Rozdzielczość rezonansu magnetycznego z użyciem fluoru umożliwia obrazowanie obiektów o rozmiarze około 1 mm.[11,17] Jest to wystarczające do lokalizacji znaczników ^{19}F czy do obrazowania wybranych części ciała, ale nie nadaje się do obrazowania na poziomie komórkowym. Obrazowanie optyczne z kolei doskonale nadaje się do pracy z makroskopowymi i mikroskopowymi obiektami, takimi jak tkanki lub pojedyncze komórki.[18,19] Z drugiej strony, trudno jest zastosować tę metodę do obrazowania całego ciała ze względu na ograniczoną penetrację tkanki. Połączenie więc obu tych modalności pozwala uzyskać informacje anatomiczne 3D poprzez wykorzystanie dużego zasięgu penetracji ^{19}F MRI. OFI natomiast oferuje selektywne obrazowanie zjawisk biochemicznych, które MRI wykrywa w mniejszym stopniu. Do tej pory pojawiło się prawie 40 artykułów, które poruszały syntezę i możliwe zastosowania sond ^{19}F MRI/OFI. Opracowano kilka rodzajów takich platform, które można zasadniczo podzielić na nanocząsteczki (krzemionkowe i polimerowe, kapsułki, hiperrozgałęzione polimery, nanoemulsje lub nanokompozyty) oraz małowcząsteczkowe związki o dobrze zdefiniowanej strukturze.

2.1. Struktury małowcząsteczkowe

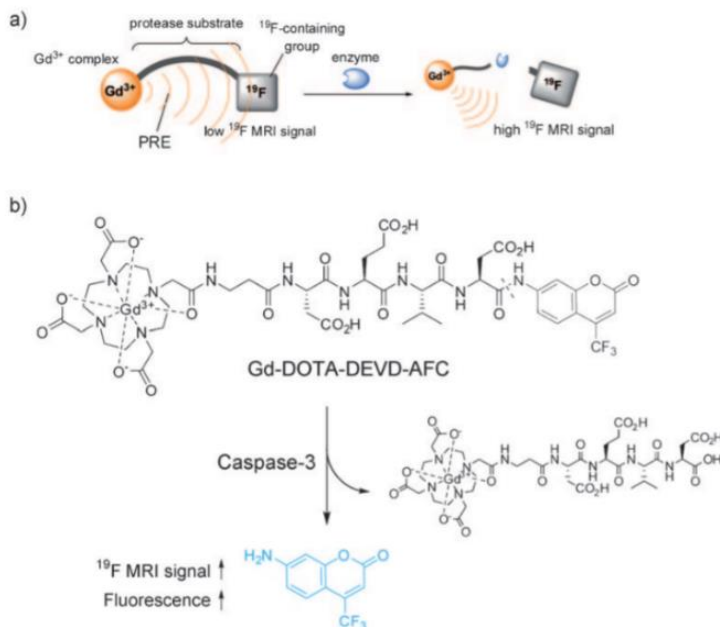
Konstrukcja podwójnej sondy ^{19}F MRI/OFI musi uwzględniać wymagania dla kontrastów ^{19}F , takie jak duża zawartość atomów ^{19}F czy dobre właściwości relaksacyjne. W odniesieniu do OFI sonda powinna emitować przy odpowiedniej długości fali oraz wydajność kwantowa emisji powinna być możliwie jak największa. Najprostszym sposobem osiągnięcia tych celów jest użycie małowcząsteczkowych fluorowęglowodorów z odpowiednimi grupami fluoroforowymi.



Rysunek 1. Małocząsteczkowe związki jako bimodalne środki kontrastowe ¹⁹F MRI/OFI. a) 4,4'-bis(trifluorometylo)-2,2'-dipirydyna; b) Struktura zmodyfikowanych cząsteczek AFC do wykrywania aktywności transferazy; c) Emiter na bazie BODIPY z 27 równoważnymi atomami fluoru [Opracowanie własne na podstawie [20], [21]]

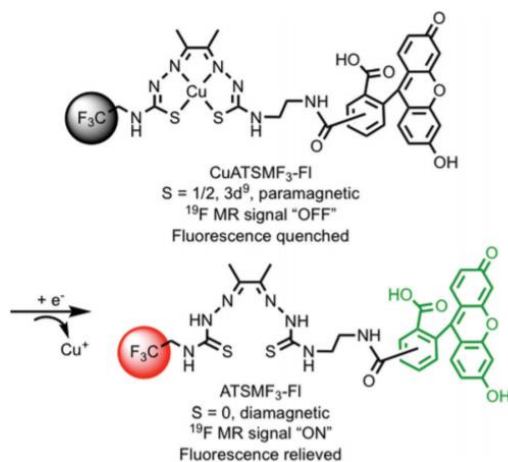
Prostą sondą bimodalną może być kompleks kwasu dikarboksylowego (Rysunek 1a) z jonami paramagnetyków Dy(III) lub Tb(III).[22] Innym przykładem są cząsteczki oparte o strukturę 7-amino-4-trifluorometylokumaryny (AFC), którą wykorzystwała japońska grupa badawcza otrzymując sondę wrażliwą na transferazy (Rysunek 1b). Nie odniosła ona wielkiego sukcesu pomimo bardzo dobrych właściwości fluorescencyjnych cząsteczki. Otóż pod wpływem enzymu dochodziło do zmiany przesunięcia chemicznego sygnału ¹⁹F NMR o zaledwie 0,2 ppm.[21] Taka zmiana jest bardzo trudna do zarejestrowania co wymusza poszukiwanie innych rozwiązań. Inna grupa badawcza zaproponowała połączenie AFC do kompleksu Gd(III)-DOTA i peptydu (DEVD) wrażliwego na kaspazę-3 (Rysunek 2). To właśnie pod wpływem działania enzymu dochodziło do uwolnienia jednostki AFC co skutkowało wzrostem intensywności sygnałów ¹⁹F NMR jak i fluorescencji.[23]

Bardzo interesujące rozwiązanie wkorzystuje strukturę BODIPY, którą zmodyfikowano grupą funkcyjną zawierającą aż 27 atomów fluoru (Rysunek 1c). Pozwoliło to uzyskać wyraźny obraz przy stężeniu 10 mM, gdzie dla obrazowania fluorescencyjnego udało się wykryć sygnał już przy 50 μM. Sonda jednak nie była idealna, gdyż konieczne było użycie rozpuszczalnika organicznego, ze względu na niewielką rozpuszczalność w wodzie.[20]



Rysunek 2. Struktura sondy Gd-DOTA-DEVD-AFC i zasada wykrywania enzymu kaspazy-3 [23]

Całkiem odmienną koncepcją bimodalnego środka $^{19}\text{F}/\text{OFI}$ jest kompleks miedzi z grupą $-\text{CF}_3$ i fluoresceiną zaproponowany przez Kadakia i in.[7] Okazało się, że sygnały ^{19}F i FL mogły być aktywowane poprzez redukcję $\text{Cu}(\text{II})$ do $\text{Cu}(\text{I})$ (Rysunek 3). W postaci utlenionej $\text{Cu}(\text{II})$ zachowywał się jak paramagnetyk i wyciszał sygnał ^{19}F NMR. Sonda była przeznaczona do wykrywania niedotlenienia komórkowego, co zademonstrowano poprzez inkubację komórek HeLa w roztworze $30 \mu\text{M}$. [24]

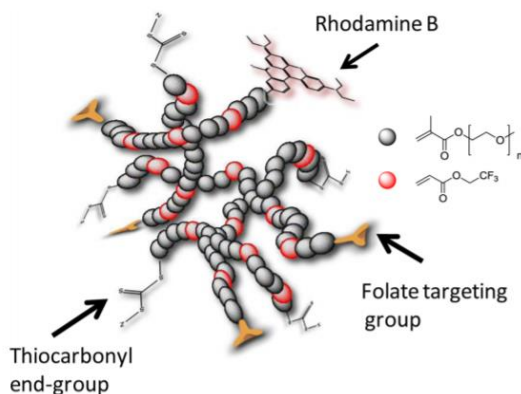


Rysunek 3. Kompleks miedzi z fluoresceiną jako sonda bimodalna do obrazowania niskiego stężenia tlenu w tkankach [7]

2.2. Polimery

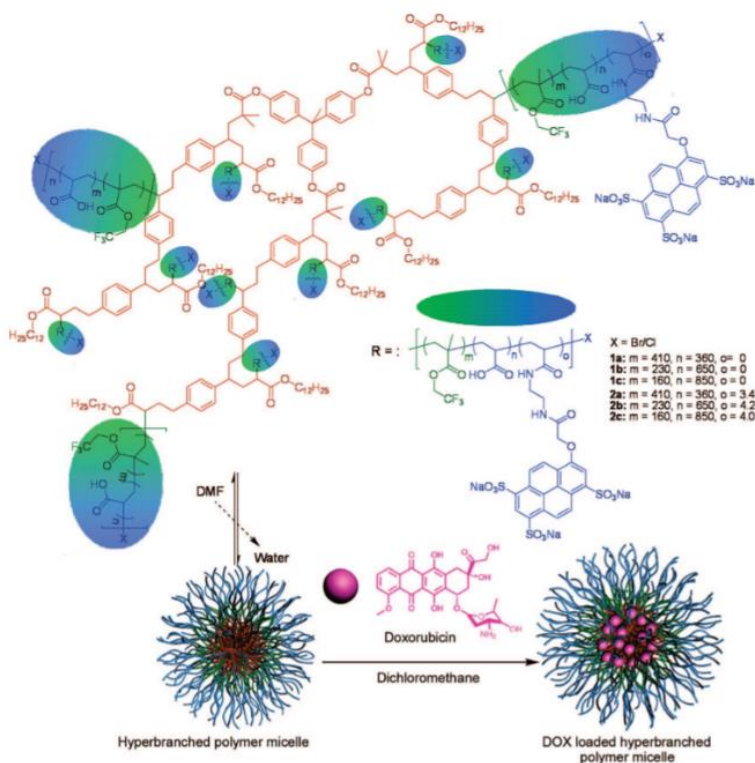
Polimery są popularnym przedmiotem badań jako sondy ^{19}F MRI od wielu lat. Duża liczba dostępnych monomerów oferuje wiele kombinacji, podczas gdy ich łatwa funkcjonalizacja umożliwia precyzyjne dostrajanie właściwości polimeru. Wadą materiałów polimerowych jako środków kontrastowych jest ich polidispersyjność, która musi być zminimalizowana w celu osiągnięcia podobnych właściwości farmakokinetycznych całej próbki.

Powyższy problem udało się wyeliminować stosując nową metodę polimeryzacji zwaną odwracalnym, addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT).[25] W tym przypadku akrylan trifluoroetylu został kopolimeryzowany z metakrylanem glikolu etylenowego, aby zapewnić hiperrozgałęziony polimer z wieloma miejscami funkcjonalizacji. Dodatkowo cząsteczka została zmodyfikowana kwasem foliowym i znacznikami fluorescencji (rodamina B lub NIR797). Polimer wykazywał rozpuszczalność w wodzie, gdy zawierał do 20% fluorowanego monomeru. Selektywna akumulacja polimeru została zobrazowana w komórkach czerniaka myszy B16 po zaledwie dwóch godzinach od wstrzyknięcia.[25]



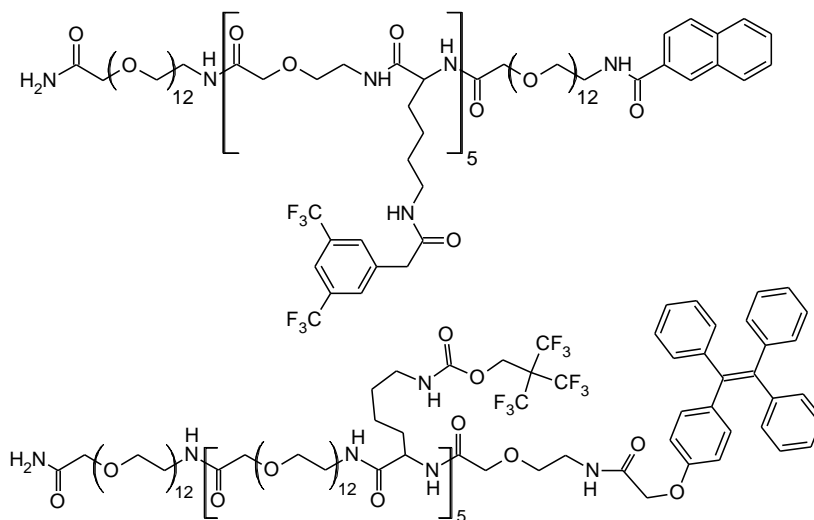
Rysunek 4. Schematyczna reprezentacja hiperrozgałęzionego polimeru modyfikowanego kwasem foliowym i rodaminą B [25]

Część fluorowanych polimerów może działać jako platforma do dostarczania leków. Taką koncepcję zaproponowała grupa Du i in. otrzymując micelle polimeru składającego się z 4-chlorometylostyrenu, akrylanu dodecyłu, 1,1-trifluoroetyloakrylanu i akrylanu tert-butylo.[26] Kopolimer mógł być wypełniony różnymi terapeutykami, w tym przypadku była to dokсорubicyna (Rysunek 5). Tak zaprojektowane nanostruktury wykazywały silną cytotoksyczność w komórkach rakowych, co zostało udowodnione podczas śledzenia uwalniania leku.



Rysunek 5. Micelarna struktura kopolimeru wypełniona doksorubicyną [26]

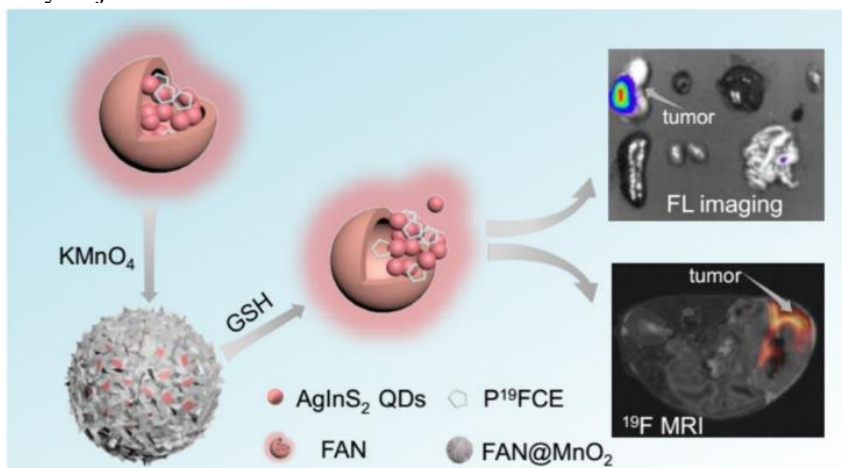
Podobny sposób dostarczania leków, lecz kontrolowany temperaturą; został zaproponowany przez grupę Zhu i wsp. Polymer składał się z łańcucha peptydowego poliamidu, glikolu etylenowego, 2-(3,5-bis(trifluorometylo)fenylo) kwasu octowego oraz z modyfikowanej L-lizyny (Rysunek 6). Budowa polimeru umożliwiała zamknięcie leku wewnątrz agregatu w postaci nanoemulsji. Po podgrzaniu polimer zwiększał swoją objętość, uwalniając lek.[38] Dalsze badania doprowadziły do modyfikacji cząsteczki grupami perfluoro-tert-butylowymi, co zmniejszyło limit wykrywalności do około 1 mM. Obydwa polimery zostały użyte w badaniach guza myszy, co pokazało, że zastosowany fluorofor wykazuje bardzo dużą wydajność kwantową przy wysokich stężeniach (zazwyczaj obserwuje się odwrotną tendencję).[28]



Rysunek 6. Struktury chemiczne wrażliwych na temperaturę poliamidów [Opracowanie własne na podstawie [27], [28]]

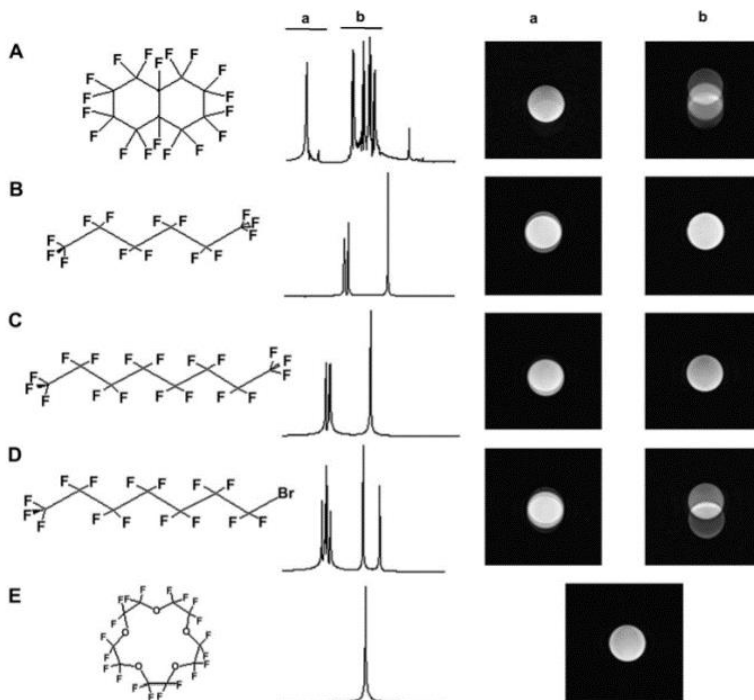
2.3. Kapsułki polimerowe

Większość związków fluoroorganicznych nie jest rozpuszczalna w środowisku wodnym, co wymusza modyfikowanie ich hydrofilowymi grupami funkcyjnymi. Alternatywnym podejściem jest oddzielenie fazy fluorowej od fazy wodnej za pomocą powłoki hydrofilowej. W tym celu najchętniej stosuje się polimery hydrofilowe, ponieważ mogą zamknąć w swojej strukturze związki hydrofobowe przy zachowaniu ich natywnej rozpuszczalności. Synteza takich kapsułek jest stosunkowo prosta i ogranicza się do wymieszania monomerów i powolnej polimeryzacji.



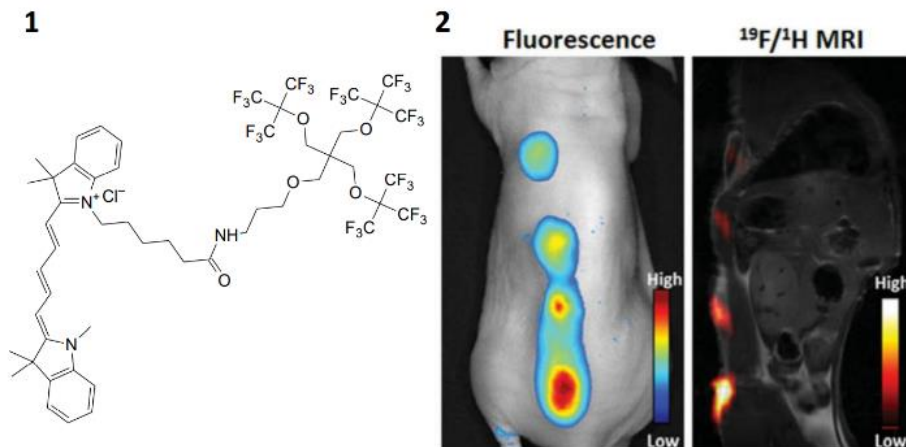
Rysunek 7. Obraz ¹⁹F MRI i aktywacja sygnału fluorescencyjnego nanokapsułek pokrytych MnO₂ [29]

Najczęściej używane są polimery znane z zastosowań medycznych, takie jak kopolimer kwasu mlekowego i glikolowego (PLGA) lub glikolu polietylenowego (PEG).[30] Bardziej skomplikowane układy opierają się o powłoki oleinianowe pokryte tlenkami nieorganicznymi np. tlenkiem manganu czy żelaza, jak na rysunku 7.[29], [31] Ponadto, w celu zwiększenia bioselektywności można je modyfikować grupami funkcyjnymi (kwas foliowy czy przeciwciała).[30], [31]



Rysunek 8. Widma ^{19}F NMR i struktura molekularna perfluorowęglowodorów: (A) perfluorodekalina, (B) perfluoroheksan, (C) perfluorooktan, (D) perfluoro bromek oktylu, (E) eter perfluoro-15-koronowy [30]

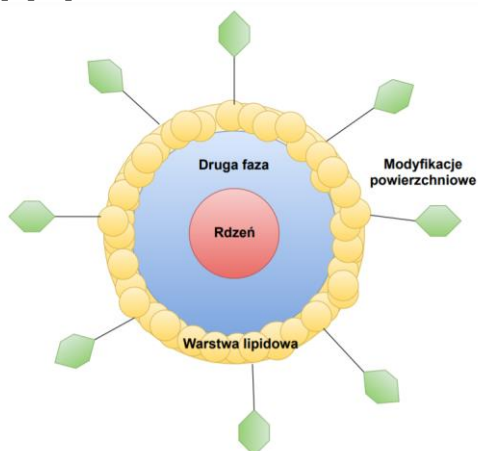
Wielkość stosowanych kapsułek zależy od metody syntezy i użytego polimeru. W przypadku bimodalnych sond ^{19}F MRI/OFI średnica kapsułek oscyluje w granicach od 50 do 2000 nm. W środku kapsułki można zamknąć popularne już środki kontrastowe do obrazowania ^{19}F MRI (Rysunek 8), jak bromek perfluorooktylu (PFOB) czy eter perfluoro-15-koronowy (PFCE).[30]–[32] Innym podejściem jest opracowanie własnych barwników fluorescencyjnych, które można sprzęgać z fluorowanymi dendronami (Rysunek 9.1).[32] Do takich celów najczęściej używany jest barwnik Cy5.5, którego zawartość w odniesieniu do całej kapsułki wynosi ok. 5%.[32] Dla fluoru ta zawartość jest znacznie większa i może osiągnąć nawet 50%.[29]–[32]



Rysunek 9. (1) Modyfikowany barwnik stosowany jako rdzeń nanokapsulek PLGA, (2) obrazowanie fluorescencyjne i ^{19}F MRI zwierzęcia po wstrzyknięciu środka kontrastowego [32]

2.4. Nanoemulsje

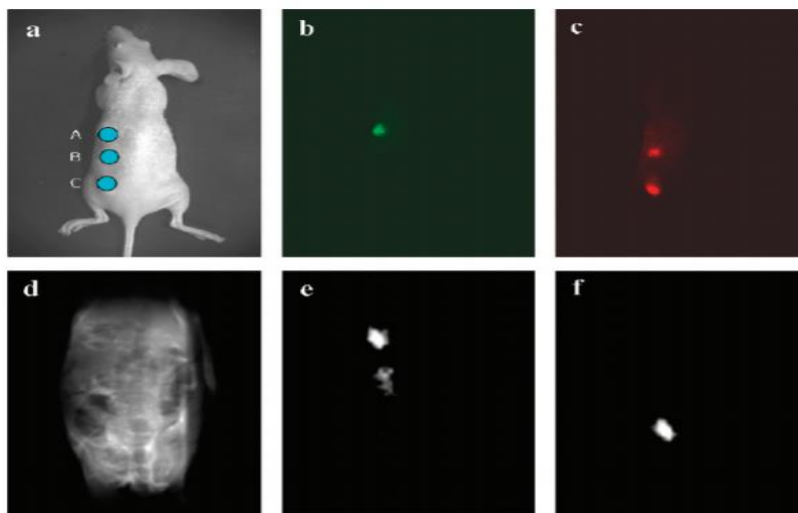
Naśladowanie naturalnych emulsji tłuszcz-woda jest prostym sposobem przygotowania rozpuszczalnych w wodzie środków kontrastowych ^{19}F . W przeciwieństwie do naturalnych emulsji o rozmiarach mikrometrów, perfluorowęglowodory są zazwyczaj otrzymywane w postaci nanoemulsji. Schemat bimodalnych emulsji do obrazowania ^{19}F MRI/OFI przedstawiono na rysunku 10. Średni rozmiar nanokropel osiąga 150 nm, gdzie możliwa jest również dalsza funkcjonalizacja powierzchni za pomocą ligandów czy znaczników fluorescencji. Nanoemulsje są bardzo stabilne, a okres ich przydatności sięga od 2 do 3 miesięcy przy wysokiej odporności na zmiany pH i zawartości soli.[33]–[36]



Rysunek 10. Ogólna struktura bimodalnych emulsji ^{19}F MRI/OFI [Opracowanie własne]

Bimodalne nanoemulsję najczęściej są przygotowywane poprzez wirowanie perfluorowęglowodoru, barwnika i środka powierzchniowo czynnego w rozpuszczalniku wodno-organicznym, a następnie homogenizację siłami ścinającymi.[33], [34] Inne procedury obejmują nawodnienie cienkiej warstwy składników organicznych przez sonikację lub mikrofluidyzację.[35], [36] Stosując te metody można otrzymać cząstki składające się z ciekłego rdzenia PFCE lub PFOB otoczonego warstwą zewnętrzną lipidów lub środków powierzchniowo czynnych. W niektórych przypadkach rdzeń zamyka się przez drugą hydrofobową fazę węglowodorów, co prowadzi do otrzymania emulsji 3-fazowej.[34], [35] Znacznik fluorescencyjny może znajdować się w rdzeniu, w warstwie lipidowej [33] lub na powierzchni surfaktanta.[33], [35]–[37]

Możliwe jest także uzyskanie rdzenia dwufazowego, który oferuje możliwość rozpuszczania dwóch barwników o różnych długościach fal emisji w każdej z faz.[34] W jednej z takich nanoemulsji zastosowano wielobarwne kropki kwantowe CdSe/ZnS, które wymagały wprowadzenia 1*H*,1*H*,2*H*-perfluorodekanotiolu jako ligandu w celu osiągnięcia zgodności z fazą PFCE/PFOB.[38] Wczesniejsze badania pokazały wielokolorowe obrazy OFI używając właśnie nanoemulsji 3-fazowych. Osiągnięto to poprzez rozpuszczenie różnych znaczników ¹⁹F MRI w rdzeniu emulsji. W sumie pozwoliło to na 12 kombinacji i detekcję oznaczonych komórek.[39] Strategia ta jest interesująca z punktu widzenia monitorowania terapii komórkowej, ale zakres opublikowanych wyników obejmował jedynie obrazowanie miejsc wstrzyknięcia w modelu myszy (Rysunek 11).[39]



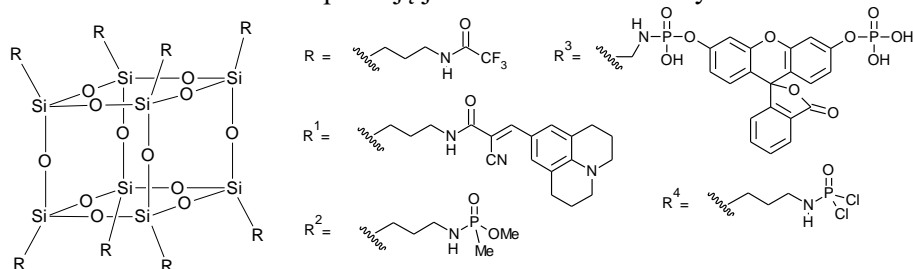
Wykres 11. Wykrywanie *in vivo* za pomocą OFI ¹H MR i ¹⁹F MR (a) obrazów myszy z różnymi typami komórek oznaczonych emulsjami nanokompozytowymi PFC/[CdSe/ZnS]; (b) obraz z zielonym filtrem; (c) obraz z czerwonym filtrem; (d) obraz ¹H MRI; (e) obraz ¹⁹F MRI e) PFCE; (f) PFOB [39]

Ogólnie zastosowania nanoemulsji jako podwójnych czynników ¹⁹F/OFI obejmują monitorowanie dostarczania leków ukierunkowanych na komórki raka,

stany zapalne, powiększone węzły chłonne oraz znaczone komórki dedrytyczne.[33], [35], [37], [38], [40] W przypadku obrazowania komórek nowotworowych powierzchnię nanocząsteczek sprzęga się z przeciwciałami lub kwasem foliowym w celu zwiększenia bioselektywności.[37], [38]

2.5. Nanocząsteczki na bazie krzemionki

Ostatnią grupą bimodalnych sond ^{19}F MRI/OFI są wysoce stabilne nanocząstki krzemionki, które mogą być modyfikowane na powierzchni, a ich pory mogą być wypełnione innymi substancjami np. lekami. Koncepcja sondy dwumodalnej na bazie krzemionki została jako pierwsza przedstawiona przez grupę Tanaka i in.[41] Kluczową ideą było zastosowanie sześciennych struktur na bazie tlenku krzemu (polyoctahedral silsesquioxanes - POSS) z 9-15 równoważnymi atomami fluoru do oznaczania nanocząsteczek krzemionki (Rysunek 12). Cząsteczki tego typu wykorzystano do badań aktywności enzymatycznej jak i monitorowania polarności roztworu. Wykazują one bardzo wyraźny sygnał ^{19}F NMR przy niewielkiej zawartości fluoru (około 1%). Właściwości fluorescencyjne mogą być osiągnięte już przez same nanocząsteczki, lecz można wzmocnić ich sygnał modyfikując powierzchnię grupami takimi jak fluoresceina. Niewątpliwą zaletą tych układów jest doskonała biokompatybilność i rozpuszczalność w wodzie. Ze względu na wysoką stabilność i specyficzną strukturę mogą się one odkładać w tkankach co utrudnia ich aplikację jako sond multimodalnych ^{19}F MRI/OFI.



Rysunek 12. Struktury chemiczne rozpuszczalne w wodzie perfluorowanych struktur POSS. R – znacznik ^{19}F ; R^1 , R^3 – znaczniki OFI; R^2 , R^4 – linkery [Opracowanie własne na podstawie [41]–[43]]

3. Podsumowanie

^{19}F MRI i OFI to stale rozwijające się dziedziny obiecujących badań. Ważnym kierunkiem jest połączenie tych technik obrazowania, co pozwoli na ukazanie pozytywnych aspektów każdej modalności i ominięcie ich wad. W tym połączeniu ^{19}F MRI oferuje informacje anatomiczne 3D, a OFI monitoruje zjawiska biochemiczne na poziomie komórkowym. Ma to kluczowe znaczenie z punktu widzenia poprawy diagnostyki i leczenia klinicznego różnych schorzeń, zwłaszcza neurologicznych i onkologicznych. Może to być także korzystne dla monitorowania postępu terapii przy użyciu różnych metod *in vivo* i *ex vivo*.

Rozwój technik multimodalnych coraz bardziej ukierunkowany jest na połączenie platform obrazujących z terapią różnych schorzeń.[7] Komercjalizacja

środków monitorujących postęp terapii może być bardziej atrakcyjna ekonomicznie dla przemysłu farmaceutycznego. W takim przypadku wymagania regulacyjne i koszty badań klinicznych środka terapeutycznego powinny być niższe niż łączne koszty środka kontrastowego i leku, opracowanych oddzielnie. Inną ścieżką postępu może okazać się konstrukcja nowoczesnej aparatury zdolnej do obrazowania multimodalnych funkcji, co przełoży się na szybszy rozwój środków kontrastowych.

Ogólnie rzecz biorąc, obrazowanie ^{19}F MRI w połączeniu z OFI jest bardzo obiecującym podejściem, które z pewnością znajdzie zastosowanie we współczesnej medycynie. Szczególnie biorąc pod uwagę stale rosnące zapotrzebowanie na dokładniejsze metody diagnostyczne.

Literatura

1. R. Weissleder and M. J. Pittet, "Imaging in the era of molecular oncology," *Nature*, vol. 452, no. 7187, pp. 580–589, Apr. 2008, doi: 10.1038/nature06917.
2. H. Kobayashi, M. R. Longmire, M. Ogawa, and P. L. Choyke, "Rational chemical design of the next generation of molecular imaging probes based on physics and biology: mixing modalities, colors and signals," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 9, p. 4626, 2011, doi: 10.1039/c1cs15077d.
3. L. Martí-Bonmatí, R. Sopena, P. Bartumeus, and P. Sopena, "Multimodality imaging techniques," *Contrast Media Mol. Imaging*, vol. 5, no. 4, pp. 180–189, Jul. 2010, doi: 10.1002/cmml.393.
4. R. Kumar, P. Gautam, Ritambhara, S. Vijayaraghavalu, G. C. Shukla, and M. Kumar, "Imaging and future perspectives for diagnosis of complex diseases," *Clin. Epidemiol. Glob. Heal.*, vol. 8, no. 4, pp. 1119–1120, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.cegh.2020.04.001.
5. N. Cakić *et al.*, "Paramagnetic lanthanide chelates for multicontrast MRI," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 59, pp. 9224–9227, 2016, doi: 10.1039/c6cc04011j.
6. J. Zhao *et al.*, "Recent developments in multimodality fluorescence imaging probes," *Acta Pharm. Sin. B*, vol. 8, no. 3, pp. 320–338, May 2018, doi: 10.1016/j.apsb.2018.03.010.
7. D.-E. E. Lee, H. Koo, I.-C. C. Sun, J. H. Ryu, K. Kim, and I. C. Kwon, "Multifunctional nanoparticles for multimodal imaging and theragnosis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 7, pp. 2656–2672, 2012, doi: 10.1039/C2CS15261D.
8. L. E. Jennings and N. J. Long, "'Two is better than one'—probes for dual-modality molecular imaging," *Chem. Commun.*, no. 24, p. 3511, 2009, doi: 10.1039/b821903f.
9. S. R. Cherry, "Multimodality in vivo imaging system: Twice the Power or Double the Trouble?," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 8, no. 1, pp. 35–62, Aug. 2006, doi: 10.1146/annurev.bioeng.8.061505.095728.
10. A. Louie, "Multimodality Imaging Probes: Design and Challenges," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 5, pp. 3146–3195, May 2010, doi: 10.1021/cr9003538.
11. R. Pujales-Paradela *et al.*, "Gadolinium(III)-Based Dual $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ Magnetic Resonance Imaging Probes," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 25, no. 18, pp. 4782–4792, Mar. 2019, doi: 10.1002/chem.201806192.
12. M. H. Cho, S. H. Shin, S. H. Park, D. K. Kadayakkara, D. Kim, and Y. Choi, "Targeted, Stimuli-Responsive, and Theranostic ^{19}F Magnetic Resonance Imaging

- Probes,” *Bioconjug. Chem.*, vol. 30, no. 10, pp. 2502–2518, Oct. 2019, doi: 10.1021/acs.bioconjchem.9b00582.
13. J. Cheon and J.-H. Lee, “Synergistically Integrated Nanoparticles as Multimodal Probes for Nanobiotechnology,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1630–1640, Dec. 2008, doi: 10.1021/ar800045c.
 14. T. Buckle, P. T. K. Chin, and F. W. B. van Leeuwen, “(Non-targeted) radioactive/fluorescent nanoparticles and their potential in combined pre- and intraoperative imaging during sentinel lymph node resection,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 48, p. 482001, Dec. 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/48/482001.
 15. M. Nahrendorf *et al.*, “Hybrid PET-optical imaging using targeted probes,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 107, no. 17, pp. 7910–7915, Apr. 2010, doi: 10.1073/pnas.0915163107.
 16. C. Guo, M. Xu, S. Xu, and L. Wang, “Multifunctional nanoprobe for both fluorescence and ¹⁹F magnetic resonance imaging,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 21, pp. 7163–7168, 2017, doi: 10.1039/C7NR01858D.
 17. M. L. James and S. S. Gambhir, “A molecular imaging primer: Modalities, imaging agents, and applications,” *Physiol. Rev.*, vol. 92, no. 2, pp. 897–965, 2012, doi: 10.1152/physrev.00049.2010.
 18. H. Tong, K. Lou, and W. Wang, “Near-infrared fluorescent probes for imaging of amyloid plaques in Alzheimer’s disease,” *Acta Pharm. Sin. B*, vol. 5, no. 1, pp. 25–33, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.apsb.2014.12.006.
 19. X.-D. X. Li *et al.*, “Multimodality imaging in nanomedicine and nanotheranostics,” *Cancer Biol. Med.*, vol. 13, no. 3, pp. 339–348, 2016, doi: 10.20892/j.issn.2095-3941.2016.0055.
 20. A. M. Huynh *et al.*, “Small BODIPY Probes for Combined Dual ¹⁹F MRI and Fluorescence Imaging,” *ChemMedChem*, vol. 11, no. 14, pp. 1568–1575, Jul. 2016, doi: 10.1002/cmdc.201600120.
 21. M. Ito *et al.*, “Universal Caging Group for the in-Cell Detection of Glutathione Transferase Applied to ¹⁹F NMR and Bioluminogenic Probes,” *ChemBioChem*, vol. 13, no. 10, pp. 1428–1432, Jul. 2012, doi: 10.1002/cbic.201200242.
 22. T. Güden-Silber, K. Klein, and M. Seitz, “4,4’-Bis(trifluoromethyl)-2,2’-bipyridine – a multipurpose ligand scaffold for lanthanoid-based luminescence/¹⁹F NMR probes,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 38, p. 13882, 2013, doi: 10.1039/c3dt50842k.
 23. S. Mizukami, R. Takikawa, F. Sugihara, M. Shirakawa, and K. Kikuchi, “Dual Functional Probe to Detect Protease Activity for Fluorescence,” 2009.
 24. R. T. Kadakia, D. Xie, D. Martinez, M. Yu, and E. L. Que, “A dual-responsive probe for detecting cellular hypoxia using ¹⁹F magnetic resonance and fluorescence,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 60, pp. 8860–8863, 2019, doi: 10.1039/C9CC00375D.
 25. B. E. Rolfe *et al.*, “Multimodal Polymer Nanoparticles with Combined ¹⁹F Magnetic Resonance and Optical Detection for Tunable, Targeted, Multimodal Imaging in Vivo,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 6, pp. 2413–2419, Feb. 2014, doi: 10.1021/ja410351h.
 26. W. Du, Z. Xu, A. M. Nyström, K. Zhang, J. R. Leonard, and K. L. Wooley, “¹⁹F- and Fluorescently Labeled Micelles as Nanoscopic Assemblies for Chemotherapeutic Delivery,” *Bioconjug. Chem.*, vol. 19, no. 12, pp. 2492–2498, Dec. 2008, doi: 10.1021/bc800396h.
 27. J. Zhu *et al.*, “Peptidic Monodisperse PEG ‘combs’ with Fine-Tunable LCST and Multiple Imaging Modalities,” *Biomacromolecules*, vol. 20, no. 3, pp. 1281–1287, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.biomac.8b01693.

28. J. Zhu *et al.*, "Peptidic Monodisperse PEG 'Comb' as Multifunctional 'Add-On' Module for Imaging-Traceable and Thermo-Responsive Theranostics," *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 9, no. 3, p. 1901331, Feb. 2020, doi: 10.1002/adhm.201901331.
29. Y. Zhang, Q. Ma, Y. Yan, C. Guo, S. Xu, and L. Wang, "Intratumoral Glutathione Activatable Nanoprobes for Fluorescence and ¹⁹F Magnetic Resonance Turn-On Imaging," *Anal. Chem.*, vol. 92, no. 23, pp. 15679–15684, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c04301.
30. M. Srinivas, L. J. Cruz, F. Bonetto, A. Heerschap, C. G. Figdor, and I. J. M. de Vries, "Customizable, multi-functional fluorocarbon nanoparticles for quantitative in vivo imaging using ¹⁹F MRI and optical imaging," *Biomaterials*, vol. 31, no. 27, pp. 7070–7077, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.05.069.
31. Y. Li, H. Zhang, C. Guo, G. Hu, and L. Wang, "Multiresponsive Nanoprobes for Turn-On Fluorescence/ ¹⁹F MRI Dual-Modal Imaging," *Anal. Chem.*, vol. 92, no. 17, pp. 11739–11746, Sep. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c01786.
32. Z. Wang *et al.*, "A Symmetrical Fluorous Dendron-Cyanine Dye-Conjugated Bimodal Nanoprobe for Quantitative ¹⁹F MRI and NIR Fluorescence Bioimaging," *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 1326–1333, Aug. 2014, doi: 10.1002/adhm.201400088.
33. J. M. Janjic, P. Shao, S. Zhang, X. Yang, S. K. Patel, and M. Bai, "Perfluorocarbon nanoemulsions with fluorescent, colloidal and magnetic properties," *Biomaterials*, vol. 35, no. 18, pp. 4958–4968, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.03.006.
34. S. K. Patel, M. J. Patrick, J. A. Pollock, and J. M. Janjic, "Two-color fluorescent (near-infrared and visible) triphasic perfluorocarbon nanoemulsions," *J. Biomed. Opt.*, vol. 18, no. 10, p. 101312, Aug. 2013, doi: 10.1117/1.JBO.18.10.101312.
35. C. E. O'hanlon *et al.*, "NIR-labeled perfluoropolyether nanoemulsions for drug delivery and imaging," *J. Fluor. Chem.*, vol. 137, pp. 27–33, May 2012, doi: 10.1016/j.jfluchem.2012.02.004.
36. P. K. Bae, J. Jung, and B. H. Chung, "Highly enhanced optical properties of indocyanine green/perfluorocarbon nanoemulsions for efficient lymph node mapping using near-infrared and magnetic resonance imaging," *Nano Converg.*, vol. 1, no. 1, p. 6, Dec. 2014, doi: 10.1186/s40580-014-0006-6.
37. P. K. Bae, J. Jung, S. J. Lim, D. Kim, S.-K. Kim, and B. H. Chung, "Bimodal Perfluorocarbon Nanoemulsions for Nasopharyngeal Carcinoma Targeting," *Mol. Imaging Biol.*, vol. 15, no. 4, pp. 401–410, Aug. 2013, doi: 10.1007/s11307-013-0622-2.
38. P. K. Bae and B. H. Chung, "Multiplexed detection of various breast cancer cells by perfluorocarbon/quantum dot nanoemulsions conjugated with antibodies," *Nano Converg.*, vol. 1, no. 1, p. 23, Dec. 2014, doi: 10.1186/s40580-014-0023-5.
39. Y. T. Lim *et al.*, "Multiplexed Imaging of Therapeutic Cells with Multispectrally Encoded Magnetofluorescent Nanocomposite Emulsions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 47, pp. 17145–17154, Dec. 2009, doi: 10.1021/ja904472z.
40. Y. T. Lim, Y.-W. Noh, J.-N. Kwon, and B. H. Chung, "Multifunctional perfluorocarbon nanoemulsions for ¹⁹F-based magnetic resonance and near-infrared optical imaging of dendritic cells," *Chem. Commun.*, no. 45, p. 6952, 2009, doi: 10.1039/b914006a.
41. K. Tanaka, N. Kitamura, K. Naka, and Y. Chujo, "Multi-modal ¹⁹F NMR probe using perfluorinated cubic silsesquioxane-coated silica nanoparticles for monitoring enzymatic activity," *Chem. Commun.*, no. 46, p. 6176, 2008, doi: 10.1039/b815022b.

42. K. Tanaka, N. Kitamura, and Y. Chujo, "Bimodal Quantitative Monitoring for Enzymatic Activity with Simultaneous Signal Increases in ^{19}F NMR and Fluorescence Using Silica Nanoparticle-Based Molecular Probes," *Bioconjug. Chem.*, vol. 22, no. 8, pp. 1484–1490, Aug. 2011, doi: 10.1021/bc100381x.
43. K. Tanaka, K. Inafuku, and Y. Chujo, "Ratiometric multimodal chemosensors based on cubic silsesquioxanes for monitoring solvent polarity," *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 16, no. 23, pp. 10029–10033, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.bmc.2008.10.016.

Fluorowy rezonans magnetyczny w połączeniu z optycznym obrazowaniem fluorescencyjnym

Słowa kluczowe: Rezonans magnetyczny, fluor, obrazowanie optyczne, fluorescencja, nanosonda

Streszczenie: Obrazowanie rezonansem magnetycznym (MRI) jest jedną z najpopularniejszych metod obrazowania, zdolna uzyskać znakomity kontrast tkanek miękkich. W tym przeglądzie przedstawiono najnowsze doniesienia z zakresu bimodalnych sond fluorowego rezonansu magnetycznego (^{19}F MRI) w połączeniu z optycznym obrazowaniem fluorescencyjnym (OFI). W każdym przypadku multimodalne sondy łączą zalety obu technik obrazowania, eliminując ich wady i ograniczenia. Podczas dyskusji projektowania bimodalnych sond ^{19}F MRI/OFI skupiono się na opisie ich struktury, właściwości fizykochemicznych, biokompatybilności oraz na jakości uzyskanych obrazów.

Fluorine magnetic resonance in combination with optical fluorescence imaging

Keywords: Magnetic resonance, fluorine, optical imaging, fluorescence, nanoprobe

Abstract: Magnetic Resonance Imaging (MRI) is one of the most powerful imaging tools today, capable of displaying superior soft-tissue contrast. This review presents the development in the field of ^{19}F MRI multimodal probes in combination with optical fluorescence imaging (OFI). In each case, multimodal ^{19}F MRI/OFI probes compensate for the deficiency of different techniques and offer improved sensitivity or accuracy of detection over single modal counterparts. The strategies for designing ^{19}F MRI/OFI multimodal probes are described with a focus on the structure, physicochemical properties, biocompatibility, and quality of images.

Krzysztof Kuliński¹

Zwarcie doziemne w sieci przemysłowej - symulacja komputerowa na podstawie zarejestrowanych przebiegów

1. Wprowadzenie

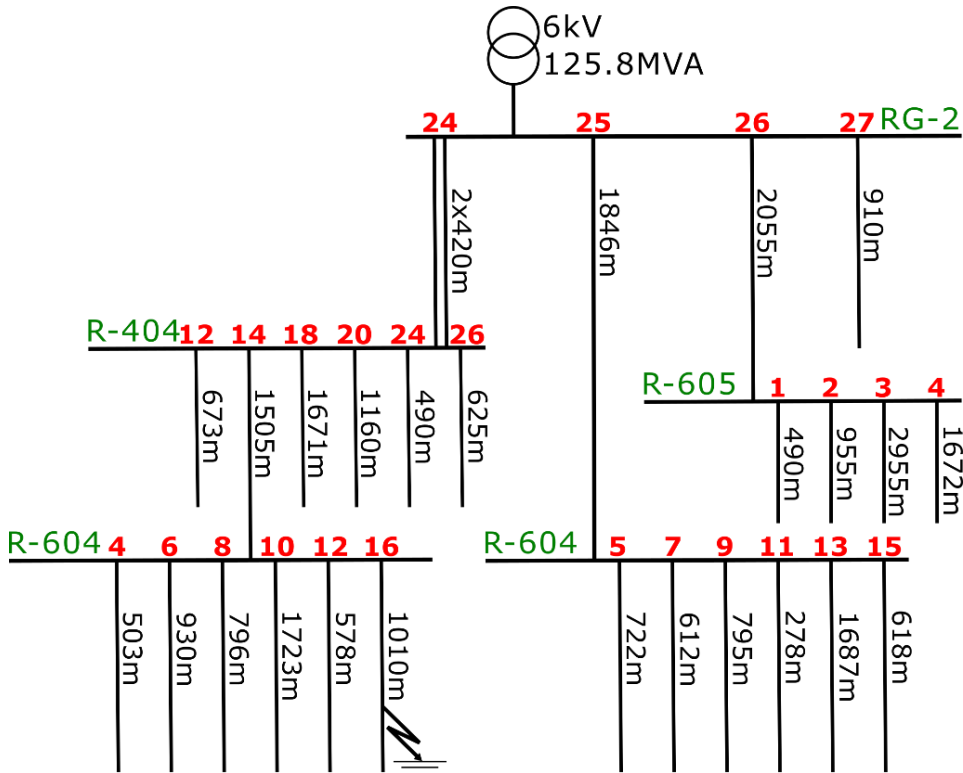
W wielu obszarach (np. w górnictwie podziemnym węgla kamiennego) sieci dystrybucyjne pracują z izolowanym punktem neutralnym. Zapewnia to kompromis pomiędzy małą wartością prądu ziemnozwarciowego i mocy w miejscu zwarcia (bardzo ważne ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu metanu i pyłu węglowego) a umiarkowanymi przepięciami przejściowymi (np. w przypadku zwarć łukowych). Mała wartość prądu doziemnego jest zaletą (z punktu widzenia bezpieczeństwa przeciwpożarowego i przeciwwybuchowego), ale także wadą dla niezawodności zabezpieczenia przełącznika, stąd konieczność dokładnych badań tych zwarć, szczególnie w przypadkach, gdy prąd ziemnozwarciowy jest początkowo bardzo mały ze względu na dużą wartość rezystancji ziemnozwarciowej. w pracy przedstawiono szczegółowy opis takiego przypadku [1, 2].

2. Konfiguracja i modelowanie sieci

Analizowana sieć to sieć 6 kV z izolowanym punktem neutralnym. Wartość mocy zwarciowej sieci wyniosła 125,8 MVA. Całkowity prąd doziemny całej sieci połączonej galwanicznie wynosi 39,72 A. Cała sieć składa się ze 119 odcinków różnego rodzaju kabli i kabli giętkich, o różnych długościach i przekrojach żył od $3 \times 25 \text{ mm}^2$ do $3 \times 240 \text{ mm}^2$ o łącznej długości 28 099 km. Łączna długość kabli giętkich wynosi 1543 m, kabli zbrojonych bez ekranów indywidualnych – 2 819 m, a kabli zbrojonych z ekranami indywidualnymi – 23 737 m. Z różnych powodów niemożliwe było uzyskanie rejestracji prądu I_0 bezpośrednio z kabla, w którym wystąpiło zwarcie, ale udało się uzyskać informację o wartości skutecznej prądu I_0 z pięciu przełączników zabezpieczeniowych (pole 4 w rozdzielnicy R604, pole 5 w rozdzielnicy R604, pole 14 w rozdzielnicy R404, pole 16 w rozdzielnicy R604 oraz pole 27 w rozdzielnicy RG-2), zarejestrowane przebiegi I_0 z dwóch wychodzących pól (pole 5 w rozdzielnicy R604 oraz pole 14 rozdzielnicy R404) oraz przebieg napięcia U_0 w RG-2 rozdzielnica. Zwarcie wystąpiło na 725 metrze pola odplywowego nr 16 rozdzielnicy R-604 (rysunek 1). Stąd prąd I_0 (bezpośrednio

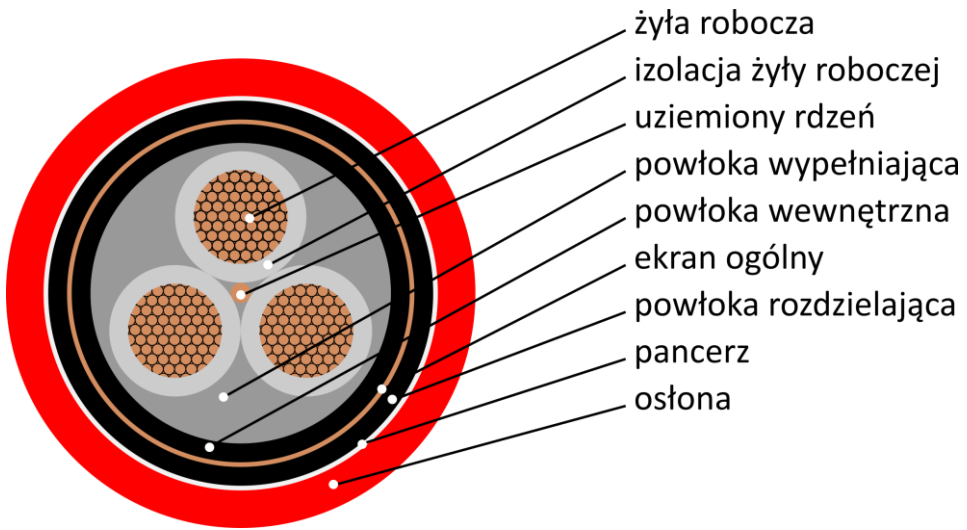
¹ Krzysztof.Kulinski@polsl.pl, Katedra Elektrotechniki i Automatyki Przemysłowej, Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej, Politechnika Śląska, <http://rg.polsl.pl/>

niedostępny) należy obliczyć na podstawie symulacji sieci – gdzie podstawowym kryterium oceny jakości symulacji była zgodność wygenerowanych przebiegów z przebiegami zarejestrowanymi w innych punktach sieci.

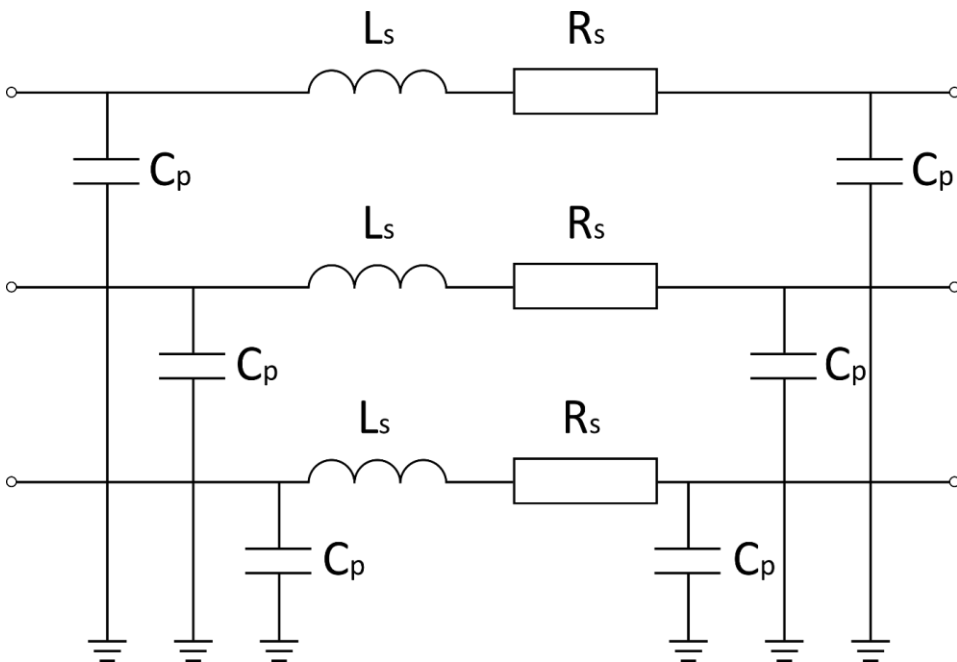


Rysunek 1. Schematyczny układ analizowanej sieci elektroenergetycznej połączonej galwanicznie z doziemieniem z przybliżonym oznaczeniem miejsca zwarcia doziemnego [Opracowanie własne]

Jak się okazało, po 5 minutach od zaistnienia analizowanej sytuacji zwarcia doziemnego w tym samym miejscu wystąpiło zwarcie międzyfazowe z ziemią, które w tego typu sieci jest wyjątkowo niebezpieczne. Dlatego ważne jest przeanalizowanie tego wcześniejszego zwarcia doziemnego, aby zapobiec podobnej sytuacji w przyszłości. Opis i modele każdego kabla niewiele wnoszą do tematu, więc szczegółowo przedstawiono tylko kabel ze zwarcie. Zwarcie między linią a ziemią wystąpiło w kablu YKGYFtlyn 3x50 mm² 3,6/6 kV (rysunek 2). Jest to kabel elektroenergetyczny o żyłach miedzianych, o izolacji i powłoce polwinitowej, z całkowitym ekranem miedzianym, opancerzony taśmą stalową lakierowaną, w powłoce polwinitowej o podwyższonej odporności na rozprzestrzenianie się płomienia. Na podstawie danych katalogowych producenta [3] przyjęto następujące parametry kabla dla modelu rozszerzonego II: rezystancja żyły żyły: 0,524 Ω/km, indukcyjność żyły żyły wynikająca ze skręcenia: 0,36 mH/km, żyła do pojemność izolacji gruntu: 0,276 uF / km oraz pojemność między liniami 0,087 uF / km.



Rysunek 2. Przekrój kabla YKGYFtlyn 3x50 mm² 3,6/6 kV. Kabel, w którym nastąpiło analizowane doziemienie [Opracowanie własne]



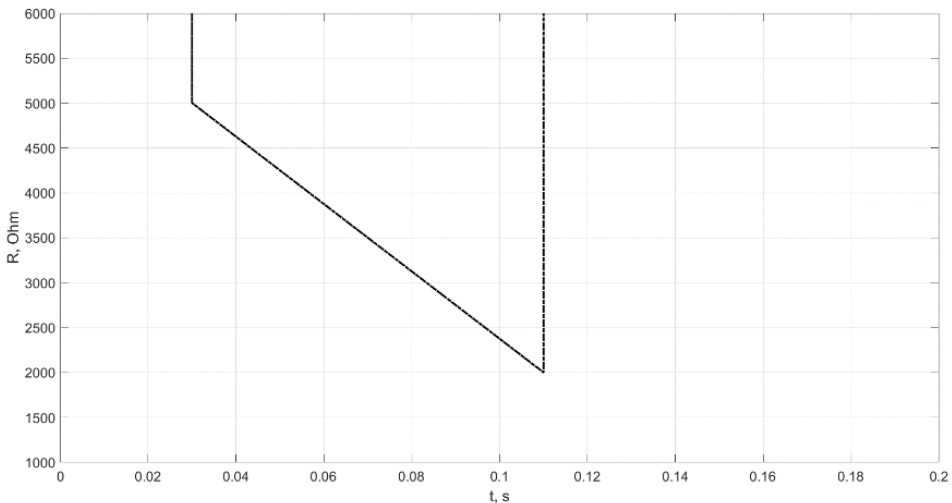
Rysunek 3. Szczegółowy schemat modelu Π dla kabli z ekranami indywidualnymi wykorzystywany w symulacjach. L_s – indukcyjność poprzeczna, R_s – rezystancja poprzeczna, C_p – połowa pojemności doziemnej kabla [Opracowanie własne]

Analizowana sieć (opisana powyżej) została zamodelowana w programie ATP/EMTP [4-8]. Wybór tego programu oparto na szybkości obliczeń, szerokiej gamie dostępnych modeli linii kablowych, niezawodności i powtarzalności

wyników. Ponadto program umożliwia zapisywanie wyników w formacie danych MATLAB, co umożliwia dogodną dalszą obróbkę uzyskanych wyników w MATLAB. Linie kablowe opisano modelem Π uwzględniającym następujące parametry podłużne: rezystancję i indukcyjność wynikającą z przekroju przewodów roboczych i ich wzajemnego skręcenia oraz parametry poprzeczne: pojemność doziemną (rysunek 3). Dla kabli bez ekranów indywidualnych oraz dla kabli elastycznych przyjęto dodatkowy parametr poprzeczny: pojemność między liniami roboczymi. W modelu pominięto admitancję poprzeczną i indukcyjność wzajemną przewodników rdzenia ze względu na znikomy wpływ na dokładność wyników i znaczny wzrost złożoności modelu.

3. Przyjęty model zwarcia doziemnego

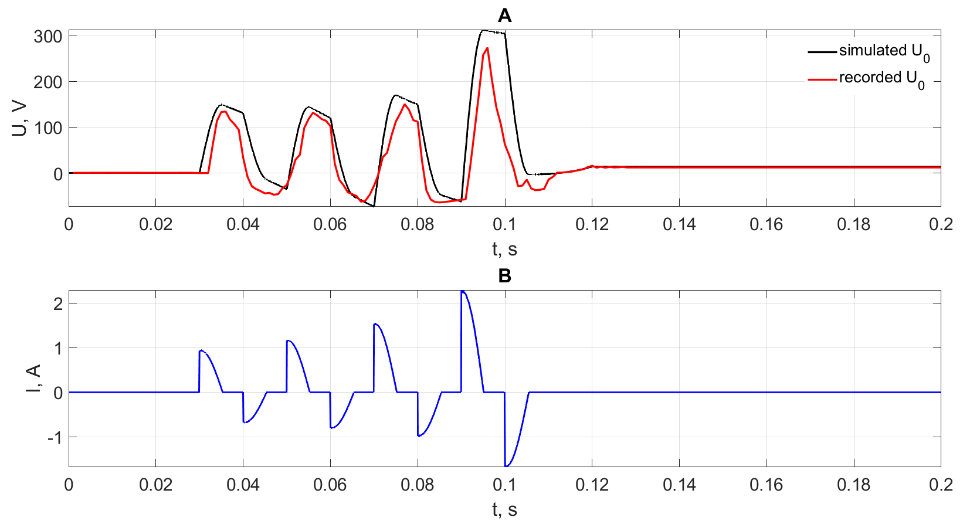
W wielu publikacjach [9-16] przyjmuje się, że zwarcie jednofazowe z ziemią jest albo metaliczne (rezystancja linia-ziemia zmienia się natychmiast od megaomów do 0Ω), albo łukowe. W analizowanej sieci oba opisane powyżej zwarcia powodowałyby znacznie wyższe wartości rejestrowanych prądów I_0 , stąd należy rozważyć inny typ modelu zwarcia [17-19]. Po wielu analizach przebiegów U_0 (rejestrowanych) i I_0 (symulowanych) w linii 14 przyjęto rezystancyjny model zwarcia o rezystancji malejącej od $5 \text{ k}\Omega$ do $2 \text{ k}\Omega$ w przedziale czasu 80 ms . Model ten pokazano na rysunku 4.



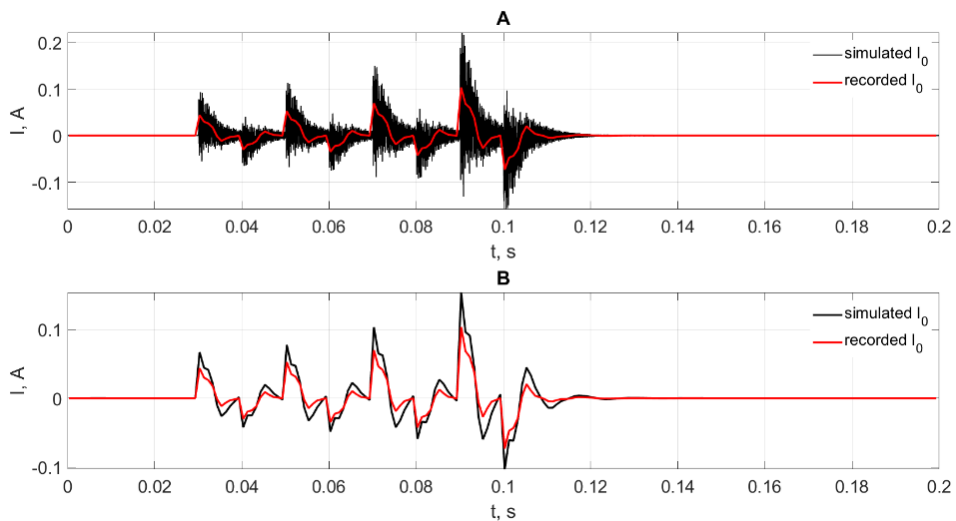
Rysunek 4. Przebieg czasowy rezystancji doziemienia w przyjętym modelu zwarcia [Opracowanie własne]

Po 80 ms przełącznik zabezpieczeniowy odłączył pole nr 16. Tego typu zwarcie mogło być spowodowane albo naturalnym procesem starzenia się kabla, albo przyłożeniem do niego znacznej punktowej siły powodującej odkształcenie pancerza i zmniejszenie grubości izolacji między przewodem roboczym

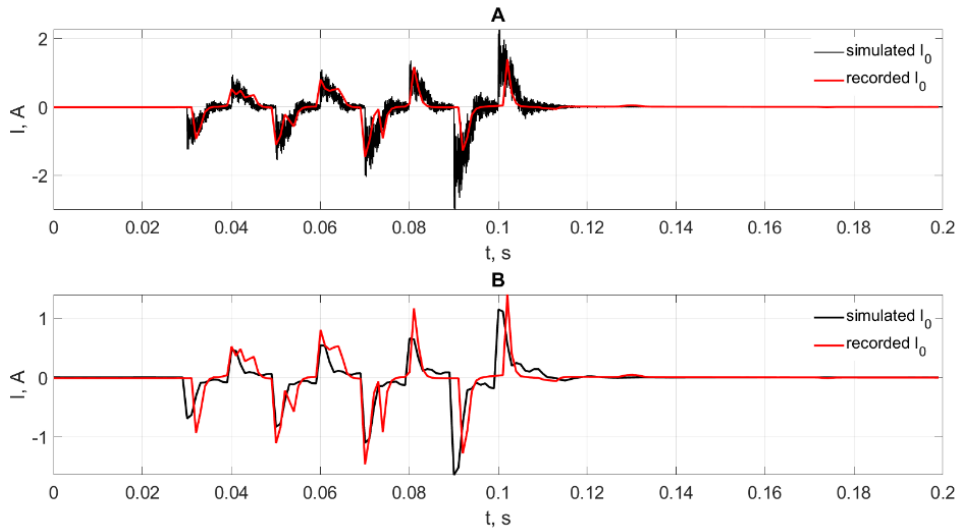
a rdzeniem. Okazało się, że kabel został zakupiony 8 miesięcy wcześniej, stąd czynnik starzenia można było odrzucić.



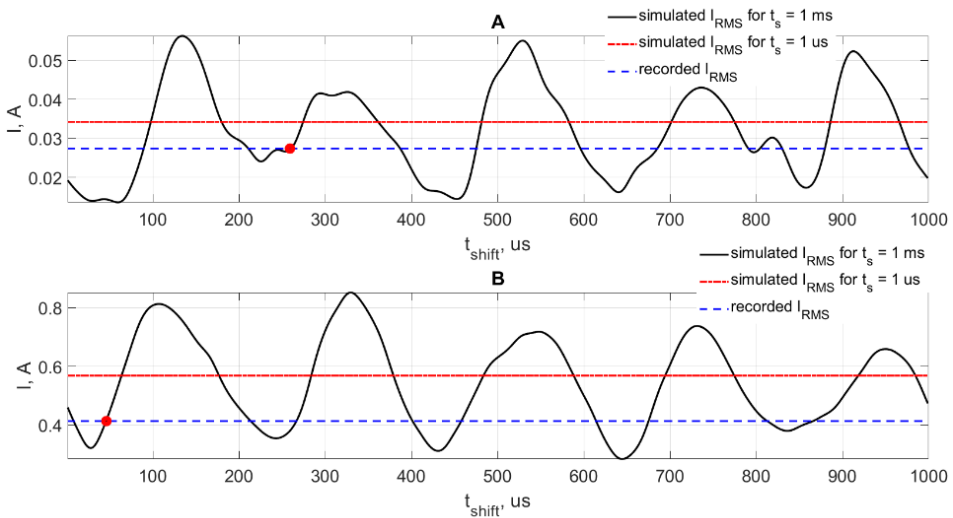
Rysunek 5. Symulowane i zarejestrowane przebiegi: a) napięcie składowej zerowej $U_0(t)$ w rozdzielnic R604 oraz b) obliczony prąd ziemnozwarciowy w polu 16 rozdzielnic R604 [Opracowanie własne]



Rysunek 6. Wpływ czasu próbkowania i przesunięcia czasowego na zgodność przebiegu w polu 5 rozdzielnic R604: a) porównanie rejestrowanych i symulowanych (z czasem próbkowania 1us) składowych zerowych prądu, b) porównanie zarejestrowanych i symulowanych (z czasem próbkowania 1 ms i przesunięciem czasowym 0,265 ms) składowych zerowych prądu [Opracowanie własne]



Rysunek 7. Wpływ czasu próbkowania i przesunięcia czasowego na zgodność przebiegu w polu 14 rozdzielnic R404: a) porównanie rejestrowanych i symulowanych (z czasem próbkowania 1µs) składowych zerowych prądu, b) porównanie zarejestrowanych i symulowanych (z czasem próbkowania 1 ms i przesunięciem czasowym 0,048 ms) składowych zerowych prądu [Opracowanie własne]



Rysunek 8. Porównanie zarejestrowanej wartości skutecznej prądu z wartościami obliczonymi dla różnych wartości przesunięcia czasowego: a) dla pola 5 rozdzielnic R604, b) dla pola 14 rozdzielnic R404. Czerwone kropki oznaczają wartość przesunięcia czasowego przyjętą do dalszej analizy (przedstawione na rysunkach 6 i 7) [Opracowanie własne]

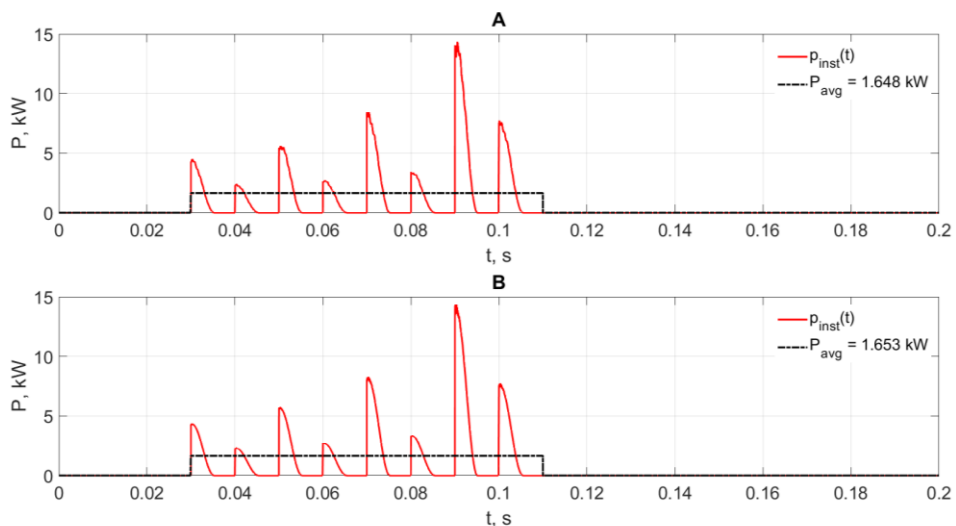
Problem z rejestracją zwarcia rezystancyjnego polega na bardzo małych składowych zerowych prądu I_0 - zaledwie kilka procent prądu

ziemnozwarciowego, więc (dobry dla częstotliwości podstawowej, ale stosunkowo długi dla przebiegów odkształconych) okres próbkowania wynoszący 1 ms może nie być w stanie uchwycić prawidłowej wartości i przebiegów składowej zerowej prądu.

W symulacji przedstawiono przebiegi prądów i napięć w polu 16 rozdzielnic R604 (rysunek 5), a warunki symulacji (w szczególności zmienną w czasie wartość rezystancji) zweryfikowano poprzez porównanie z przebiegami prądów zarejestrowanymi w polu 5 rozdzielnic R604 (rysunek 6) oraz w polu 14 rozdzielnic R404 (rysunek 7). Jednym z istotnych problemów z tą weryfikacją była niska częstotliwość próbkowania w urządzeniach rejestrujących (znacznie niższa od częstotliwości symulacji), co wymagało odpowiedniego dopasowania przesunięcia czasowego pomiędzy przebiegami symulowanymi a zarejestrowanymi przebiegami odniesienia. Głównym kryterium przyjętym w tym przypadku była zgodność symulowanej i zarejestrowanej wartości skutecznej prądu I_0 (rysunek 8).

4. Moc prądu zwarciego

Dodatkową weryfikację przyjętego modelu sieci i zwarcia przeprowadzono z bilansem mocy w miejscu zwarcia doziemnego. Ta moc może być bardzo ważna z punktu widzenia bezpieczeństwa (niebezpieczeństwo pożaru lub wybuchu). Moc zwarciova chwilowa $p_{int}(t)$ została obliczona według dwóch alternatywnych równań.



Rysunek 9. Porównanie wartości chwilowych $p_{int}(t)$ i uśrednionej mocy zwarcia P_{avg} a) obliczone według równania (1), b) obliczone według równania (2) [Opracowanie własne]

Pierwsze równanie wykorzystuje tylko wartości przebiegu prądu i napięcia:

$$p_{inst}(t) = i_g(t) \cdot u_A(t) \quad (1)$$

Drugie równanie wykorzystuje bezpośrednio wartość zmiennej w czasie rezystancji doziemienia $r_{gf}(t)$:

$$p_{ins}(t) = i_g^2(t) \cdot r_{gf}(t) \quad (2)$$

Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 9. Są one bardzo zbliżone, a uśrednione wartości mocy P_{avg} różnią się o mniej niż 0,3%.

5. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona powyżej analiza wykazała, że symulacja numeryczna może być wykorzystana jako wygodna metoda badania złożonych zwarć doziemnych o rezystancji zmiennej w czasie, nawet jeśli nie ma bezpośrednio zarejestrowanych przebiegów z odcinka linii zwarcia, ale dostępne są zapisy z innych punktów sieci. Umożliwia walidację modelu sieci i zwarcia na podstawie zgodności przebiegu napięcia i prądu. Niezbędne jest jednak szczegółowe zamodelowanie układu sieci i znalezienie optymalnych wartości przesunięcia czasowego między czasem symulacji a czasem rejestracji w poszczególnych urządzeniach rejestrujących (cyfrowe zabezpieczenia z możliwością przechowywania), ponieważ działają one lokalnie i nie są zsynchronizowane.

Literatura

1. Talaga M., Halinka A.: Selective detection of earthfaults in medium voltage networks of the industrial plants – part I, *Przegląd Elektrotechniczny*, 2014, 90, 20–23.
2. Talaga M., Halinka A.: Selective detection of earthfaults in medium voltage networks of the industrial plants – part II, *Przegląd Elektrotechniczny* 2014, 90, 24–27.
3. TFKable. Kable i przewody górnicze. The manufacturer catalogue, p. 136.
4. Haginomori E., Koshiduka T., Arai J., Ikeda H.: *Power System Transient Analysis, Theory and Practice using Simulation Programs (ATP/EMTP)*, 1st ed.; Wiley: England, 2016.
5. Noda T., Nagaoka N., Ametani A.: Phase Domain Modeling of Frequency-Dependent Transmission Lines by Means of an ARMA Model, *IEEE Trans. Power Deliv.*, 1996, 11, 401–411.
6. Høidalen H. K., Soloot A. H.: Cable modelling in ATP – from NODA to TYPE94. *Proceedings of EEUG Meeting 2010, European EMTP-ATP Conference, August, 2010*, pp. 1-12.
7. Li S., Xue Y.: Simulation analysis of Arc grounding fault in nonsolidly earthed network, *IEEE Power & Energy Society General Meeting, Chicago, 2017*.
8. Gu, R., Cai, X., Chen, H., Jin Z., Gao W.: Modeling and simulating of single-phase arc grounding fault in non-effective earthed networks, *Autom. Electr. Power Syst.*, 2009, 23, 63–67.
9. Qi Z., Yang Y.: Analysis of technology of fault line selection for single-phase-to-earth faults in neutral point noneffectively grounded system, *Autom. Electr. Power Syst.*, 2004, 28, 1-5.

10. Cristaldi L., Ferrero A.: A digital method for the identification of the source of distortion in electric power systems, *IEEE Trans. on Instrumentation and Measurements*, 1994, 44, 183-189.
11. Nam, S., Park, J., Kang, Y., Kim, T.: A modeling method of a high impedance fault in a distribution system using two series time-varying resistances in EMTP, the 2001 Power Engineering Society Summer Meeting, Conference Proceedings (Cat. No.01CH37262), Vancouver, BC, Canada, 15–19 July 2001; Volume 2, 1175–1180.
12. Herraiz S., Melendez J., Barrera V.A., Sanchez J., Castro M.: Estimation of zero-sequence impedance of undergrounds cables for single-phase fault location in distribution systems with electric arc, 10th International Conference on Electrical Power Quality and Utilisation, Lodz, 2009, 1-4.
13. Aloui T., Ben Amar F., Abdallah H. H.: Modeling of a three-phase underground power cable using the distributed parameters approach, Eighth International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices, Sousse, 2011, 1-6.
14. Bretas A. S., Moreto M., Salim R. H., Pires L. O.: A Novel High Impedance Fault Location for Distribution Systems Considering Distributed Generation, 2006 IEEE/PES Transmission & Distribution Conference and Exposition: Latin America, Caracas, 2006, 1-6.
15. Aljohani, A., Habiballah, I.: High-Impedance Fault Diagnosis: A Review, *Energies* 2020, 13, 6447.
16. Herraiz S., Meléndez J., Barrera V.A., Sánchez J., Castro M.: Estimation of the Zero-Sequence Impedance of Undergrounds Cables for Single-Phase Fault Location in Distribution Systems, Spanish-Portuguese Conference on Electrical Engineering, 2009.
17. Marciniak L., Piątek M.: Detection of high resistance earth faults in medium voltage networks using higher harmonics, 2017 18th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE), Kouty nad Desnou, 2017, 1-5.
18. Lorenc J., Hoppel W. Technical methods supporting operation of earth fault protections in medium voltage networks, *Przegląd Elektrotechniczny*, 2009, 85, 241–248.
19. Hoppel W., Lorenc J. Contemporary solutions of earth-fault protection in medium voltage networks with a non-solidly earthed neutral, *Autom. Elektr. Zakłócenia*, 2013, 14, 18–43.

Zwarcie doziemne w sieci przemysłowej - symulacja komputerowa na podstawie zarejestrowanych przebiegów

Słowa kluczowe: zwarcie doziemne, przekaźnik zabezpieczeniowy, izolowany punkt neutralny, zapisywanie przebiegów

Streszczenie: abstrakt: W pracy przedstawiono studium przypadku uszkodzenia faza-ziemia w jednej z polskich podziemnych kopalń węgla kamiennego. Jest to rozległa (28 km) sieć dystrybucyjna średniego napięcia (6 kV) pracująca z izolowanym punktem neutralnym. Zwarcie doziemne zostało prawdopodobnie spowodowane przez punktową siłę mechaniczną, wykrytą przez przekaźniki zabezpieczeniowe, odłączone i ponownie zamknięte. Po kilku minutach przekształciło się w zwarcie międzyfazowe o dużych wartościach prądu. Początkowy prąd ziemnozwarciowy był bardzo mały ze względu na dużą wartość rezystancji, ale gwałtownie wzrastał w przedziale czasowym 80 ms. Zbudowano więc szczegółowy model sieci ze zmienną w czasie odpornością na uszkodzenia. Parametry modelu kabla zostały obliczone na podstawie danych producenta. Wyniki symulacji porównano z przebiegami zarejestrowanymi w różnych punktach sieci – ponieważ nie było dostępnego bezpośredniego zapisu przebiegu z uszkodzonego kabla. Model wykazał wysoki stopień zgodności. Jednym z głównych problemów było zsynchronizowanie czasu symulacji z czasem rejestracji – ze względu na małą częstotliwość próbkowania zabezpieczeń stosowanych w analizowanej sieci.

Ground fault in industrial network – computer simulation based on recorded waveforms

Keywords: ground fault, protection relay, insulated neutral point, waveform recording

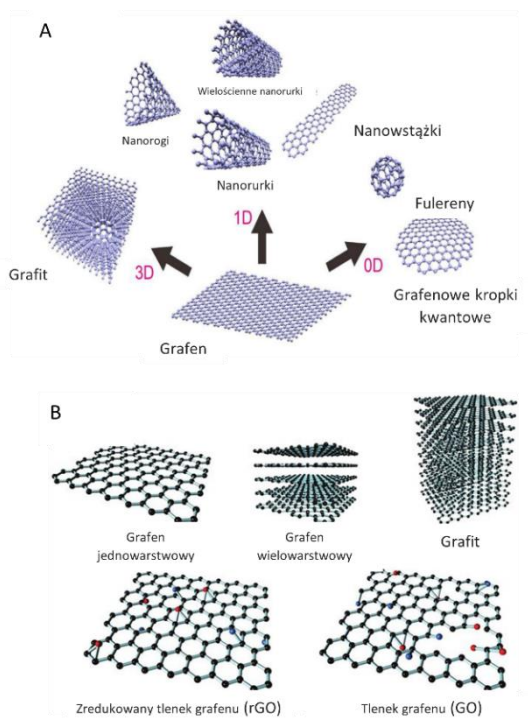
Abstract: The paper presents a case study of a line-to-ground fault in one of the Polish underground coal mines. This is a widespread (28 km) medium voltage (6kV) distribution network operating with an insulated neutral point. The ground-fault has been probably caused by mechanical point-like force, detected by protection relays, disconnected, reclosed and after a few minutes it turned into line-to-line short circuit with large current magnitudes. The initial ground-fault current was very small, because of the high resistance value, but rapidly increased in a time interval of 80ms. So there has been built a detailed network model with time-varying fault resistance. Cable model parameters have been calculated on the basis of manufacturer's data. The simulation results have been compared with waveforms recorded in various points in the network – as no direct wave-form recording from the faulted cable was available. The model demonstrated a high degree of conformity. One of the main problem was to synchronize the simulation time with recording time – because of the small sampling frequency of protection relays used in the analyzed network.

Anna Kuziel¹

Metody otrzymywania hydrofilowego grafenu

1. Grafen jako nanomateriał 2D

Grafen, jako dwuwymiarowy alotrop węgla o hybrydyzacji sp^2 , jest obecnie bez wątpienia najintensywniej badany nanomateriałem. Grafen jest zbudowany z pojedynczo ułożonych warstw atomowych węgla o strukturze plastra miodu; jest najcieńszym, najsilniejszym i najsztwniejszym (przy rozciąganiu) materiałem, będąc tym samym doskonałym przewodnikiem ciepła i elektryczności [1]. Nic dziwnego, że ten *quasi*-dwuwymiarowy materiał uważany jest z punktu widzenia zastosowań, za równy lub nawet bardziej obiecujący niż inne nanostrukturalne alotropy węgla, to znaczy 1-wymiarowe nanorurki węglowe oraz 0-wymiarowe fulereny [2] (Rys.1A).



Rysunek 1. (A) Odmiany alotropowe węgla [3]; (B) Rodzaje grafenu [4]

¹ Anna.Kuziel@polsl.pl, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

Pomimo, iż grafen ma grubość tylko jednej warstwy atomowej, materiał, który ma 10 warstw atomowych węgla lub mniej, jest nadal określany na rynku jako grafen. Ze względu na liczbę warstw grafen może być klasyfikowany jako (Rys.1B):

- Jednowarstwowy lub o bardzo małej liczbie warstw (*ang. very few-layer graphene*; 1-3 warstwy węgla);
- Wielowarstwowy (*ang. multi-layer graphene*; 2-10 warstw);
- Nanopłytki grafenowe (*ang. graphene nanoplatelets*, stopy arkuszy grafenowych, które mogą składać się z wielu warstw).

Oprócz warstw węglowych grafen występuje w kilku formach handlowych, w tym jako tlenek grafenu (*ang. graphene oxide*), który posiada na swojej powierzchni dużą liczbę grup tlenowych oraz zredukowany tlenek grafenu (*ang. reduced graphene oxide*), który ma mniejszą liczbę grup tlenowych na powierzchni niż tlenek grafenu.

1.1. Fizyczne i chemiczne właściwości grafenu

Ze względu na swoją specyficzną budowę, grafen wykazuje szereg cennych właściwości, m.in. doskonałe właściwości mechaniczne, termiczne, elektryczne oraz optyczne. Wytrzymałość grafenu na rozzerwanie jest 200 razy większa niż stali, co czyni go najmocniejszym materiałem, jaki kiedykolwiek testowano. Według Kudina moduł Younga i współczynnik Poissona dla grafenu wynoszą odpowiednio 1,02 TPa i 0,149 [5]. Grafen jest półprzewodnikiem o zerowej przerwie energetycznej,[6]. Przewodność elektryczna grafenu w temperaturze pokojowej wynosi 7200 Sm^{-1} przy ruchliwości wynoszącej $\sim 200\,000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$. Wartości przewodnictwa cieplnego w temperaturze pokojowej wynoszą od ok. $(4,84 \pm 0,44) \times 10^3$ do ok. $(5,30 \pm 0,48) \times 10^3 \text{ WmK}^{-1}$ dla grafenu jednowarstwowego [7]. Dodatkowo, grafen jest niezwykle lekki – jego gęstość wynosi ok. $0,77 \text{ mg/m}^2$, co oznacza, że jest około 1000 razy lżejszy niż 1 m^2 papieru. Grafen jest również materiałem o dużej powierzchni właściwej ($\sim 2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [8]. W tabeli 1 przedstawiono podsumowanie wybranych właściwości grafenu.

Tabela 1. Właściwości grafenu

Właściwość	Wartość
Mobilność nośnika ładunku	$\sim 200\,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Przewodność cieplna	$\sim 5000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$
Transparentność	$\sim 97,4\%$
Powierzchnia właściwa	$\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$
Moduł Younga	$\sim 1 \text{ TPa}$
Wytrzymałość na rozciąganie	$\sim 1100 \text{ GPa}$

Źródło:[8]

Z chemicznego punktu widzenia grafen ma charakter *quasi*-aromatyczny; posiada bardzo gęstą chmurę elektronową zarówno nad jak i pod płaszczyzną, z tego względu graniczne orbitale molekularne innych cząsteczek organicznych

mogą łatwo oddziaływać z π -elektronami grafenu. Elektrofilowa substytucja grafenu biegnąca na krawędziach płatków jest znacznie łatwiejsza niż substytucja nukleofilowa. Grafen może także brać udział w pewnych klasach reakcji, w tym cykloaddycji, reakcjach typu *click* i przyłączeniu karbenów [9]. Reakcje na powierzchni grafenu znacznie utrudnia jego płaska budowa, a zniszczenie struktury sp^2 -elektronowej prowadzi do defektów i utraty cennych właściwości fizycznych.

1.2. Zastosowania grafenu

Dzięki niespotykanym właściwościom grafenu, jego odkrycie otworzyło przed nauką jak i przed całym przemysłem wiele nowych możliwości. Obecnie grafen jest przedmiotem wielu badań począwszy od inżynierii materiałowej, przez elektronikę aż po medycynę. Odkrycie grafenu jest słusznie uważane za kamień milowy w świecie nauki o materiałach w dziedzinie elektroniki, fotoniki, kondensatorów/superkondensatorów, biocujników, itp.

Grafen ze względu na dużą powierzchnię właściwą jest w stanie adsorbować lub sprzęgać (bogata elektronowo struktura poliaromatyczna) związki takie jak leki, przeciwciała czy szczepionki, dzięki czemu może być stosowany w farmacji i medycynie [10]. Może być także stosowany jako nośnik leków, w immunoterapii i terapii genowej, jako biosensor, do oddzielania leków chiralnych i regeneracji tkanek [11-13].

Bardziej obiecujące zastosowania grafenu wynikają z wysokiej przewodności elektrycznej, dużej pojemności absorpcyjnej i przestrajalnych właściwości elektrycznych. Może być także wykorzystywany w ogniwach paliwowych [14], konwersji energii [15], magazynowaniu wodoru [16] i urządzeniach półprzewodnikowych [17]. Grafen może także zapewnić szybkie magazynowanie i uwalnianie energii elektrycznej w superkondensatorach [18].

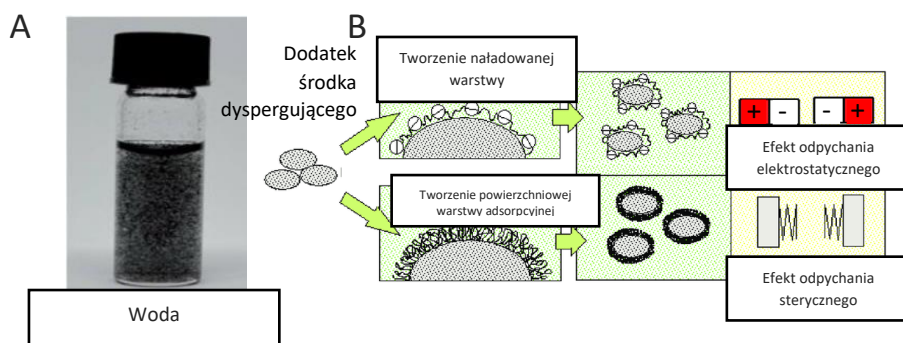
Grafen charakteryzuje się lepszymi właściwościami elektrochemicznymi niż wiele materiałów elektrodowych. Grafenowe elektrody mogą być stosowane do wykrywania wielu analitów m.in. dopaminy czy też kwasu askorbinowego w bardziej efektywny sposób (granica wykrywalności, czułość) niż konwencjonalne elektrody [19].

2. Poprawa hydrofilowości grafenu

Powszechnie wiadomo, że grafen nie jest mieszalny z wodą. Rozproszenie grafenu lub innych niepolarnych węglowodorów w wodzie jest utrudnione ze względu na występowanie pomiędzy nimi silnych oddziaływań hydrofobowych [20,21]. Jednakże dyspersje grafenu w różnych rozpuszczalnikach są często wymagane do przygotowania makroskopowych układów na bazie grafenu, np. powłok [22], filmów [23] oraz kompozytów [24].

Aby sprostać temu wyzwaniu, przeprowadzono wiele badań w celu doboru odpowiednich ciekłych ośrodków dyspersyjnych, co z kolei doprowadziłoby do uzyskania homogenicznych koloidów grafenu [25]. Zarówno badania teoretyczne jak i eksperymentalne wykazały, że rozpuszczalniki o energii powierzchniowej

zbliżonej do grafenu ($\sim 70\text{-}80 \text{ mJ/m}^2$) umożliwiającą wytworzenie stabilnych dyspersji. Takimi rozpuszczalnikami są np. benzoesan benzylu, *N*-metylo-2-pirolidon (NMP) i dimetylosulfotlenek (DMSO). Są to związki organiczne o wysokiej temperaturze wrzenia ($>150 \text{ }^\circ\text{C}$). Rozpuszczalniki o tak wysokich temperaturach wrzenia są bardzo trudne do usunięcia podczas przygotowania końcowych produktów grafenowych, dlatego obecnie odchodzi się od ich stosowania. W zastępstwie można wykorzystać niskowrzące rozpuszczalniki, takie jak woda i alkohol ze względu na ich niski koszt, łatwość przetwarzania i niewielką ilość skutków dla środowiska [26]. Niestety dla wodnych dyspersji grafenu narastają przyciągające siły hydrofobowe, zamiast odpychających sił solwatacji, wskutek czego obserwuje się tendencję grafenu do aglomeracji (Rys.2A) [27].



Rysunek 2. (A) Otrzymywanie aglomeratów grafenu w wodzie; (B) Schemat oddziaływań sterycznych i elektrostatycznych. Źródło: Opracowanie własne.

Aby uzyskać rozproszenie grafenu w wodzie, zaproponowano różne metody wprowadzenia sterycznego lub/i elektrostatycznego odpychania pomiędzy sąsiednimi nanocząstkami grafenu (Rys.2B). Te podejścia można podzielić na trzy kategorie:

- jonizację grup tlenowych, np. grupy karboksylowej na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu poprzez kontrolę pH [28];
- przyłączenie określonych grup hydrofilowych na powierzchnię grafenu poprzez odpowiednie reakcje chemiczne [29];
- wykorzystując powierzchnię adsorpcyjną stabilizatorów, takich jak np. surfaktanty, polimery itp. [30,31].

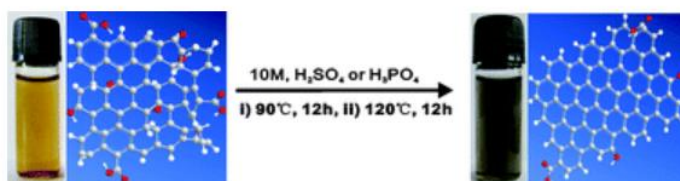
Podczas gdy pierwsze dwie metody są oparte na chemicznej redukcji tlenku grafenu, co zwykle wiąże się z użyciem toksycznych środków redukujących lub kilkoma etapami syntezy, powierzchniowa absorpcja stabilizatorów może bezpośrednio rozpraszać grafen w wodzie i wydaje się najłatwiejszą metodą otrzymywania wodnych dyspersji grafenu. Jednakże, większość dodatków przywierających do powierzchni grafenu jest bardzo trudna do usunięcia i może poważnie pogorszyć tak cenne właściwości grafenu [32,33].

2.1. Poprawa hydrofilowości grafenu poprzez jonizację grup tlenowych tlenku grafenu oraz zredukowanego tlenku grafenu

Powszechnie wiadomo, że eksfoliowany tlenek grafenu (GO) tworzy dobrze zdyspergowane wodne koloidy, jednakże jest przy tym również elektrycznym izolatorem [34].

Li i współpracownicy udowodnili, że dyspersje GO można bezpośrednio przekształcić w stabilne koloidy grafenowe poprzez redukcję za pomocą hydrazyny w kontrolowanych warunkach [28]. Autorzy pracy badając potencjał elektrokinetyczny przygotowanych dyspersji GO wykazali, że arkusze GO są silnie naładowane ujemnie w wyniku jonizacji grup karboksylowych i fenolowych. Wynik ten sugeruje, że tworzenie stabilnych koloidów GO należy przypisać odpychaniu elektrostatycznemu, a nie tylko hydrofilowości GO jak wcześniej przypuszczano. Biorąc pod uwagę, że jest małe prawdopodobieństwo redukcji grup karboksylowych przez hydrazynę w podanych warunkach reakcji, grupy te powinny zatem pozostać na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu co też potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR).

Podobnie, Chen i Yan przedstawili metodę otrzymywania hydrofilowego grafenu za pomocą stężonego kwasu siarkowego(VI) oraz kwasu fosforowego(V) jako odczynników odwadniających i interkalujących (Rys.3). Dyspersja wodna płatków grafenowych wykazuje dobrą stabilność dzięki znacznej hydrofilowości grup karboksylowych na powierzchni i odpychaniu elektrostatycznemu [35].

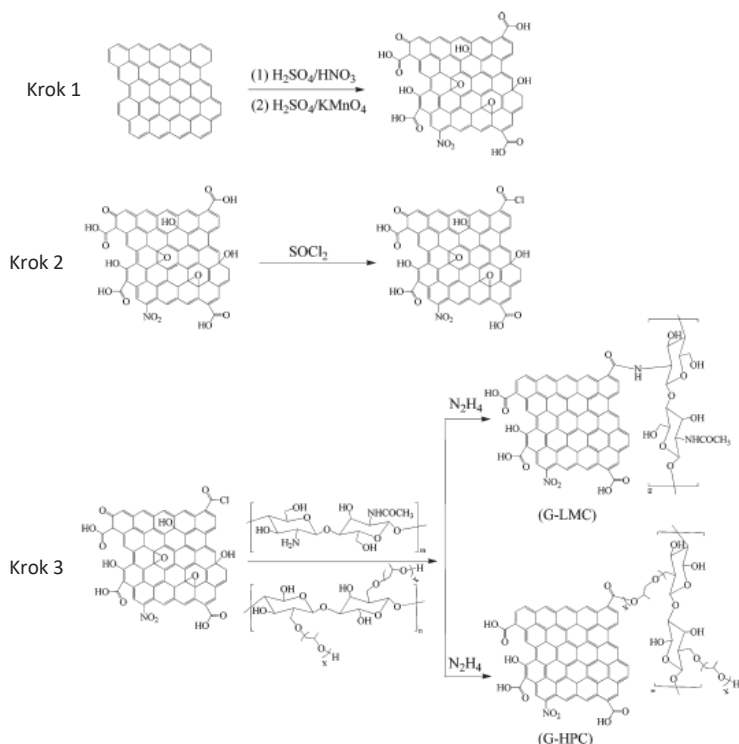


Rysunek 3. Odwodnienie GO za pomocą stężonych kwasów prowadzące do otrzymania zredukowanego tlenku grafenu [35]

Si i Samulski zaproponowali otrzymywanie stabilnych dyspersji grafenowych zawierających grupy sulfonowe na powierzchni grafenu. Przedstawiona przez autorów metoda polega na utlenieniu grafenu do GO, a następnie sulfonowaniu solą aryldiazoniową kwasu sulfanilowego i dalej redukcji grup tlenowych za pomocą hydrazyny. Sulfonowany grafen można łatwo dyspergować w wodzie w zakresie pH 3-10 [36].

2.2. Poprawa hydrofilowości grafenu poprzez przyłączenie hydrofilowych cząstek

Kolejną metodą poprawy hydrofilowości grafenu, a tym samym utworzenia stabilnej dyspersji grafenu w wodzie jest jego funkcjonalizacja za pomocą cząstek posiadających hydrofilowe fragmenty. Yang i współautorzy zaproponowali kowalencyjne przyłączenie do GO dwóch rozpuszczalnych w wodzie i biokompatybilnych polisacharydów (hydroksypropylocelulozy i chitozanu) za pomocą prostych reakcji estryfikacji. Po redukcji chemicznej hydrazyną otrzymano stabilne wodne dyspersje stabilizowane polisacharydami [37].



Rysunek 4. Schemat reakcji przyłączania polisacharydów do powierzchni GO [37]

Namvari i Namazi również postanowili zmodyfikować grafen za pomocą sacharydów, jednakże wykorzystując metodę reakcji typu *click*. Autorzy przeprowadzili katalizowaną miedzią(I) reakcję cykloaddycji 1,3-dipolarnej Huisgena azydów i terminalnych alkinów. Aby umożliwić przyłączenie sacharydów do powierzchni nanomateriału, najpierw przeprowadzili reakcję z azydkiem sodu w celu wprowadzenia grup azydowych, a dalej modyfikowali materiał za pomocą glukozy, mannozy, galaktozy i maltozy [38].

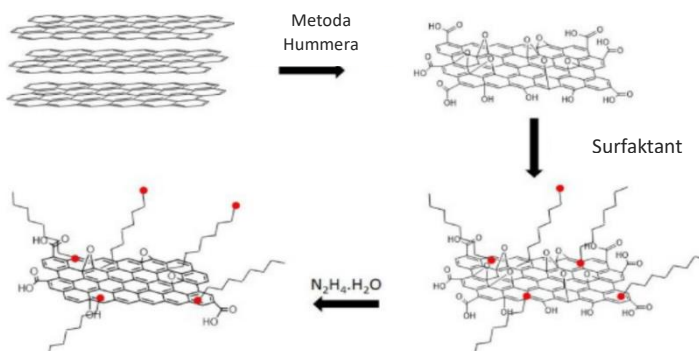
Shen i współautorzy przedstawili inne rozwiązanie w celu poprawy hydrofilowości grafenu. Wykorzystując proponowany przez nich proces funkcjonalizacji GO udało im się uzyskać stabilną dyspersję w wodzie. Synteza

polegała na reakcji amidowania grup karboksylowych na powierzchni tlenku grafenu za pomocą chlorowodoru *N*-etylo-*N'*-(3-dimetyloaminopropyl)-karbodiimidu (EDAC), który tworzy stabilny i aktywny ester w obecności *N*-hydroksysukcynoimidu (NHS) [39].

2.3. Poprawa hydrofilowości grafenu z wykorzystaniem powierzchniowej adsorpcji stabilizatorów

Grafen może być również zdyspergowany w wodzie za pomocą środków powierzchniowo czynnych, tj. surfaktantów. Jednak jakość i stabilność dyspersji w dużym stopniu zależy od środka powierzchniowo czynnego. Innymi słowy, wielkość rozproszonego płątka grafenu i rozkład płatek zmienia się w zależności od rodzaju środka powierzchniowo czynnego [40].

Ma i współautorzy dowiedli, że wszystkie trzy środki powierzchniowo czynne użyte w ich eksperymencie (dodecylobenzenosulfonian sodu, tetradecylo-dimetylobetaina oraz chlorek cetylopirydyniowy) mogły z powodzeniem funkcjonalizować zredukowany GO w różnym stopniu, jednak funkcjonalizacja za pomocą chlorku cetylopirydyniowego przebiegła w największym stopniu. W rezultacie dyspersja sfunkcjonalizowanego grafenu w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych znacznie się zmieniła, ale tylko grafen sfunkcjonalizowany tetradecylo-dimetylobetainą pozwolił na otrzymanie stabilnych dyspersji w wodzie [41].



Rysunek 5. Mechanizm jednoczesnej redukcji i funkcjonalizacji GO przez surfaktanty [41]

Autorzy innej pracy także postanowili sprawdzić wpływ różnych surfaktantów o różnym stężeniu na jakość dyspersji grafenu w wodzie. W swojej pracy zajęli się czterema surfaktantami, tj. typu kationowego – bromkiem tetradecylotrimetyloamoniowym (CTAB), typu niejonowego – polioksyetylenowanym (40) nonylofenyloeterem (CO890), typu anionowego – dodecylosiarczanem sodu (SDS) oraz typu polimerowego – polikarboksylationem (H14N). Na podstawie zmian w widmach absorpcji UV-Vis, badań sedymentacji i zdjęć TEM udowodnili, że surfaktant niejonowego typu w stężeniu 200-300 ppm umożliwia otrzymanie najbardziej stabilnej i homogenicznej dyspersji [42].

3. Podsumowanie

Ze względu na swoje niezwykle właściwości grafen zyskuje na popularności i staje się przedmiotem wielu badań począwszy od inżynierii materiałowej przez elektronikę aż po medycynę. Jednakże ze względu na silne oddziaływania hydrofobowe stawia problemy na drodze otrzymywania jednorodnych układów makroskopowych. Aby otrzymać homogeniczną i wysoce stabilną dyspersję, grafen poddaje się różnorodnym modyfikacjom w celu poprawy jego hydrofilowości. W pracy przedstawiono metody wraz z przykładami otrzymywania stabilnych dyspersji bazujących na trzech różnych drogach: (1) jonizacji grup tlenowych na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu poprzez kontrolę pH, (2) przyłączenia określonych grup hydrofilowych na powierzchni grafenu poprzez odpowiednie reakcje chemiczne, i (3) wykorzystania powierzchniowej adsorpcji stabilizatorów typu surfaktantów.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków BKM (BKM-519/RCH-2/2021/04/020/BKM21/102).

Literatura

1. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci*, 2011;56:1178–271.
2. Geim AK, Novoselov AK. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007;6:183–91.
3. Liao C, Li Y, Tjong SC, Graphene Nanomaterials: Synthesis, Biocompatibility, and Cytotoxicity, *Int. J. Mol. Sci.* 2018;19:11: 3564.
4. Zhang Z, Klausen LH, Chen M, Dong M, Electroactive Scaffolds for Neurogenesis and Myogenesis: Graphene-Based Nanomaterials, *Small*, 2018:1801983.
5. Kudin KN, Scuseria GE, Yakobson BI. Oxygen-driven unzipping graphite materials. *Phys Rev B*, 2001;64:235406.
6. Eda G, Chhowalla M. Graphene-based composite thin films for electronics. *Nano Lett*, 2009;9:814–8.
7. Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008;8:902–7.
8. Dash S, Patnaik A, Material selection for THz antennas, *Microw. Opt. Technol. Lett.*, 2018;60:5:1183-1187.
9. Loh KP, Bao Q, Ang PK, Yang J. The chemistry of graphene. *J Mater Chem*, 2010;20:2277–89.
10. Liu J, Cui L, Losic D. Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications, *Acta Biomaterialia*, 2013, 9;12: 9243-9257.
11. Vincent, M., de Lázaro, I. & Kostarelos, K. Graphene materials as 2D non-viral gene transfer vector platforms. *Gene Ther*, 2017;24:123–132.
12. Peña-Bahamonde, J., Nguyen, H.N., Fanourakis, S.K. et al. Recent advances in graphene-based biosensor technology with applications in life sciences. *J Nanobiotechnol*, 2018;16:75.
13. Palmieri V, De Spirito M, Papi M, Graphene-based scaffolds for tissue engineering and photothermal therapy, *Nanomed. J.*, 2020;15:14.

14. Farooqui UR, Ahmad AL, Hamid NA, Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018;82:1:714-733.
15. Jung C i inni, Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, *Nano Energy*, 2021;1:4:534–551.
16. Sunnardianto GK, Bokas G, Hussein A, Walters C, Moulto OA, Deya P, Efficient hydrogen storage in defective graphene and its mechanical stability: A combined density functional theory and molecular dynamics simulation study, . *J. Hydrog. Energy INT J*, 2021;46:7:5485-5494.
17. Hu Y i inni, Recent advance of graphene/semiconductor composite nanocatalysts: Synthesis, mechanism, applications and perspectives, *Chem. Eng. Sci.*, 2021;414: 128795.
18. Ke Q, Wang J, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, *J. Materiomics*, 2016;2:1:37-54.
19. Eddin FBK i inni, Femtomolar detection of dopamine using surface plasmon resonance sensor based on chitosan/graphene quantum dots thin film. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021;263:120202.
20. Chandler, D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*, 2005; 437:640–647.
21. Tabor, R. F., Wu, C., Grieser, F., Dagastine, R. R. & Chan, D. Y. C. Measurement of the hydrophobic force in a soft matter system. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013;4:3872–3877.
22. Nguyen, D. D.; Tai, N. H.; Lee, S. B.; Kuo, W. S. *Energy Environ. Sci.* 2012;5,:7908-7912.
23. Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nat. Nanotechnol.* 2008;3:101-105.
24. Withers, F.; Yang, H.; Britnell, L.; Rooney, A. P.; Lewis, E.; Felten, A.; Woods, C. R.; Romaguera, V. S.; Georgiou, T.; Eckmann, A.; Kim, Y. J.; Yeates, S. G.; Haigh, S. J.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. *Nano Lett.* 2014;14:3987-3992.
25. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z. Y.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. *Nat. Nanotechnol.* 2008;3:563-568.
26. Zhang, L.; Zhang, Z.; He, C.; Dai, L.; Liu, J.; Wang, L., Rationally Designed Surfactants for Few-Layered Graphene Exfoliation: Ionic Groups Attached to Electron-Deficient π -Conjugated Unit through Alkyl Spacers, *ACS Nano*, 2014;8: 6663-70.
27. Cheng, C.; Li, D. Solvated Graphenes: An Emerging Class of Functional Soft Materials, *Adv. Mater.*, 2013;25:13-30.
28. Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.*, 2008;3:101-105.
29. Feng, L.; Liu, Y. W.; Tang, X. Y.; Piao, Y. M.; Chen, S. F.; Deng, S. L.; Xie, S. Y.; Wang, Y. H.; Zheng, L. S.; Propagative Exfoliation of High Quality Graphene, *Chem. Mater.*, 2013;25:4487-4496.
30. Zu, S. Z.; Han, B. H., Aqueous Dispersion of Graphene Sheets Stabilized by Pluronic Copolymers: Formation of Supramolecular Hydrogel, *J. Phys. Chem. C*, 2009;113: 13651-13657.
31. Hsieh, A. G.; Korkut, S.; Punckt, C.; Aksay, I. A., Dispersion Stability of Functionalized Graphene in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions, *Langmuir* 2013;29:14831-14838.

32. Lotya, M.; King, P. J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions, *J. N. ACS Nano*, 2010;4:3155-3162.
33. Zhou, X. F.; Liu, Z. P., A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets, *Chem. Commun.*, 2010;46:2611-2613.
34. Kotov, N. A., Dekany, I. & Fendler, J. H. Ultrathin graphite oxide–polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: transition between conductive and non-conductive states. *Adv. Mater.*, 1996;8:637–641.
35. Chen JL, Yan XP, A dehydration and stabilizer-free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets, *J. Mater. Chem.*, 2010;20:4328-4332.
36. Si Y, Samulski ET, Synthesis of Water-Soluble Graphene, *Nano Lett.*, 2008;8:6: 1679–1682.
37. Yang Q, Pan X, Clarke K, Li K, Covalent Functionalization of Graphene with Polysaccharides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012;51:310–317.
38. Namvari M, Namazi H, Sweet graphene I: toward hydrophilic graphene nanosheets via click grafting alkyne-saccharides onto azide-functionalized graphene oxide, *Carbohydrate Research*, 2014;396:1-8.
39. Shen J, Shi M, Ma H, Yan B, Li N, Hu Y, Ye M, Synthesis of hydrophilic and organophilic chemically modified graphene oxide sheets, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010;352:2:366-370.
40. Nazaria B, Ranjbar Z, Hashjin RR, Moghaddama AR, Momenc G, Ranjbar B, Dispersing graphene in aqueous media: Investigating the effect of different surfactants, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng.*, 2019;582:123870.
41. Ma J, Liu J, Zhu W, Qin W, Solubility study on the surfactants functionalized reduced graphene oxide, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng.*, 2018;538:79-85.
42. Pu NW, Wang CA, Liu YM, Sung Y, Wang DS, Ger MD, Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2012;43:1:140-146.

Metody otrzymywanie hydrofilowego grafenu

Słowa kluczowe: grafen, funkcjonalizacja chemiczna, dyspersje grafenu

Streszczenie: Grafen jako dwuwymiarowy nanomateriał węglowy zbudowany z atomów węgla o hybridyzacji sp^2 już od momentu odkrycia w 2004 roku cieszy się rosnącym zainteresowaniem świata nauki i technologii. Fakt ten wynika z jego doskonałych właściwości mechanicznych, termicznych, elektrycznych oraz optycznych. Jako niezwykle perspektywiczna odmiana alotropowa węgla znajduje wiele zastosowań począwszy od optoelektroniki, poprzez technologie środowiskowe i energetyczne, aż po biomedycynę. Z punktu widzenia przetwarzania grafenu – często „wąskiego gardła” skalowalnych technologii – wykazuje charakter hydrofobowy oraz międzycząstkowe oddziaływania typu van der Waalsa, co przy rozwiniętej powierzchni niesie za sobą wiele problemów związanych z kompatybilizacją z osnowami i cieczami hydrofilowymi. Aby otrzymać jednorodną i stabilną dyspersję grafenu poddaje się różnorodnym modyfikacjom w celu poprawy jego hydrofilowości. W pracy przedstawiono metody wraz z przykładami otrzymywania stabilnych dyspersji bazujących na trzech różnych drogach, tj. jonizacji grup tlenowych na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu poprzez kontrolę pH; przyłączeniu określonych grup hydrofilowych na powierzchnię grafenu poprzez odpowiednie reakcje chemiczne; wykorzystaniu powierzchniowej adsorpcji stabilizatorów, takich jak surfaktanty.

Methods of obtaining hydrophilic graphene

Keywords: graphene, chemical functionalization, graphene dispersions

Abstract: Graphene as a two-dimensional carbon nanomaterial made of carbon atoms with sp^2 hybridization has been facing a growing interest in the world of science and technology since its discovery in 2004. This fact is due to its excellent mechanical, thermal, electrical, and optical properties. Graphene as an extremely prospective allotropic variety of carbon finds many applications, ranging from optoelectronics, through environmental and energy technologies, to biomedicine. From the point of view of graphene processing – often a "bottleneck" of scalable technologies – it exhibits a hydrophobic nature and interparticle van der Waals interactions, which with a developed surface poses many problems related to compatibility with hydrophilic matrices and liquids. In order to obtain a homogeneous and time-stable dispersion, graphene is subjected to various modifications in order to improve its hydrophilicity. The paper presents methods with examples for obtaining stable dispersions based on three different ways, i.e. ionization of oxygen groups on the surface of reduced graphene oxide through pH control; attachment of specific hydrophilic groups to the graphene surface through appropriate chemical reactions; use of surface adsorption of stabilizers such as surfactants.

Aleksandra Lont¹

Wpływ przetapiania laserowego powierzchni żeliwa sferoidalnego w osłonie azotu na strukturę i właściwości warstwy wierzchniej

1. Wprowadzenie

Żeliwa sferoidalne to stopy odlewnicze żelaza z węglem, zawierające 2÷4 % węgla, który w strukturze występuje w postaci sferycznych wydzieleni grafitu. Stopy te, ze względu na wiele korzystnych właściwości (wysoka wytrzymałość mechaniczna, zmęczeniowa, właściwości plastyczne, zdolność tłumienia drgań, niska skłonność do koncentracji naprężeń, dobre właściwości odlewnicze oraz skrawalność) stosowane są powszechnie w budowie maszyn [1, 2]. Głównym ograniczeniem stosowania tych stopów na części maszyn, które narażone są na działanie mechanizmów zużycia (np. erozja lub ścieranie) jest ich niska odporność powierzchni na zużycie. W celu zwiększenia twardości i odporności na zużycie powierzchni żeliw sferoidalnych zastosować można jedną z technologii inżynierii powierzchni [3, 4]. W przypadku tych materiałów powszechnie stosowana jest laserowa obróbka powierzchniowa, którą cechuje wiele zalet, do których należą: wysoka czystość procesu oraz precyzja, możliwość wytwarzania warstw wierzchnich od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów, niewielki wpływ ciepła na strukturę i właściwości materiału podłoża, wysokie szybkości nagrzewania i chłodzenia, które dają możliwość wytwarzania unikalnych struktur, często niemożliwych do wytworzenia innymi metodami [5]. W przypadku żeliw sferoidalnych spośród technologii laserowej obróbki powierzchniowej, w głównej mierze stosowane są procesy przetopieniowe, takie jak przetapianie laserowe, stopowanie laserowe lub napawanie [6÷9]. Jak wcześniej zbadano, zastosowanie procesu przetapiania laserowego w osłonie gazu obojętnego pozytywnie wpływa na wzrost twardości i odporności erozyjnej powierzchni żeliwa sferoidalnego [10, 11]. Niniejsze badania miały na celu przeprowadzenie procesu przetapiania laserowego żeliwa sferoidalnego w osłonie azotu oraz zbadanie wpływu tego gazu osłonowego na strukturę i właściwości wytworzonych warstw wierzchnich.

¹ Aleksandra.Lont@polsl.pl, Katedra Spawalnictwa, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rmt5/>

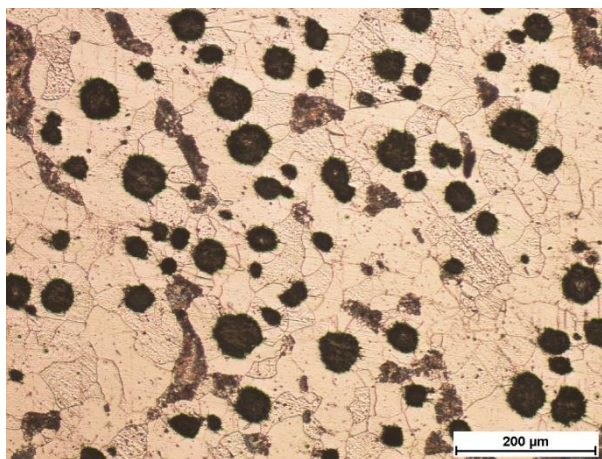
2. Materiały i metodyka badań

Do badań wykorzystano żeliwo sferoidalne EN GJS-350-22, którego skład chemiczny przedstawia tabela 1, a strukturę rysunek 1. Jest to żeliwo o strukturze ferrytycznej ze sferoidalnymi wydzieleniami grafitu o średnicy średnio 65 μm i udziale objętościowym w strukturze około 20%.

Tabela 1. Skład chemiczny żeliwa sferoidalnego EN GJS-350-22

Skład chemiczny, %wag. *								
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Mg	Cr
3,66	2,71	0,527	0,042	0,001	0,068	0,032	0,012	0,124
* Skład chemiczny stopu określony został z zastosowaniem spektrometra GDS 500A firmy LECO. Aby prawidłowo ocenić zawartość węgla przed badaniem powierzchnię przetopiono laserem w osłonie gazu obojętnego								

Źródło: [Opracowanie własne]



Rysunek 1. Mikrostruktura żeliwa sferoidalnego EN GJS-350-22 [Opracowanie własne]

Proces laserowego przetapiania powierzchni przeprowadzono na wcześniej szlifowanych do R_a 0,5 μm i oczyszczonych 95 % alkoholem powierzchniach próbek żeliwa sferoidalnego o grubości 10 mm bez podgrzewania wstępnego. Obróbkę przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym wyposażonym w laser diodowy dużej mocy HPDDL Rofin Sinar DL020 o prostokątnym ognisku (1,5 \times 6,6 mm) i równomiernym rozkładzie gęstości mocy w osi ogniska oraz sterowany numerycznie układ pozycjonowania głowicy laserowej i podłoża. Wiązka ogniskowana była na powierzchni obrabianej, jako gaz osłonowy zastosowano azot o czystości 99,999 %, a jego natężenie przepływu wynosiło 20 l/min. Parametry przetapiania laserowego zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry przetapiania laserowego powierzchni żeliwa EN GJS-350-22

Oznaczenie	Ilość ściegów	Moc wiązki lasera, W	Prędkość przetapiania, m/min	Energia liniowa*, J/mm
N1	1	2000	0,2	600
N2	1	1000	0,1	600
N3	1	2000	0,25	480
N4	1	2000	0,3	400
N5	1	2000	0,35	343
N6	1	2000	0,4	300
N7	1	1500	0,075	1200
* Energia liniowa liczona jako: $\frac{\text{moc wiązki lasera}}{\text{prędkość przetapiania}}$				

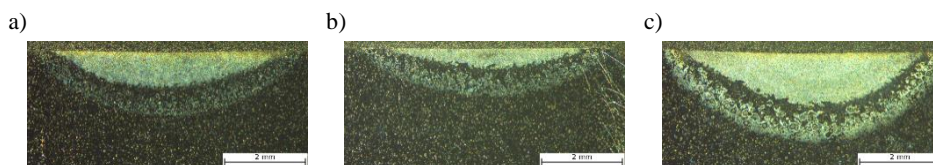
Źródło: [Opracowanie własne]

W celu określenia wpływu procesu przetapiania laserowego w osłonie azotu i jego parametrów na strukturę i właściwości warstw wierzchnich przeprowadzono badania makrostrukturalne na mikroskopie stereoskopowym Olympus SZX9, mikrostrukturalne na skaningowym mikroskopie elektronowym Phenom ProX, rentgenowską analizę fazową XRD na dyfraktometrze PANalytical X'Pert PRO MPD wyposażonym w detektor PIXcel3D 1x1 (wykorzystano promieniowanie filtrowane lampą miedzianą o długości fali 0,154 nm, ogniskowane linowo; proces odbył się przy napięciu 40 kV i prądzie żarzenia 30 mA, a zakres kątów 2θ wyniósł $25 \div 120^\circ$), pomiary mikrotwardości metodą Vickersa na twardościomierzu Wilson Wolpert 401 MVD oraz badania odporności na erozję zgodnie z normą ASTM G76-04 [12]. Badania odporności erozyjnej przeprowadzono na warstwach wierzchnich przetapianych wielościegowo (parametry N1, N6 i N7 wg tab. 2). Podczas przetapiania wielościegowego zastosowano przesunięcie głowicy o 3,5 mm przy wykonywaniu kolejnych ściegów. Warstwy przed badaniami erozyjnymi poddano szlifowaniu. Badania odporności erozyjnej przeprowadzono z wykorzystaniem cząstek Al_2O_3 o ziarnistości 50 μm jako erodenta. Prędkość cząstek wynosiła 70 m/s, natężenie przepływu proszku było równe 2 g/min, a odległość dyszy od powierzchni próbki wynosiła 10 mm. Badania przeprowadzono pod kątem padania erodenta 30° , 60° i 90° przez 10 minut, za wyjątkiem warstwy N6 (oznaczenie wg tab. 2), którą ze względu na niewielką głębokość wtopienia badano przez 8 minut. Ubytek masowy próbek zmierzono z wykorzystaniem wagi laboratoryjnej o dokładności 0,0001 g. Kratery powstałe po badaniach erozyjnych poddano obserwacjom na skaningowym mikroskopie elektronowym w celu określenia mechanizmu zniszczenia erozyjnego.

3. Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonego procesu laserowego przetapiania powierzchni żeliwa sferoidalnego w osłonie azotu wytworzono ściegi charakteryzujące się półsferycznym kształtem wtopienia (rys. 2). Jak wiadomo, w procesach laserowego przetapiania i stopowania powierzchni mechanizmem transportu ciepła i masy jest konwekcja Marangoniego, występująca wskutek gradientu

temperatur i napięć powierzchniowych jeziora ciekłego metalu [13]. Uzyskany w analizowanych ściegach przetapianych kształt wtopienia wskazuje, że najwyższe napięcie powierzchniowe występowało w środkowej części jeziora ciekłego metalu, co wpłynęło na ruch ciekłego metalu od centralnej części do krawędzi wzdłuż powierzchni i następnie w głąb materiału obrabianego. W tabeli 3 zestawiono średnie wartości parametrów geometrycznych ściegów przetapianych laserowo (głębokości wtopienia, szerokości ściegu i pola powierzchni przekroju poprzecznego wtopienia). W wyniku analizy tych parametrów geometrycznych stwierdzono, że wraz ze wzrostem prędkości przetapiania laserowego przy stałej mocy wiązki laserowej doszło do zmniejszenia głębokości wtopienia, szerokości ściegu i jego pola powierzchni przekroju poprzecznego. Zaobserwowano również, że w przypadku wykorzystania jednakowej energii liniowej procesu (600 J/mm), ale zmiennych parametrów mocy wiązki lasera i prędkości przetapiania, doszło do znacznego zmniejszenia głębokości wtopienia w przypadku ściegu przetapianego wiązką o niższej mocy i z mniejszą prędkością. Zjawisko to związane jest ze zmniejszeniem gradientu temperatury i napięcia powierzchniowego w tym przypadku, który wpływa na intensywność ruchów konwekcyjnych jeziora ciekłego metalu.



Rysunek 2. Makrostruktura wybranych ściegów przetapianych laserowo w osłonie azotu, a) N1, b) N2, c) N7; oznaczenia wg tab. 2 [Opracowanie własne]

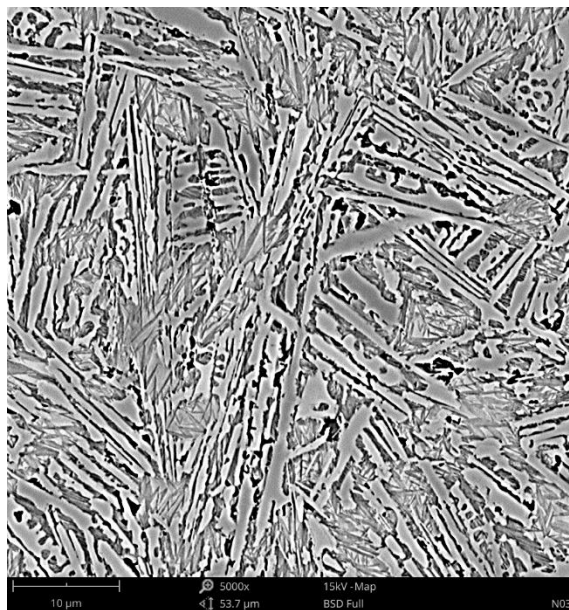
Tabela 3. Parametry geometryczne ściegów przetapianych laserowo w osłonie azotu

Oznaczenie (wg tab. 2)	Szerokość ściegu, mm	Głębokość wtopienia, mm	Pole powierzchni, mm ²
N1	$6,1 \pm 0,12$	$0,9 \pm 0,04$	$3,7 \pm 0,08$
N2	$5,1 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,03$	$1,6 \pm 0,09$
N3	$5,8 \pm 0,08$	$0,8 \pm 0,04$	$3,6 \pm 0,1$
N4	$5,3 \pm 0,07$	$0,6 \pm 0,05$	$2,3 \pm 0,05$
N5	$5,5 \pm 0,07$	$0,5 \pm 0,03$	$1,8 \pm 0,07$
N6	$5,0 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,06$
N7	$6,0 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,06$	$5,1 \pm 0,05$

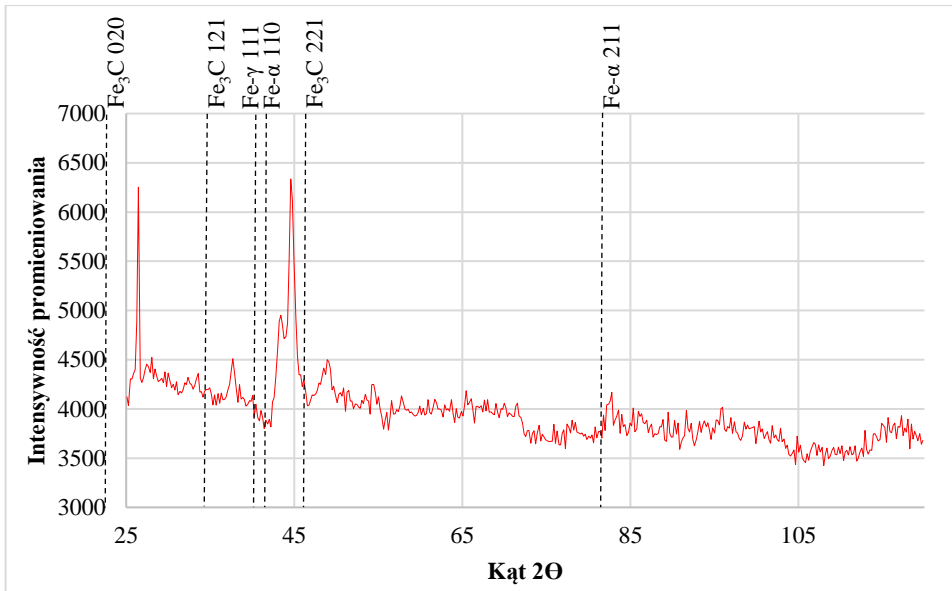
Źródło: [Opracowanie własne]

Mikrostrukturę wybranego ściegu przetapianego laserowo w osłonie azotu przedstawia rysunek 3. Na rysunku 4 przedstawiono wynik rentgenowskiej analizy fazowej. W wyniku procesu przetapiania laserowego w osłonie azotu doszło do zmian mikrostrukturalnych analogicznych do procesu przetapiania w osłonie gazu obojętnego [6, 7]. Podczas nagrzewania powierzchni z wykorzystaniem wiązki promieniowania laserowego doszło do topienia osnowy

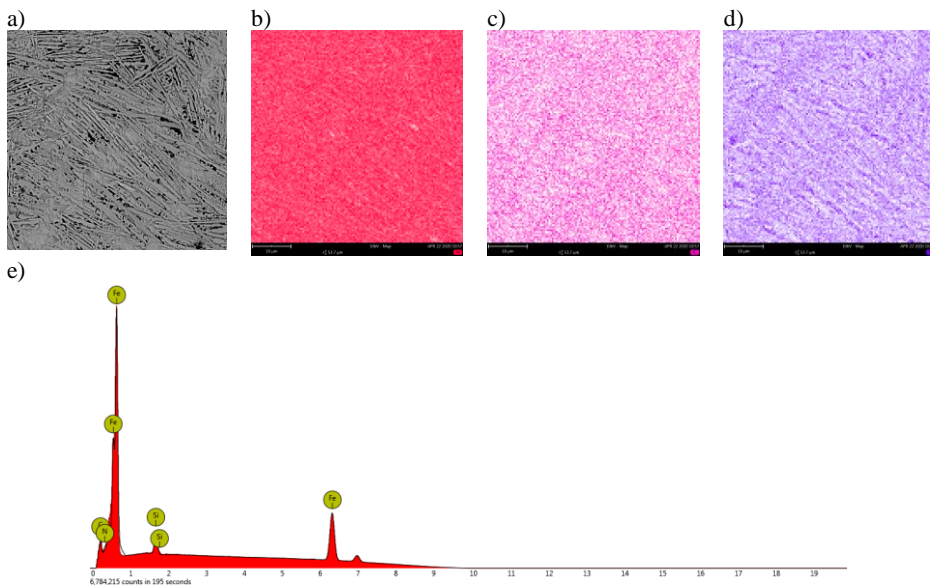
i rozpuszczenia w niej wydzieleni grafitu, w wyniku czego została ona wzbogacona w węgiel. Dynamiczna szybkość chłodzenia, która jest charakterystyczna dla tego źródła ciepła, wpłynęła na to, że węgiel w strukturze ściegu przetapianego wystąpił w postaci cementytu (do powstania wydzieleni grafitu konieczne jest powolne chłodzenie stopu). Jak wynika z przeprowadzonej analizy mikrostruktury i wyników analizy fazowej, struktura ściegu przetopionego w osłonie azotu złożona jest z dendrytów austenitu pierwotnego i ledeburytu w przestrzeniach międzydendrytycznych, które uległy przemianie martenzytycznej. Zgodnie z analizą fazową w strukturze pozostał również austenit szczątkowy. Przeprowadzona analiza składu chemicznego EDS (rys. 5) na skaningowym mikroskopie elektronowym nie wykryła występowania azotu w warstwach wierzchnich. Porównując wyniki strukturalne z przeprowadzonymi wcześniej badaniami nad przetapianiem laserowym powierzchni tego żeliwa w osłonie argonu [10, 11], wynika, że zastosowanie azotu nie miało znaczącego wpływu na zmianę mikrostruktury ściegów, natomiast ściegi wytworzone w osłonie azotu (przy jednakowych parametrach obróbki) charakteryzują się mniejszą głębokością wtopienia, i większą szerokością i polem powierzchni przekroju poprzecznego ściegu. Taka zależność związana jest z wpływem gazu osłonowego na napięcie powierzchniowe cieczy. Badania [14] wskazują, że rozpuszczony w żelazie azot, podobnie jak tlen i siarka, wpływa na zmniejszenie napięcia powierzchniowego ciekłego żelaza.



Rysunek 3. Mikrostruktura ściegu po przetapianiu laserowym w osłonie azotu, próbka N3 wg tab. 2 [Opracowanie własne]



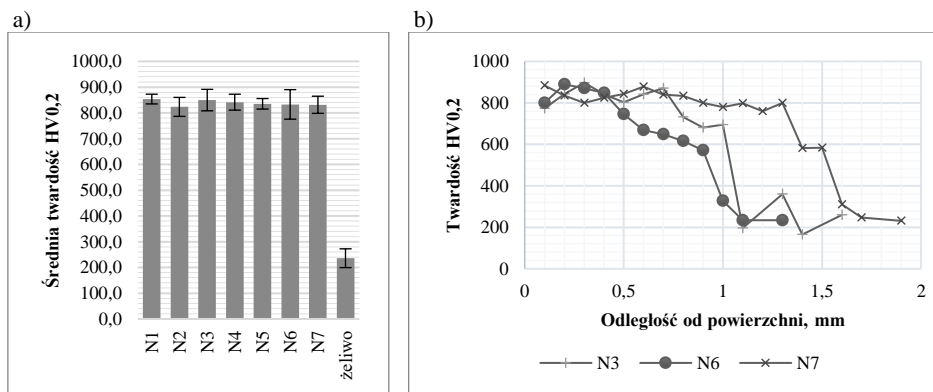
Rysunek 4. Dyfraktogram rentgenowski warstwy N1 przetapianej wielościęgowo, oznaczenie wg tab. 2 [Opracowanie własne]



Rysunek 5. Wynik powierzchniowej analizy EDS warstwy wierzchniej przetapianej laserowo w osłonie azotu, a) badany obszar, b) Fe, c) C, d) Si, e) widmo EDS [Opracowanie własne]

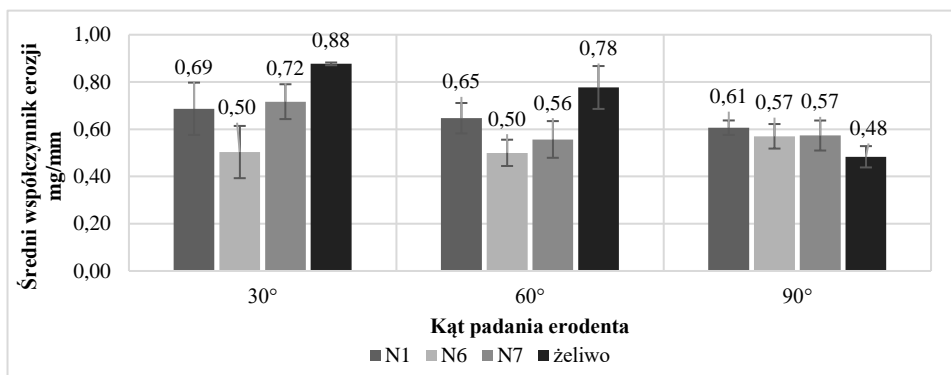
Wyniki pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa przedstawiono na rysunku 6. Proces laserowego przetapiania powierzchni żeliwa sferoidalnego w osłonie azotu wpłynął pozytywnie na wzrost średniej mikrotwardości

powierzchni materiału podłoża o $588 \div 618$ HV_{0,2}. Rozkłady twardości w osi przekrojów poprzecznych ściegów wskazują, że niezależnie od zastosowanych parametrów, ścieg przetopiony laserowo charakteryzuje się równomierną twardością na całej głębokości, następnie dochodzi do spadku twardości w strefie wpływu ciepła.



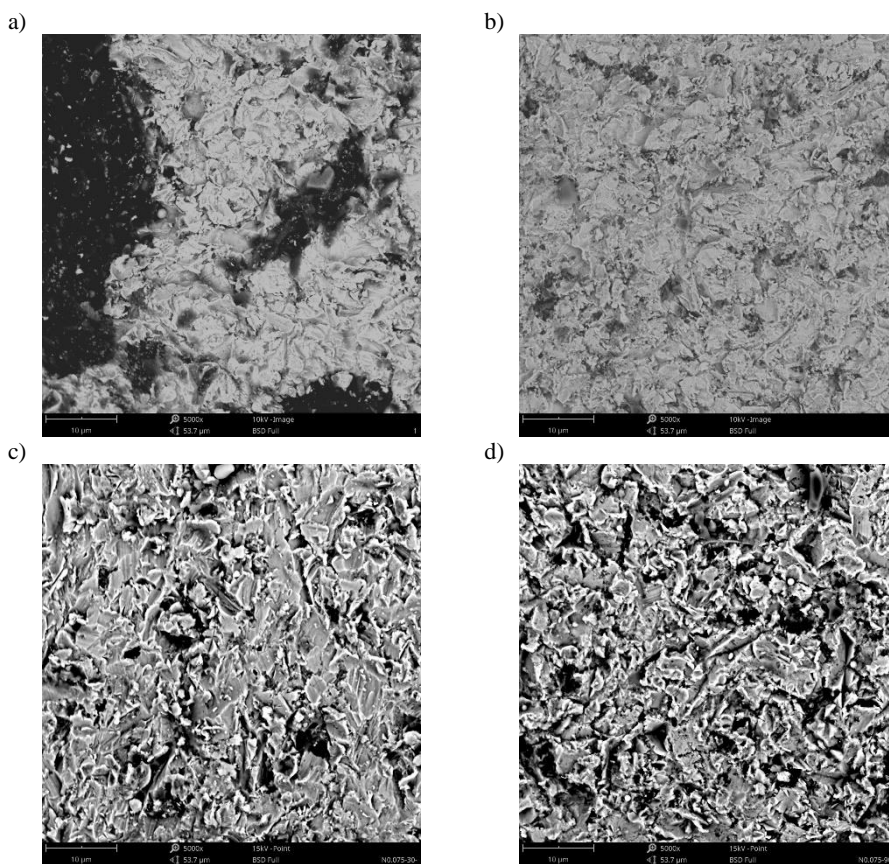
Rysunek 6. Wyniki pomiarów mikrotwardości Vickersa a) średnie wyniki, b) rozkład twardości w osi ściegu od powierzchni w głąb materiału [Opracowanie własne]

Średnie wyniki współczynników erozji warstw przetapianych laserowo w osłonie azotu przedstawiono na rysunku 7. Uzyskane wyniki wskazują na pozytywny wpływ procesu przetapiania laserowego powierzchni żeliwa sferoidalnego w osłonie azotu na odporność na zużycie erozyjne. W przypadku kąta padania erodenta 30° zarejestrowano zmniejszenie współczynnika erozji o $18 \div 43$ %, w porównaniu do wyniku uzyskanego dla nieobrobionej laserowo powierzchni żeliwa EN GJS-350-22. W przypadku kąta padania erodenta 60° , współczynnik erozji zmniejszył się o $16 \div 36$ %, z kolei w przypadku kąta padania erodenta 90° uzyskano wynik zbliżony do uzyskanego dla nieobrobionej laserowo powierzchni żeliwa sferoidalnego.



Rysunek 7. Średnie wyniki współczynników erozji warstw przetapianych laserowo w osłonie azotu [Opracowanie własne]

Na rysunku 8 przedstawiono obrazy SEM kraterów po badaniach erozyjnych żeliwa sferoidalnego oraz przetapianych laserowo warstw wierzchnich. Na powierzchniach wszystkich kraterów zaobserwowano odkształcenie plastyczne spowodowane oddziaływaniem erodenta. W przypadku nieobrobionego laserowo żeliwa sferoidalnego zaobserwowano dodatkowo wbite w powierzchnię cząstki erodenta, co nie było widoczne w przypadku przetopionych laserowo warstw o wyższej twardości. Na podstawie tych obserwacji stwierdzono, że mechanizmem zużycia erozyjnego zarówno żeliwa sferoidalnego jak i przetopionej laserowo warstwy wierzchniej jest mechanizm plastyczny.



Rysunek 8. Widok SEM kraterów po badaniach erozyjnych, a) żeliwo EN GJS-350-22, kąt padania erodenta 30° b) żeliwo EN GJS-350-22, kąt padania erodenta 90° c) warstwa przetapiania N7, kąt padania erodenta 30° d) warstwa przetapiania N7, kąt padania erodenta 90° [Opracowanie własne]

4. Wnioski

Przeprowadzone badania nad procesem przetapiania laserowego powierzchni żeliwa sferoidalnego w osłonie azotu oraz ich analiza pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Wynikiem procesu przetapiania jest powstanie ściegów o półsferycznym kształcie wtopienia, co wskazuje, że mechanizmem transportu ciepła i masy jest konwekcja Marangoniego. Azot, w porównaniu do gazu obojętnego miał wpływ na zmniejszenie głębokości wtopienia oraz zwiększenie szerokości ściegu i pola powierzchni wtopienia ściegów przetapianych przy jednakowych parametrach obróbki.
- Mikrostruktura ściegów przetopionych laserowo w osłonie azotu złożona jest z dendrytów austenitu pierwotnego i ledeburytu w przestrzeniach międzydendrytycznych, po przemianie martenzytycznej, w której występuje również austenit szczątkowy. Analiza składu chemicznego nie wykazała występowania azotu w warstwach wierzchnich.
- Analizowany proces przetapiania laserowego wykazał pozytywny wpływ procesu na wzrost średniej twardości powierzchni żeliwa sferoidalnego. Wzrost twardości wpłynął również na poprawę odporności erozyjnej, co w głównej mierze zaobserwowano dla kątów padania erodenta 30° oraz 60°.
- Mechanizmem zniszczenia erozyjnego nieobrobionej laserowo powierzchni żeliwa sferoidalnego oraz powierzchni po przetapianiu laserowym w osłonie azotu jest mechanizm plastyczny.

Literatura

1. Elliot R.: Cast iron technology, Butterworth & Co, London, 1988.
2. Durand-Charre M.: Microstructure of Steels and Cast Irons, Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
3. Dai W., Miao Y., Li J., Zheng Z., Zeng D., Huang Q.: Investigation on morphology and micro-hardness characteristic of composite coatings reinforced by PTA copper alloying on nodular cast iron, Journal of Alloys and Compounds 689, s. 680-692, 2016.
4. Singh Gill H., Gobind, Pal Singh N.: Enhancing wear resistance of grey cast iron using Al₂O₃-13TiO₂ and Ni₂₀Cr coatings, IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering 4/1, s. 13-17, 2012.
5. Kusiński J.: Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Naukowe "Akapit", Kraków, 2000.
6. Grum J., Sturm R.: Microstructure analysis of nodular iron 400-12 after laser surface melt hardening, Materials Characterisation 37, s. 81-88, 1996.
7. Chen C. H., Altstetter C. J., Rigsbee J. M.: Laser processing of cast iron for enhanced erosion resistance, Metallurgical Transactions 15A, s.719-728, 1984.
8. Kotarska A.: The laser alloying process of ductile cast iron surface with titanium, Metals 11 (2), 282, 2021.

9. Arias-Gonzalez F., del Val J., Comesana R., Penide J., Lusquinos F., Quintero F., Riveiro A., Boutinguiza M., Pou J.: Fiber laser cladding of nickel-based alloy on cast iron, *Applied Surface Science* 374, s. 197-205, 2016.
10. Kotarska A., Janicki D., Górka J., Poloczek T.: Solid particle erosion of laser surface melted ductile cast iron, *Archives of Foundry Engineering* 20(3), s. 105-111, 2020.
11. Kotarska A.: Przetapianie laserowe powierzchni żeliwa sferoidalnego, *Innowacyjne badania młodych naukowców*, Gliwice, s. 108-115, 2019.
12. Norma ASTM G76-04: Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets, 2004.
13. Janicki D.: Shaping the structure and properties of surface layers of ductile cast iron by laser alloying, *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej*, Gliwice, 2018.
14. Zhu J., Mukai K.: The surface tension of liquid iron containing nitrogen and oxygen, *ISIJ International* 38 (10), s.1039-1044, 1998.

Wpływ przetapiania laserowego powierzchni żeliwa sferoidalnego w osłonie azotu na strukturę i właściwości warstwy wierzchniej

Słowa kluczowe: żeliwo sferoidalne, odporność erozyjna, przetapianie laserowe

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań nad procesem przetapiania laserowego powierzchni żeliwa sferoidalnego EN GJS-350-22 w osłonie azotu. Proces przetapiania laserowego przeprowadzono z wykorzystaniem lasera diodowego dużej mocy o prostokątnej wiązce promieniowania z równomiernym rozkładem gęstości mocy w osi ogniska. Wytworzone ściegi przetapianie poddane zostały badaniom makrostrukturalnym, mikrostrukturalnym, analizie składu fazowego XRD i analizie składu chemicznego EDS. W celu oceny właściwości wytworzonych warstw wierzchnich dokonano pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa oraz badań odporności na erozję zgodnie z normą ASTM G76-04. W wyniku zastosowanej obróbki powierzchni doszło do zmian mikrostrukturalnych, które spowodowały ponad 3krotny wzrost twardości warstwy wierzchniej oraz poprawę odporności na erozję.

The effect of Laser Surface Melting in nitrogen shielding on the structure and properties of Ductile Cast Iron surface layer

Keywords: Ductile Cast Iron, erosion resistance, Laser Surface Melting

Abstract: The article presents the research results about Laser Surface Melting process in nitrogen shielding of EN GJS-350-22 Ductile Cast Iron. The Laser Surface Melting process was carried out using high power diode laser with rectangular beam and uniform power distribution in the focus axis. Produced single layer beads were tested by macrostructural and microstructural observations, XRD phase composition analysis and EDS chemical composition analysis. To assess the influence of the process on the surface properties, the Vickers microhardness and solid particle erosion (according to ASTM G76-04 standard) tests were carried out. As a result of the proceeded surface treatment, the microstructure changes in the surface layer provided over 300% hardness increases as well as erosion resistance increase.

Marcin Łuczyński¹

Synteza i zastosowanie aktywnych biologicznie pochodnych 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu

1. Oksadiazole

Oksadiazole należą do grupy organicznych związków chemicznych, które zbudowane są z pięciocząłowego pierścienia heterocyklicznego, posiadającego charakter aromatyczny. Cząsteczki te zawierają w swej budowie atom tlenu oraz dwa atomy azotu. Z racji na możliwość różnego rozmieszczenia heteroatomów w pierścieniu wyróżnić można kilka izomerów: 1,2,3-oksadiazol, 1,2,4-oksadiazol, 1,2,5-oksadiazol i 1,3,4-oksadiazol [1]. Najstabilniejszą strukturą jest ugrupowanie 1,3,4-oksadiazolowe. Niepodstawiona cząsteczka oksadiazolu, oraz jej pochodne zawierające krótsze łańcuchy alkilowe są cieczeniami o temperaturze wrzenia około 150°C. Podstawniki aryłowe, szczególnie rozmieszczone symetrycznie znacznie podnoszą temperatury topnienia i wrzenia [2][3].

2. Tiadiazole

Tiadiazole podobnie jak układy oksadiazolowe zbudowane są z pięciocząłowego pierścienia aromatycznego, który zawiera jeden atom siarki i dwa atomy azotu w różnym położeniu. Z tego powodu tiadiazole również występują w postaci czterech różnych izomerów: 1,2,3-tiadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,5-tiadiazol i 1,3,4-tiadiazol.

Proste pochodne tiadiazoli są bardzo rzadko otrzymywane ze względu na niewielkie zastosowanie. Bardziej pożądanymi strukturami są związki o rozbudowanej budowie, zawierające ugrupowanie tiadiazolowe. Wiele cząsteczek tego typu wykazuje silną aktywność biologiczną stając się istotnymi ugrupowaniami o znaczeniu farmakologicznym [4][5].

3. Zastosowanie

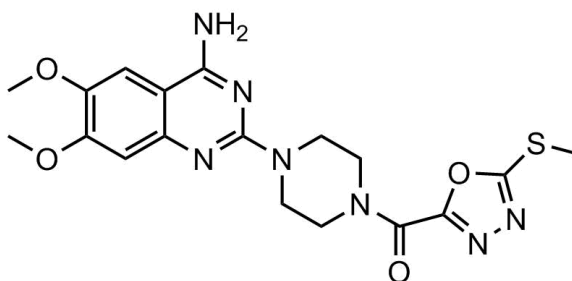
Pochodne 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu cechują się wieloma cennymi właściwościami użytkowymi. Z tego powodu znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu oraz w medycynie i rolnictwie. Wiele cząsteczek zawierających ugrupowania oksadiazolowe i tiadiazolowe wykazuje aktywność biologiczną. Wyróżnić można między innymi działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne, przeciwbólowe, przeciwpadaczkowe, przeciwwirusowe, przeciwgruźlicze, czy obniżające ciśnienie krwi [5][6]. Aktywność biologiczna tytułowych związków nie jest

¹ Marcin.Luczynski@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/>

ograniczona jedynie do zastosowań w medycynie. Struktury oksadiazolu i tiadiazolu wykorzystywane są także w rolnictwie jako skuteczne środki chwastobójcze, owadobójcze bądź też o działaniu grzybobójczym [7][8]. Ponadto ugrupowania oksadiazolowe i tiadiazolowe stosowane są również w inżynierii materiałowej między innymi jako polimery termoizolacyjne, czy rozjaśniacze optyczne [9][10]. Ze względu na swoją budowę oraz sprzężony układ π -elektronowy znajdują zastosowanie w optoelektronice do konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) oraz liczników scyntylacyjnych [11]. Oksadiazole i tiadiazole bywają także wykorzystywane w metalurgii, jako wszelkiego rodzaju środki antykorozyjne [12]. Tiadiazole spotykane są również w przemyśle środków smarnych jako skuteczne substancje przeciwzatarciowe, bądź przeciwwżyciowe [13].

3.1. Medycyna

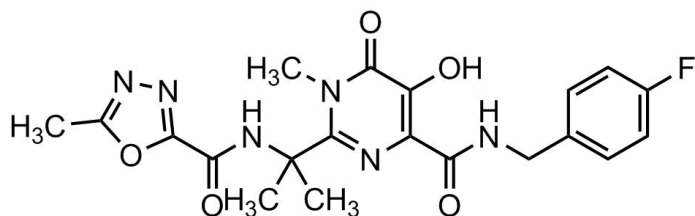
Wiele związków chemicznych zawierających w swej strukturze ugrupowania heterocykliczne w postaci 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu wykazuje silną aktywność biologiczną. Jednym z przykładów substancji dopuszczonych do obrotu jest *Tiodazosyna*. Cząsteczka ta zbudowana jest między innymi ze struktury chinazolinowej oraz pochodnej 1,3,4-oksadiazolu. Wykazuje ona aktywność hipotensyjną, czyli obniżającą ciśnienie krwi. Mechanizm działania polega na blokowaniu receptorów α -adrenergicznych prowadząc do rozkurczania się mięśni gładkich naczyń krwionośnych oraz zahamowaniu wydzielania noradrenaliny wydzielanej z nadnerczy. *Tiodazosyna* jest stosowana jako lek pierwszego rzutu w przypadku wystąpienia potrzeby leczenia chorób układu krwionośnego związanych z nadciśnieniem pierwotnym. Dodatkową korzyścią płynącą ze stosowania *Tiodazosyny* jest wydłużony czas półtrwania leku w osoczu krwi względem innego leku o podobnym działaniu – *Prazosyny*. Sprawia to, że wydłużone zostaje terapeutyczne stężenie leku we krwi, wydłużając tym samym jego działanie [14].



Schemat 1. *Tiodazosyna* [opracowanie własne na podstawie [14]]

Innym przykładem zastosowania pochodnych 1,3,4-oksadiazolu w medycynie jest *Raltegrawir*. Substancja ta cechuje się silnym działaniem przeciwwirusowym. Obecnie stosowana jest jako podstawowy lek w leczeniu zakażeniem wywołanym przez wirus HIV. Jego aktywność opiera się na hamowaniu

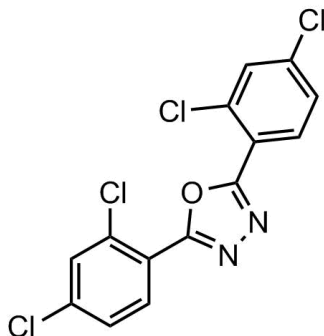
integrazy, czyli enzymu mogącego integrować wirusowy materiał genetyczny z ludzkimi chromosomami. Etap ten uznawany jest za kluczowy w całej patogenezie choroby AIDS [15]. Zastosowanie *Raltegrawiru* w leczeniu pozwoliło w znaczący sposób zmniejszyć dynamikę wirusa oraz przyspieszyć jego rozkład w organizmie człowieka. Badania kliniczne wykazały, że ładunek wirusa w jednym ml krwi po stosowaniu *Raltegrawiru* wynosił poniżej 50 kopii. Wynik ten okazał się lepszy względem stosowania innych leków zdolnych do blokowania odwrotnej transkryptazy. Obecnie cząsteczka *Raltegrawiru* badana jest pod kątem działania na ukryte rezerwuary wirusów [16].



Schemat 2. *Raltegrawir* [opracowanie własne na podstawie [17]]

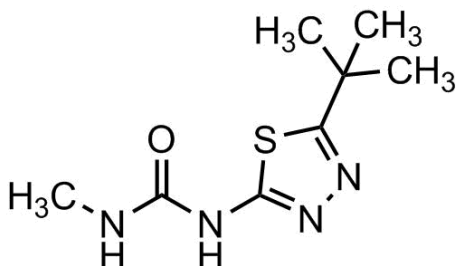
3.2. Rolnictwo

Pożądana aktywność biologiczna pochodnych 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu wykorzystywana jest nie tylko w medycynie i farmacji. Działanie chwastobójcze, owadobójcze, przeciwbakteryjne oraz przeciwgrzybicze wykorzystane może być również w rolnictwie. Symetryczne pochodne 2,5-bis(2,4-dichlorofenilo)-1,3,4-oksadiazolu i jego analogi uznawane są za skuteczne insektycydy, między innymi na muchy domowe oraz motyle. Działanie preparatu polega w głównej mierze na hamowaniu syntezy chityny – związku odpowiedzialnego za budowę szkieletu stawonogów [18]. Mechanizm blokowania syntezy chityny jest mocno zbliżony do innych preparatów wykazujących podobną aktywność – benzoilofenylomoczników. Proces ten polega na interferencji z włączeniem (4C) znakowanej *N*-acetylo-glukozaminy, która bierze główny udział w powstawaniu szkieletu zewnętrznego stawonogów. DCPO i jego analogi powodują także spowolnienie syntezy białek i DNA owadów [19].



Schemat 3. 2,5-Bis(2,4-dichlorofenyl)-1,3,4-oksadiazol (DCPO) [opracowanie własne na podstawie [19]]

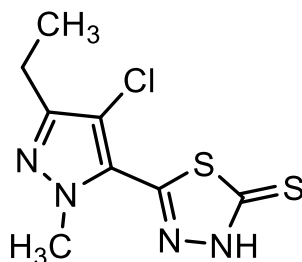
Wiele pochodnych 1,3,4-tiadiazolu wykazuje także działanie chwastobójcze. Fitotoksyczność jest szczególnie wyraźna w przypadku, gdy w pozycji 5 pierścienia tiadiazolowego znajduje się podstawnik *tert*-butylowy. Mechanizm działania w opisywanych układach polega głównie na blokowaniu uwalniania tlenu w procesie fotosyntezy. Herbicydy zawierające w swej strukturze ugrupowanie tiadiazolu wykazują szeroki zakres działania dla różnego typu roślin. Jednym z przedstawicieli związków o działaniu chwastobójczym jest 1-metylo-3-(5-*tert*-butylo-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)mocznik, który został poddany badaniu fitotoksyczności wraz z innymi popularnymi środkami takimi jak: *monuron*, *buturon*, *diuron* i *symazyna*. Badania potwierdziły skuteczność wszystkich środków, w tym pochodnej tiadiazolu [20].



Schemat 4. 1-Metylo-3-(5-*tert*-butylo-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)mocznik [opracowanie własne na podstawie [21]]

Przykładem preparatu o działaniu przeciwgrzybiczym dla zastosowań w rolnictwie może być między innymi cząsteczka 5-(4-chloro-3-etylo-1-metylo-1H-pirazol-5-ilo)-1,3,4-tiadiazol-2-tiolu. Pochodną tę poddano badaniom w zwalczaniu patogenu zarazy osłonki ryżu (*Rhizoctonia solani*). Porównany został z handlowo dostępnym środkiem przeciwko opisywanemu grzybowi – *Karbendazymem*. Preparaty podawano zakażonym roślinom w postaci naprysków nalistnych. Kluczową rolę w zapewnieniu silnej aktywności przeciwgrzybiczej odgrywa atom siarki przyłączony bezpośrednio w pozycji 2 do pierścienia

tiadiazolowego. Zastąpienie grupy tiolowej innym podstawnikiem alkiowym przyczyniało się do radykalnego pogorszenia właściwości biologicznych pochodnej 1,3,4-tiadiazolu. Siła działania tiolowej pochodnej tiadiazolu była porównywalna z handlowo dostępnym *Karbendazymem* [22].



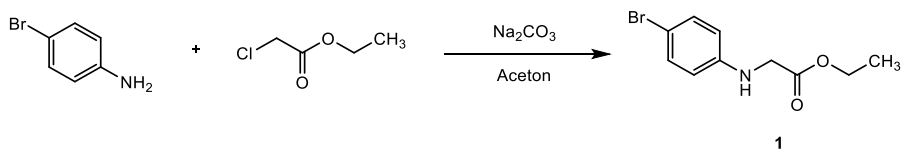
Schemat 5. 5-(4-chloro-3-etylo-1-metylo-1H-pirazol-5-ilo)-1,3,4-tiadiazol-2-tiol [opracowanie własne na podstawie [22]]

4. Syntezy pochodnych 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu wykazujących aktywność biologiczną

Przedstawione w pracy metody syntezy otrzymywania wybranych związków zawierających ugrupowania oksadiazolowe i tiadiazolowe wykazujące aktywność biologiczną opierają się na przeprowadzeniu kilkietapowej sekwencji przemian, wychodząc z handlowo dostępnych odczynników. Struktury otrzymanych połączeń zostały potwierdzone dzięki zastosowaniu podstawowych technik spektroskopowych (^1H NMR, MS, IR). Przeprowadzone zostały również badania potwierdzające pożądane właściwości biologiczne utworzonych produktów końcowych.

4.1. Synteza pochodnych aniliny zawierających ugrupowania 1,3,4-oksadiazolowe

Synteza otrzymywania poszczególnych pochodnych aniliny podzielona jest na cztery etapy. W pierwszym przeprowadzana została reakcja pomiędzy *p*-bromoaniliną i chlorooctanem etylu (Schemat 6). Proces prowadzono w suchym acetonie w obecności słabej zasady - węglańka potasu. Reakcja wymagała kilkunastogodzinnego ogrzewania w podwyższonej temperaturze. Utworzony w ten sposób octan etylu-2-(4-bromofenyloaminy) (**1**) potwierdzony został za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz magnetycznym rezonansem jądrowym (^1H NMR).

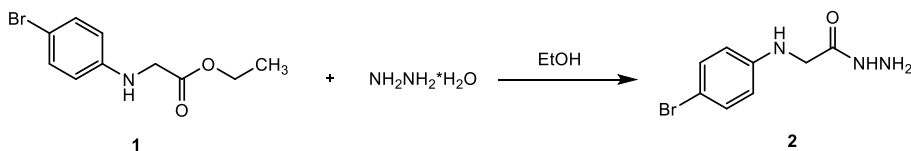


Schemat 6. Otrzymywanie octanu etylo-2-(4-bromofenyloaminy) [opracowanie własne na podstawie [23]]

Tabela 1. Charakterystyka otrzymanego octanu etylo-2-(4-bromofenyloaminy)

Związek	t.topn. [°C]
1	150-152

Utworzony ester (**1**) poddawano następnie reakcji z wodzianem hydrazyny. Reakcja prowadzona była w etanolu w podwyższonej temperaturze przez kilka godzin (Schemat 7). Otrzymany został w ten sposób 2-(4-bromofenyloamino)acetohydrazyd (**2**) w postaci ciała stałego. Dokonano pomiaru temperatury topnienia i potwierdzono strukturę za pomocą IR oraz ^1H NMR.

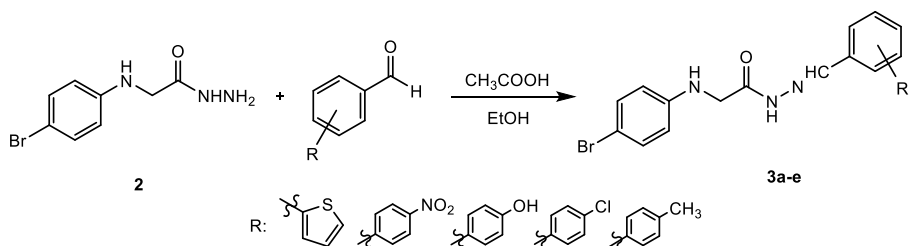


Schemat 7. Otrzymywanie 2-(4-bromofenyloamino)acetohydrazynu [opracowanie własne na podstawie 23]]

Tabela 2. Charakterystyka otrzymanego 2-(4-bromofenyloamino)acetohydrazynu

Związek	t.topn. [°C]
2	184-186

Kolejny etap syntezy obejmował otrzymanie pochodnych 2-(4-bromofenyloamino)-*N'*-(benzylideno)acetohydrazynu (**3a-e**) wychodząc z otrzymanego wcześniej hydrazynu oraz pochodnych aldehydu. Substraty rozpuszczone zostały w etanolu, a mieszaninę reakcyjną ogrzewano do wrzenia w obecności kilku kropli lodowatego kwasu octowego przez kilka godzin (Schemat 8).

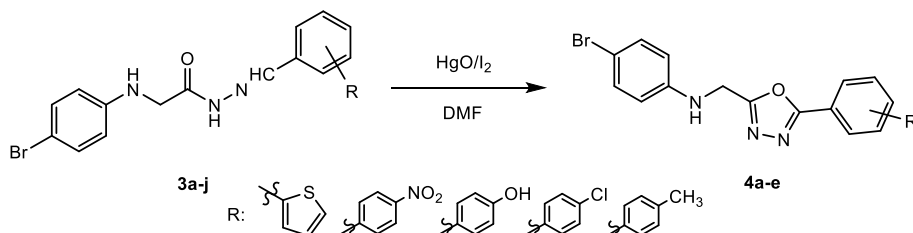


Schemat 8. Otrzymywanie pochodnych 2-(4-bromofenyloamino)-*N'*-(benzylideno)acetohydrazidu [opracowanie własne na podstawie [23]]

Tabela 3. Charakterystyka otrzymanych pochodnych 2-(4-bromofenyloamino)-*N'*-(benzylideno)acetohydrazidu

Związek	R	Wzór sumaryczny	t.topn. [°C]	Wydajność [%]
3a	-C ₄ H ₃ S	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ OSBr	224-226	65
3b	-C ₆ H ₄ NO ₂	C ₁₅ H ₁₃ N ₄ O ₃ Br	215-217	60
3c	-C ₆ H ₅ O	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ O ₂ Br	230-232	65
3d	-C ₆ H ₄ Cl	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ OBrCl	225-227	64
3e	-C ₇ H ₇	C ₁₆ H ₁₆ N ₃ OBr	200-202	63

Ostatni etap, prowadzący do otrzymania finalnych pochodnych aniliny zawierających ugrupowanie oksadiazolowe (**4a-e**) przeprowadzono za pomocą tlenku rtęci i jodu. Cyklizacja substratu przebiegała przez kilka godzin w warunkach bezwodnych i temperaturze pokojowej (Schemat 9). Otrzymane produkty oczyszczone zostały za pomocą rekrytalizacji z mieszaniny dimetyloformamid (DMF):etanol (1:1).



Schemat 9. Otrzymywanie pochodnych 4-bromo-*N*-((5-(fenylo)-1,3,4-oksadiazol-2-ilo)metylo)aniliny [opracowanie własne na podstawie [23]]

Tabela 4. Charakterystyka otrzymanych pochodnych 4-bromo-*N*-((5-(fenylo)-1,3,4-oksadiazol-2-ilo)metylo)aniliny

Związek	R	Wzór sumaryczny	t.topn. [°C]	Wydajność [%]
4a	-C ₄ H ₃ S	C ₁₃ H ₁₀ N ₃ OSBr	204-206	60
4b	-C ₆ H ₄ NO ₂	C ₁₅ H ₁₁ N ₄ O ₃ Br	195-200	56
4c	-C ₆ H ₅ O	C ₁₅ H ₁₂ N ₃ O ₂ Br	240-242	54
4d	-C ₆ H ₄ Cl	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ OBrCl	238-239	64
4e	-C ₇ H ₇	C ₁₆ H ₁₄ N ₃ OBr	230-232	63

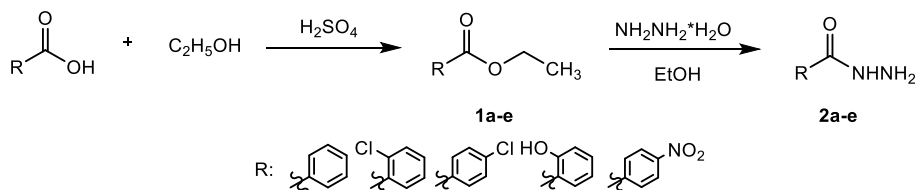
Otrzymane produkty końcowe przebadane zostały pod kątem działania przeciwbakteryjnego przeciwko *Staphylococcus aureus*, stosując jako standardowy lek *amoksycylinę*. W badaniach aktywności przeciwgrzybiczej wszystkie związki porównane zostały z popularnym środkiem przeciwgrzybiczym - *ketokonazolem*. Przeprowadzono także badania pod kątem działania przeciwzapalnego. Opisane pochodne 1,3,4-oksadiazolu wykazywały dobre działanie przeciwbakteryjne i przeciwzapalne, natomiast umiarkowaną aktywność przeciwgrzybiczą.

Tabela 5. Aktywność mikrobiologiczna produktów końcowych

Związek	Średnica strefy zahamowania [mm]			
	<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
4a	13	15	14	13
4b	14	14	13	12
4c	15	15	14	15
4d	18	19	18	15
4e	19	17	18	16
Amoksycylina	21	22	21	22

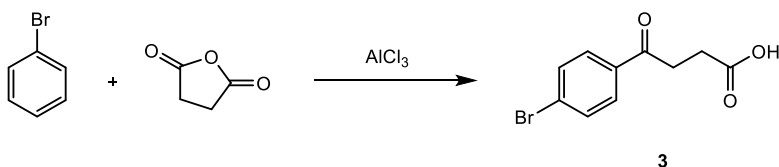
4.2. Synteza pochodnych propan-3-onu zawierających ugrupowania 1,3,4-oksadiazolowe

Synteza otrzymywania pochodnych 2-[3-(4-bromofenyl)propan-3-on]-5-fenyl-1,3,4-oksadiazolu zaproponowana przez A. Husaina i M. Ajmala opierała się na przeprowadzeniu trzyetapowej sekwencji przemian. Wyjściowymi substratami były pochodne kwasu benzoowego, zawierające podstawniki aktywujące i dezaktywujące w różnym położeniu pierścienia benzenowego. Pierwszy etap polegał na przeprowadzeniu reakcji estryfikacji za pomocą alkoholu etylowego w obecności katalitycznych ilości kwasu siarkowego(VI). Mieszanina reakcyjna ogrzewana była do temperatury wrzenia przez kilkanaście godzin. Następnie otrzymany ester (**1a-e**) przekształcany był w hydrazyd (**2a-e**) za pomocą wodzianu hydrazyny w obecności bezwodnego etanolu (Schemat 10) [24].



Schemat 10. Otrzymywanie pochodnych hydrazidu [opracowanie własne na podstawie [24]]

Następnie przygotowano kwas 3-(4-bromobenzoyl)propionowy (**3**) wychodząc z cząsteczki bromobenzenu i bezwodnika bursztynowego (Schemat 11). W tym celu wykorzystano reakcję acylowania Friedela-Craftsa stosując jako katalizator bezwodny trychlorek glinu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury wrzenia przez kilka godzin. Strukturę otrzymanego kwasu propionowego potwierdzono w oparciu o ^1H NMR oraz zbadano temperaturę topnienia [25].

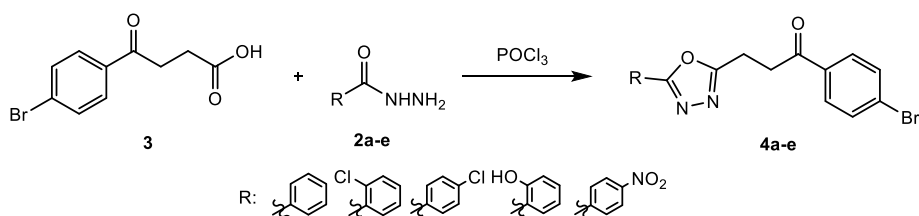


Schemat 11. Otrzymywanie kwasu 3-(4-bromobenzoyl)propionowego [opracowanie własne na podstawie [25]]

Tabela 6. Charakterystyka kwasu 3-(4-bromobenzoyl)propionowego

Związek	Wzór sumaryczny	t.topn. [°C]
3	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$	108

W ostatnim etapie utworzone wcześniej pochodne hydrazylu (**2a-e**) reagowały z kwasem 3-(4-bromobenzoylo)propionowym (**3**) w obecności trichlorku fosforylu (Schemat 12). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury wrzenia przez kilka godzin. Obecny w środowisku reakcji trichlorek fosforylu odpowiedzialny był za przeprowadzenie cyklizacji do odpowiednich produktów końcowych zawierających pierścień 1,3,4-oksadiazolowy. Finalne związki oczyszczone zostały za pomocą krystalizacji z metanolu. Struktury otrzymanych połączeń zostały potwierdzone za pomocą ^1H NMR, IR oraz spektroskopii mas (MS). Przebadano także temperatury topnienia otrzymanych związków.



Schemat 12. Otrzymywanie pochodnych 2-[3-(4-bromofenilo)propan-3-on]-5-fenilo-1,3,4-oksadiazolu [opracowanie własne na podstawie [25]]

Tabela 7. Charakterystyka otrzymanych pochodnych 2-[3-(4-bromofenilo)propan-3-on]-5-fenilo-1,3,4-oksadiazolu

Związek	R	t.topn. [°C]	Wydajność [%]
4a	-C ₆ H ₅	130	61
4b	-C ₆ H ₄ Cl	142	62
4c	-C ₆ H ₄ O ₂ N	152	54
4d	-C ₆ H ₄ F	144-146	65
4e	-C ₇ H ₇ O	162-164	60

Produkty końcowe poddane zostały badaniom pod kątem działania przeciwzapalnego. Aktywność sprawdzano *in vivo* na szczurach wywołując obrzęk łap za pomocą *karageniny*. Otrzymane wyniki porównano ze standardowym lekiem stosowanym przy tego typu schorzeniach – *indometacyną*. Wszystkie pochodne 2-[3-(4-bromofenilo)propan-3-on]-5-fenilo-1,3,4-oksadiazolu (**4a-e**) wykazywały działanie przeciwzapalne w zakresie od około 33 do 60%. Najsilniejszą aktywność wykazała pochodna **4b**, której skuteczność wynosiła 59,5%. Działanie to jest porównywalne z *indometacyną*, która wykazała aktywność na poziomie 64,3%, przy tej samej stosowanej dawce (20mg/kg masy ciała). Część pochodnych przebadanych zostało również pod

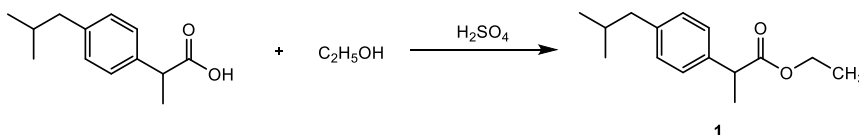
kątem działania przeciwbólowego w oparciu do komercyjnie stosowanego *kwasu acetylosalicylowego*. Związki **4b**, **4c** i **4d** wykazywały aktywność przeciwbólową w zakresie od około 44 do 66%, podczas gdy *kwase acetylosalicylowy* wykazywał działanie przeciwbólowe na poziomie 63,2%. Analiza wykazała, że najlepszą skutecznością cechowały się pochodne zawierające podstawniki halogenowe, przyłączone w 5 pozycji pierścienia oksadiazolowego [25].

Tabela 6. Aktywność biologiczna pochodnych 2-[3-(4-bromofenylo)propan-3-on]-5-fenilo-1,3,4-oksadiazolu

Związek	Aktywność przeciwzapalna [%]	Aktywność przeciwbólowa [%]
4a	40.5	-
4b	59.5	66.2
4c	45.6	44.1
4d	47.6	53.6
4e	-	-
Indometacyna	64.3	-
Kwas acetylosalicylowy	-	63.2

4.3. Synteza pochodnych ibuprofenu zawierających ugrupowania 1,3,4-oksadiazolowe

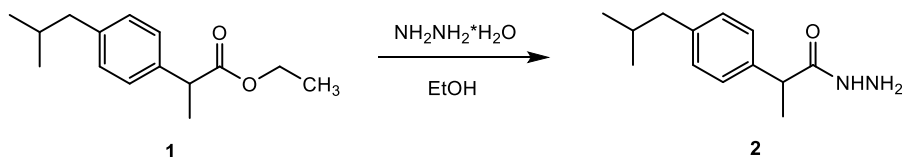
Syntezę rozpoczęto od przeprowadzenia reakcji estryfikacji ibuprofenu za pomocą bezwodnego alkoholu etylowego w obecności katalitycznych ilości kwasu siarkowego(VI) (Schemat 13). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez kilka godzin do temperatury wrzenia [26].



Schemat 13. Otrzymywanie propionianu 2-(4-*izo*-butylofenylo) etylu [opracowanie własne na podstawie [27]]

W kolejnym etapie przygotowany wcześniej ester (**1**) poddawany był reakcji z wodzianem hydrazyny (Schemat 14). Jako rozpuszczalnika użyto bezwodnego etanolu. Synteza prowadzona była w podwyższonej temperaturze przez kilka godzin. Otrzymany hydrazyd (**2**) przebadano pod kątem temperatury topnienia

oraz wykonano badania spektroskopowe potwierdzające utworzoną strukturę produktu [28].

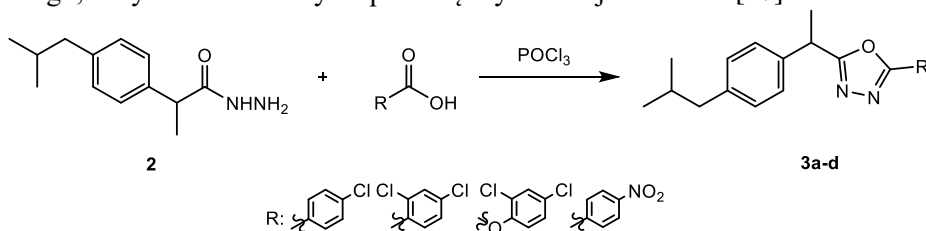


Schemat 14. Otrzymywanie hydrazydu kwasu 2-(4-izobutylofenylo)propionowego [opracowanie własne na podstawie [27]]

Tabela 7. Charakterystyka otrzymanego kwasu 2-(4-izobutylofenylo)propionowego

Związek	t.topn. [°C]	Wydajność [%]
2	75-76	77

Następnie utworzony hydrazyd (2) poddawano reakcji z pochodnymi kwasu karboksylowego (Schemat 15). W celu przeprowadzenia cyklizacji do pochodnych 1,3,4-oksadiazolu jako reagenta użyto trichlorku fosforu. Proces otrzymywania finalnych związków przebiegał w podwyższonej temperaturze przez kilka godzin, zachowując mieszanie. Powstałe w ten sposób pochodne 5-[2-(4-izobutylofenylo)etylo]-2-(arylo)-1,3,4-oksadiazolu (3a-d) w postaci ciała stałego, oczyszczone zostały za pomocą krystalizacji z etanolu [27]



Schemat 15. Otrzymywanie pochodnych 5-[2-(4-izobutylofenylo)etylo]-2-(arylo)-1,3,4-oksadiazolu [opracowanie własne na podstawie [27]]

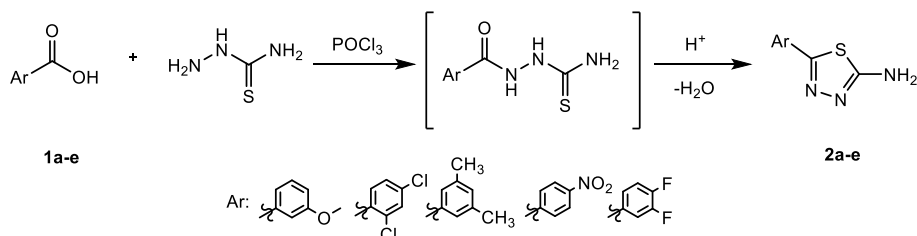
Tabela 8. Charakterystyka otrzymanych pochodnych 5-[2-(4-izobutylofenylo)etylo]-2-(arylo)-1,3,4-oksadiazolu

Związek	R	t.topn. [°C]	Wydajność [%]
3a	-C ₆ H ₄ Cl	220	42
3b	-C ₆ H ₃ Cl ₂	160	45
3c	-C ₇ H ₅ OCl ₂	120	52
3d	-C ₆ H ₄ N	210	54

Otrzymane produkty w postaci pochodnych 5-[2-(4-izobutylofenylo)etylo]-2-(arylo)-1,3,4-oksadiazolu zostały przebadane pod kątem aktywności przeciwzapalnej. Na grupach liczących po sześć zwierząt wstrzykiwano roztwór karageniny. Jedna z grup traktowana była jako kontrolna. Pozostałe szczury leczone były testowanymi preparatami w dawkach 70mg/kg masy ciała. Punktem odniesienia testowych substancji był standardowy ibuprofen, który po czterech godzinach od podania wykazywał działanie przeciwzapalne na poziomie 92%. Najsilniejszą aktywność wykazała pochodna 3c (82%). Związek ten przebadany został również pod kątem aplikacji jako lek przeciwbólowy, uzyskując pożądaną aktywność na poziomie 57%. Wzorzec w postaci ibuprofenu wykazał działanie przeciwbólowe równe 83,5% [27].

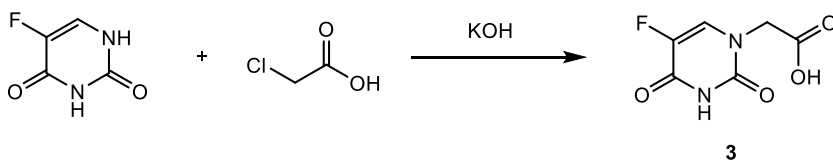
4.4. Synteza pochodnych acetamidów zawierających ugrupowania 1,3,4-tiadiazolowe

Syntezę otrzymywania pochodnych 2-(5-fluoro-2,4-diokso-3,4-dihydropirydyn-1(2H)-ylo)-*N*-(5-arylo-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidu opracowana przez R. Wan i wsp. rozpoczęto od przeprowadzenia reakcji pomiędzy handlowo dostępnymi pochodnymi kwasu benzoowego (**1a-e**), zawierającymi różne podstawniki w pierścieniu benzenowym, i tiosemikarbazydem. Otrzymane w ten sposób pochodne benzoilotiosemikarbazydu poddawane były bez wcześniejszego wydzielania dalszemu procesowi cyklizacji za pomocą trichlorku fosforu, prowadząc do utworzenia serii podstawowych struktur 1,3,4-tiadiazolowych (**2a-e**) (Schemat 16). Wszystkie produkty oczyszczone zostały za pomocą krystalizacji z etanolu [8].



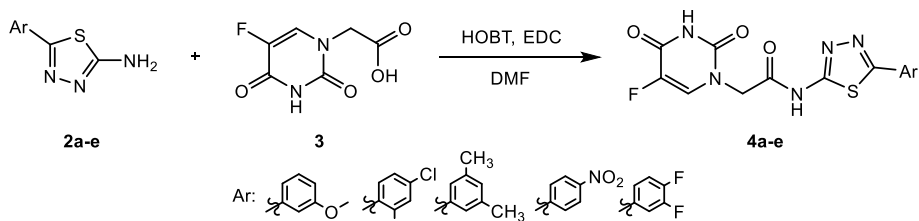
Schemat 16. Otrzymywanie pochodnych 2-amino-5-arylo-1,3,4-tiadiazolu [opracowanie własne na podstawie [8]]

Kolejny etap syntezy polegał na poddaniu reakcji 5-fluorouracylu z kwasem chlorooctowym w obecności zasady (Schemat 17). Mieszanina reakcyjna utrzymywana była w podwyższonej temperaturze przez kilka godzin, utrzymując pH w zakresie 9-10 za pomocą roztworu wodorotlenku potasu. Końcowy produkt w postaci kwasu 5-fluorouracylooctowego (**3**) uzyskano doprowadzając roztwór do pH=2 i rekrystalizując z etanolu [8].



Schemat 17. Otrzymywanie kwasu 5-fluorouracylooctowego [opracowanie własne na podstawie [8]]

Ostatni etap syntezy polegał na przeprowadzeniu reakcji pomiędzy wcześniej przygotowanymi reagentami w postaci pochodnych 1,3,4-tiadiazolu (2a-e) i kwasu 5-fluorouracylooctowego (3) (Schemat 18). Proces prowadzony był z wykorzystaniem dwóch katalizatorów: 1-hydroksybenzotriazolu (HOBT) oraz chlorowodoru etylo-3-(3-dimetyloaminopropyl)karbodiimidu (EDC). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez kilkanaście godzin w DMF. Wszystkie produkty końcowe zostały oczyszczone za pomocą krystalizacji z etanolu [8].



Schemat 18. Otrzymywanie pochodnych 2-(5-fluoro-2,4-dioekso-3,4-dihydropiryminy-1(2H)-ylo)-N-(5-arylo-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidu [opracowanie własne na podstawie [8]]

Tabela 9. Charakterystyka otrzymanych pochodnych 2-(5-fluoro-2,4-dioekso-3,4-dihydropiryminy-1(2H)-ylo)-N-(5-arylo-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidu

Związek	Ar	t.topn. [°C]	Wydajność [%]
4a	-C ₇ H ₇ O	221-223	55
4b	-C ₆ H ₃ Cl ₂	219-220	43
4c	-C ₈ H ₉	237-239	64
4d	- C ₆ H ₄ NO ₂	213-215	47
4e	-C ₆ H ₃ F ₂	211-212	51

Otrzymane pochodne poddane zostały badaniom na działanie owadobójcze. Testy przeprowadzone zostały na reprezentatywnych organizmach testowych, hodowanych w laboratorium. Ocena skuteczności aktywności biologicznej dokonana została na podstawie martwych/żywych owadów, a dane poddano

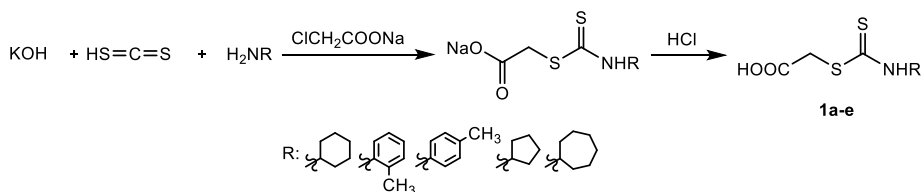
analizie probitowej. Badania wykonano przeciwko dwóm owadom – *Aphis craccivora* (Mszyca Grochowa) i *Tetranychus cinnabarinus* (Przędziorek Chmielowiec). Wyniki przedstawiono w skali procentowej. Wszystkie otrzymane pochodne wykazywały pożądaną skuteczność owadobójczą. Najlepsze rezultaty odnotowano dla związków **4c** i **4e**. Na podstawie badań stwierdzono, że bioaktywność jest wyższa dla związków posiadających niższą grupę alkilową. W przypadku pochodnych zawierających podstawniki halogenowe skuteczność działania rośnie, gdy znajdują się one w pozycjach *meta* i *para*. Wprowadzenie grupy nitrowej lub alkoksylowej powoduje spadek aktywności biologicznej [8].

Tabela 10. Aktywność biologiczna pochodnych 2-(5-fluoro-2,4-dioksa-3,4-dihydropirydyn-1(2H)-ylo)-N-(5-arylo-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidu

Związek	Aktywność przeciwko <i>Aphis craccivora</i> (mszyce grochowe) [%]	Aktywność przeciwko <i>Tetranychus cinnabarinus</i> (przędziorek chmielowiec) [%]
4a	77,89	86,67
4b	76,09	62,79
4c	88,51	87,23
4d	45,45	56,52
4e	100,00	100,00
Imidachlopryd	100,00	-
Iwermetkyna	-	100,00

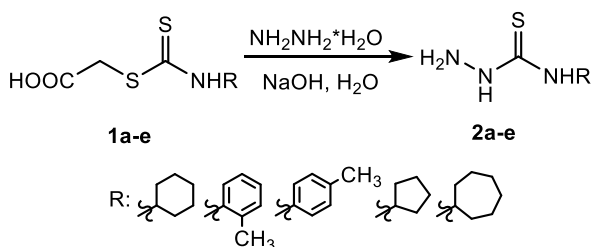
4.5. Synteza pochodnych choliny zawierających ugrupowania 1,3,4-tiadiazolowe

Synteza otrzymywania pochodnych *N*-4-acetylo-5-(2,8-dichlorochinolin-3-ylo)-4,5-dihydro-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidów przeprowadzona przez D. G., O'Sullivan i wsp. opierała się w pierwszym etapie na otrzymaniu zamierzonych pochodnych tiosemikarbazylu. Związki te otrzymywano w wyniku przeprowadzenia reakcji pomiędzy disiarczkiem węgla, chlorooctanem sodu i wodorotlenkiem sodu, utrzymując temperaturę poniżej 20°C (Schemat 19). Reagenty mieszano przez kilkanaście godzin. Produkty końcowe w postaci pochodnych kwasu karbamotioiloctowego (**1a-e**) wytrącane były w wyniku zakwaszenia mieszaniny za pomocą kwasu solnego. [29].



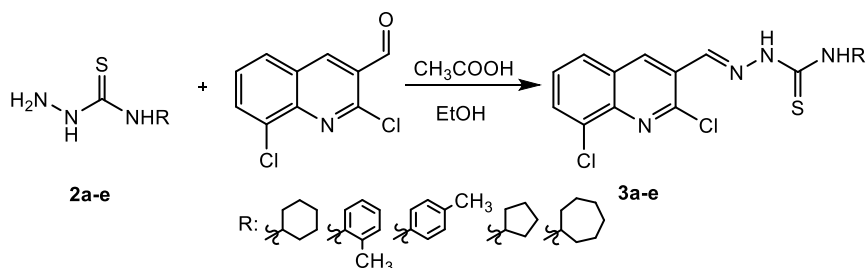
Schemat 19. Otrzymywanie pochodnych kwasu karbamtioilooctowego [opracowanie własne na podstawie [29]]

Otrzymane związki (**1a-e**) poddawane były bezpośrednio następnej reakcji z wodzianem hydrazyny w środowisku wodnym wobec wodorotlenku sodu (Schemat 20). Mieszaninę ogrzewano do temperatury wrzenia przez kilka godzin. Produkty oczyszczone zostały za pomocą krystalizacji z benzenu [29].



Schemat 20. Otrzymywanie pochodnych tiosemikarbazynu [opracowanie własne na podstawie [29]]

W kolejnym etapie przeprowadzona została synteza z udziałem 2,8-dipodstawionego chinolino-3-karboksylaldehydu i otrzymanych wcześniej pochodnych tiosemikarbazynu (**2a-e**) w bezwodnym etanolu (Schemat 21). W celu zwiększenia wydajności reakcji, po wstępnym wymieszaniu reagentów dodano do układu katalityczne ilości kwasu octowego. Mieszanina reakcyjna ogrzewana była do temperatury około 60°C przez kilkanaście godzin. Utworzone w ten sposób pochodne (2,8-dichlorochinolin-3-yl)metylenodiosemikarbazynu (**3a-e**) oczyszczone zostały za pomocą chromatografii kolumnowej w układzie chlorek metylenu/metanol [30].

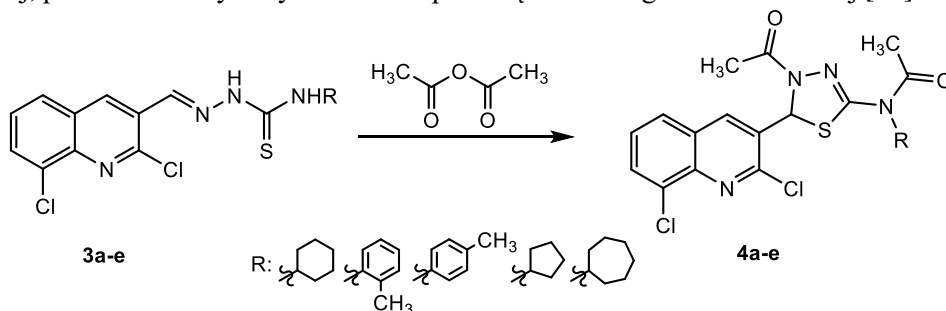


Schemat 21. Otrzymywanie pochodnych (2,8-dichlorochinolin-3-yl)metylenodiosemikarbazynu [opracowanie własne na podstawie [30]]

Tabela 11. Charakterystyka otrzymanych pochodnych (2,8-dichlorochinolin-3-ylo)metylenodiosemikarbazydu

Związek	R	t.topn. [°C]	Wydajność [%]
3a	-C ₆ H ₁₁	160	81
3b	-C ₇ H ₇	163	69
3c	-C ₇ H ₇	164	76
3d	-C ₅ H ₉	158	76
3e	-C ₇ H ₁₃	161	62

Ostatni etap, prowadzący do powstania produktów końcowych w postaci pochodnych *N*-4-acetylo-5-(2,8-dichlorochinolin-3-ylo)-4,5-dihydro-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidów (**4a-e**) opierał się na ogrzewaniu związków (**3a-e**) z nadmiarem bezwodnika octowego, zachowując ciągłe mieszanie przez kilkanaście godzin (Schemat 22). Reakcja monitorowana była za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Otrzymane związki końcowe w postaci stałej, poddane zostały oczyszczaniu za pomocą chromatografii kolumnowej [30].

Schemat 22. Otrzymywanie pochodnych *N*-4-acetylo-5-(2,8-dichlorochinolin-3-ylo)-4,5-dihydro-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidów [opracowanie własne na podstawie [30]]Tabela 12. Charakterystyka otrzymanych pochodnych *N*-4-acetylo-5-(2,8-dichlorochinolin-3-ylo)-4,5-dihydro-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidów

Związek	R	t.topn. [°C]	Wydajność [%]
4a	-C ₆ H ₁₁	208	61
4b	-C ₇ H ₇	196	58
4c	-C ₇ H ₇	201	53

Tabela 12 cd. Charakterystyka otrzymanych pochodnych *N*-4-acetylo-5-(2,8-dichlorochinolin-3-ylo)-4,5-dihydro-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidów

4d	-C ₅ H ₉	189	61
4e	-C ₇ H ₁₃	210	57

Wszystkie zsyntetyzowane pochodne tiadiazolowe zostały przebadane pod kątem ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej przy użyciu bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Cztery różne kultury, po dwie Gram-ujemne (*Escherichia coli* i *Salmonella typhimurium*) oraz Gram-dodatnie (*Staphylococcus aureus* i *Staphylococcus pyogenes*) poddano działaniu zsyntetyzowanych związków metodą dyfuzyjno-krażkową. Wyniki zostały porównane ze standardowym lekiem – *amoksycyliną* [30].

Tabela 10. Aktywność biologiczna pochodnych *N*-4-acetylo-5-(2,8-dichlorochinolin-3-ylo)-4,5-dihydro-1,3,4-tiadiazol-2-ilo)acetamidów

Związek	Aktywność przeciwko <i>S. aureus</i> [mm]	Aktywność przeciwko <i>S. pyogenes</i> [mm]	Aktywność przeciwko <i>S. typhimurium</i> [mm]	Aktywność przeciwko <i>E. coli</i> [mm]
4a	17.39	17.73	16.72	15.23
4b	19.76	13.84	16.86	15.59
4c	15.67	17.09	16.88	18.11
4d	18.03	14.15	15.17	18.18
4e	17.62	17.94	18.54	16.36
Amoksycylina	21.52	20.90	21.82	23.39

5. Podsumowanie

Znaczenie pochodnych 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu posiadających cenną aktywność biologiczną stale rośnie. Wiele struktur zawierających w swej budowie tytułowe związki znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, w tym medycynie i farmacji jako skuteczne środki o działaniu przeciwbakteryjnym, przeciwzapalnym, przeciwgrzybiczym, czy przeciwwirusowym. Pochodne oksadiazolu i tiadiazolu zyskują na uwadze także w rolnictwie ze względu na silne działanie chwastobójcze oraz owadobójcze. Prace związane z syntezą nowych, niepoznanych dotąd związków, wykazujących cenną aktywność biologiczną opartych o pochodne 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-

tiadiazolu przyczyniają się do rozwoju medycyny i rolnictwa, podnosząc tym samym skuteczność walki z różnego typu chorobami oraz patogenami.

Literatura

1. Y. Hu, C. Li, X. Wang, Y. Yang, and H. Zhu, "Medicinal , Agricultural , and Materials Chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 5572–5610, 2014, doi: 10.1021/cr400131u.
2. M. Dabiri, P. Salehi, M. Baghbanzadeh, and M. Bahramnejad, "A facile procedure for the one-pot synthesis of unsymmetrical 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles," *Tetrahedron Lett.*, vol. 47, no. 39, pp. 6983–6986, 2006, doi: 10.1016/j.tetlet.2006.07.127.
3. S. Redhu and R. Kharb, "Recent Updates on Chemistry and Pharmacological," vol. 3, no. 1, 2013.
4. J. A. Buyniski, J.P., Pircio, A.W., Schuring, J.E., Campbell, "EFFECTS OF TIODAZOSIN, PRAZOSIN, TRIMAZOSIN AND PHENTOLAMINE ON BLOOD PRESSURE, HEART RATE AND ON PRE- AND POSTSYNAPTIC α -ADRENERGIC RECEPTORS IN THE RAT," *Clin. Exp. Hypertens.*, vol. 2, no. 6, pp. 1039–1066, 1980.
5. A. K. Jain, S. Sharma, A. Vaidya, V. Ravichandran, and R. K. Agrawal, "1,3,4-thiadiazole and its derivatives: A review on recent progress in biological activities," *Chem. Biol. Drug Des.*, vol. 81, no. 5, pp. 557–576, 2013, doi: 10.1111/cbdd.12125.
6. N. Baral, S. Nayak, S. Pal, and S. Mohapatra, "5-(2-Chlorophenyl)-3-(2H-chromen-3-yl)-1,2,4-oxadiazole ," *IUCrData*, vol. 3, no. 1, 2018, doi: 10.1107/s2414314618001293.
7. H. Tajik and A. Dadras, "Synthesis and herbicidal activity of novel 5-chloro-3-fluoro-2-phenoxy pyridines with a 1,3,4-oxadiazole ring," *J. Pestic. Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 27–32, 2011, doi: 10.1584/jpestics.G10-62.
8. R. Wan, J. Q. Zhang, F. Han, P. Wang, P. Yu, and Q. He, "Synthesis and insecticidal activities of novel 1,3,4-thiadiazole 5-fluorouracil acetamides derivatives: An RNA interference insecticide," *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*, vol. 30, no. 4, pp. 280–292, 2011, doi: 10.1080/15257770.2011.580811.
9. M. Zhang, Z. Hu, and T. He, "Conducting probe atomic force microscopy investigation of anisotropic charge transport in solution cast PBD single crystals induced by an external field," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 50, pp. 19198–19204, 2004, doi: 10.1021/jp0482058.
10. M. Sato, M., Yokoyama, "Preparation of Phosphorus-Containing Polymers. XXII. Phenoxaphosphine-Containing Poly-1,3,4-Oxadiazoles," vol. 18, no. 8, pp. 2751–2754, 1980.
11. E. Kurach *et al.*, "Semiconducting alkyl derivatives of 2,5-Bis(2,2'-bithiophene-5-yl)-1, 3,4-thiadiazole - Effect of the substituent position on the spectroscopic, electrochemical, and structural properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 29, pp. 15316–15326, 2013, doi: 10.1021/jp4033832.
12. V. Ramachandran, S., Jovancevic, "Dimercaptothiadiazoles to prevent corrosion of mild steel by acid gases in oil and gas products," 2020.
13. J. W. Beltzer, M., Francisco, M. A., Frankenfeld, "Ashless benzotriazole-thiadiazole compounds as anti-oxidant, anti-wear and friction modifiers in lubricants and the lubricants containing such compounds," 1996.
14. S. T. Forgue, D. R. Van Harken, and R. D. Smyth, "Determination of tiadazosin concentrations in human plasma with a fluorescence high-performance liquid

- chromatographic method,” *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.*, vol. 342, no. C, pp. 221–227, 1985, doi: 10.1016/S0378-4347(00)84508-9.
15. M. Markowitz *et al.*, “Rapid and durable antiretroviral effect of the HIV-1 integrase inhibitor raltegravir as part of combination therapy in treatment-naive patients with HIV-1 infection: Results of a 48-week controlled study,” *J. Acquir. Immune Defic. Syndr.*, vol. 46, no. 2, pp. 125–133, 2007, doi: 10.1097/QAI.0b013e318157131c.
 16. Jamie D. Croxtall and Susan J. Keam, “Raltegravir A Review of its Use in the Management of HIV Infection in Treatment-Experienced Patients,” *Kucers Use Antibiot. A Clin. Rev. Antibacterial, Antifung. Antiparasit. Antivir. Drugs, Seventh Ed.*, vol. 69, no. 8, pp. 1059–1075, 2009, doi: 10.1201/9781315152110.
 17. F. Caputo, S. Corbetta, O. Piccolo, and D. Vigo, “Seeking for Selectivity and Efficiency: New Approaches in the Synthesis of Raltegravir,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 24, no. 6, pp. 1149–1156, 2020, doi: 10.1021/acs.oprd.0c00155.
 18. X. Qian, S. Cao, Z. Li, G. Song, and Q. Huang, “Oxadiazole Derivatives as Novel Insect-Growth Regulators: Synthesis and Structure-Bioactivity Relationship,” *New Discov. Agrochem.*, pp. 273–282, 2004, doi: 10.1021/bk-2005-0892.ch026.
 19. X. Zheng *et al.*, “Syntheses and insecticidal activities of novel 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 123, no. 2, pp. 163–169, 2003, doi: 10.1016/S0022-1139(03)00168-4.
 20. H. Kubo, R. Sato, I. Hamura, and T. Ohi, “Herbicidal Activity of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 60–65, 1970, doi: 10.1021/jf60167a005.
 21. D. M. Morton and D. G. Hoffman, “Metabolism of a new herbicide, tebuthiuron (1-[5-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1,3-dimethylurea), in mouse, rat, rabbit, dog, duck, and fish,” *J. Toxicol. Environ. Health*, vol. 1, no. 5, pp. 757–768, 1976, doi: 10.1080/15287397609529374.
 22. H. Chen, Z. Li, and Y. Han, “Synthesis and fungicidal activity against *Rhizoctonia solani* of 2-alkyl (alkylthio)-5-pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles (thiadiazoles),” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, no. 11, pp. 5312–5315, 2000, doi: 10.1021/jf991065s.
 23. K. I. Bhat, K. Sufeera, and P. Chaitanya Sunil Kumar, “Synthesis, characterization and biological activity studies of 1,3,4-oxadiazole analogs,” *J. Young Pharm.*, vol. 3, no. 4, pp. 310–314, 2011, doi: 10.4103/0975-1483.90243.
 24. N. Siddiqui, S. Alam, and W. Ahsan, “Synthesis, anticonvulsant and toxicity evaluation of carbothioamides and their related heterocyclic derivatives,” *Acta Pharm.*, vol. 58, no. 4, pp. 445–454, 2008.
 25. A. Husain and M. Ajmal, “Synthesis of novel 1,3,4-oxadiazole derivatives and their biological properties,” *Acta Pharm.*, vol. 59, no. 2, pp. 223–233, 2009, doi: 10.2478/v10007-009-0011-1.
 26. S. Furniss, Brian, J. Hannaford, Antony, G. Smith, Peter, W., and R. Tatchell, Austin, *Vogel's textbook of practical organic chemistry. 5th edn.* 1989.
 27. M. Amir and S. Kumar, “Synthesis and evaluation of anti-inflammatory, analgesic, ulcerogenic and lipid peroxidation properties of ibuprofen derivatives,” *Acta Pharm.*, vol. 57, no. 1, pp. 31–45, 2007, doi: 10.2478/v10007-007-0003-y.
 28. F. A. Omar, N. M. Mahfouz, and M. A. Rahman, “Design, synthesis and antiinflammatory activity of some 1,3,4-oxadiazole derivatives,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 31, no. 10, pp. 819–825, 1996, doi: 10.1016/0223-5234(96)83976-6.
 29. D. G. O’Sullivan, P. W. Sadler, and C. Webley, “A Study of the Chemotherapeutic Activity of Isatin β -4',4'-Dialkylthiosemicarbazones against Ectromelia Infection,” *Chemotherapy*, vol. 7, no. 1, pp. 17–26, 1963.

30. A. R. Bhat, Tazeem, A. Azam, I. Choi, and F. Athar, "3-(1,3,4-Thiadiazole-2-yl)quinoline derivatives: Synthesis, characterization and anti-microbial activity," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 46, no. 7, pp. 3158–3166, 2011, doi: 10.1016/j.ejmech.2011.04.013.

Synteza i zastosowanie aktywnych biologicznie pochodnych 1,3,4-oksadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu

Słowa kluczowe: 1,3,4-oksadiazol, 1,3,4-tiadiazol

Abstrakt: Oksadiazole i tiadiazole są pięcioczłonowymi związkami heterocyklicznymi, rzadko występującymi w środowisku naturalnym. Różne rozmieszczenie w pierścieniu dwóch atomów azotu oraz siarki lub tlenu jest przyczyną istnienia kilku izomerów. Najbardziej rozpowszechnionymi odmianami są 1,3,4-oksadiazol oraz 1,3,4-tiadiazol, których pochodne cechują się dużą aktywnością biologiczną. Z tego powodu związki te są obecnie obiektem badań pod kątem aplikacji w medycynie i rolnictwie. Wiele cząsteczek organicznych, zawierających w swej strukturze ugrupowanie oksadiazolowe i tiadiazolowe wykazuje działanie, przeciwzapalne, przeciwbólowe, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwgrzybicze, przeciwnowotworowe oraz obniżające ciśnienie krwi. Praca przedstawia najnowsze doniesienia z zakresu syntezy i aplikacji związków opartych o ugrupowania 1,3,4-oksadiazolowe i 1,3,4-tiadiazolowe, posiadające aktywność biologiczną.

Synthesis and application of biologically active derivatives of 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole

Słowa kluczowe: 1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-thiadiazol

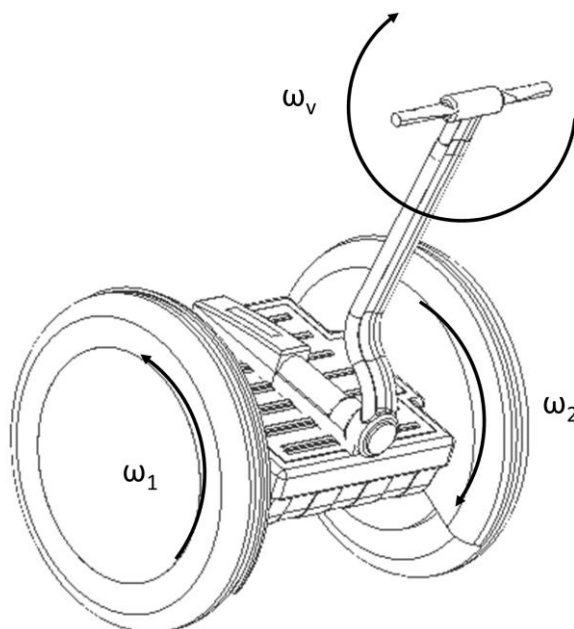
Abstract: Oxadiazoles and thiadiazoles are five-membered heterocyclic compounds that are rarely found in the natural environment. The different arrangement of two nitrogen atoms and sulfur or oxygen in the ring is the reason for the existence of several isomers. The most common varieties are 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole, the derivatives of which are characterized by high biological activity. For this reason, these compounds are currently the subject of research for applications in medicine and agriculture. Many organic molecules containing in their structure the oxadiazole and thiadiazole groups exhibit anti-inflammatory, analgesic, antibacterial, antiviral, antifungal, anticancer and blood pressure lowering effects. The paper presents the latest reports in the field of synthesis and application of compounds based on 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole groups with biological activity.

Julian Malaka¹

Koncepcja autonomicznego pojazdu do transportu osobowego wewnątrz zakładów produkcyjnych

1. Wprowadzenie

Przemieszczanie się pracowników w zakładach przemysłowych wiąże się niekiedy z pokonywaniem dużych odległości. W wielu miejscach wykorzystywane są różne środki transportu, zarówno w pełni mechaniczne (oparte na pracy mięśni), jak i z napędem niezależnym. W przypadku tych ostatnich, ze względu na specyfikę danego środowiska, zazwyczaj wybierane są systemy elektryczne z zasilaniem bateryjnym. Obecnie do najbardziej popularnych należą pojazdy dwukołowe.



Rysunek 1. Możliwości manewrowe pojazdu dwukołowego

Charakteryzują się one dużą zwrotnością, mobilnością, zwartą konstrukcją i łatwością obsługi. Jak pokazano na rysunku 1, obrót pojazdu ω_v jest realizowany

¹ Julian.Malaka@polsl.pl, Katedra Automatyzacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rmt2/>

przez koła o przeciwnych obrotach ω_1 i ω_2 . Urządzenie może jednak nie być dostępne zawsze wtedy, gdy jest potrzebne ze względu na konieczność okresowego uzupełniania energii (np. poprzez podłączenie do sieci lub wymianę akumulatorów) lub pozostawienie go w odległej lokalizacji przez poprzedniego użytkownika. Jako rozwiązanie tych problemów zespół badawczy proponuje opracowanie pojazdu elektrycznego o zwiększonej funkcjonalności w stosunku do obecnie znanych. Podstawowym trybem pracy ma być klasyczne ręczne sterowanie przez kierowcę, ze wszystkimi cechami standardowej eksploatacji. Jednak w momencie, gdy pojazd nie jest wykorzystywany do przewozu pracownika, uruchamiana jest jego autonomia. Może on wówczas przemieścić się do strefy załadunku lub pojechać tam, gdzie w danej chwili jest potrzebny. Efektywne i bezpieczne wdrożenie takiego trybu pracy można osiągnąć stosując techniki znane z pojazdów samojezdnych (AGV – z j. ang. Automated Guided Vehicle) lub robotów mobilnych. Wdrożenie nowoczesnych środków przekazywania energii do pojazdu wyeliminowałoby konieczność ingerencji człowieka w cały proces.

1.1. Warunki eksploatacji pojazdu

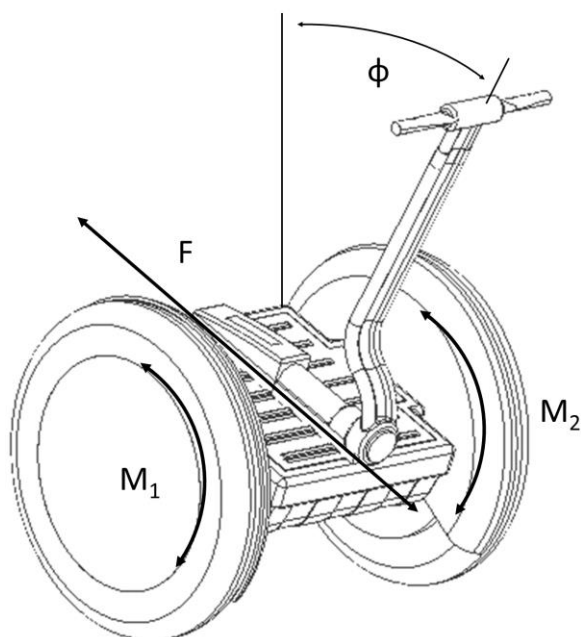
Tryb jazdy autonomicznej wymaga złożonych i zaawansowanych rozwiązań technicznych. W zależności od wymagań klienta i docelowego obszaru działania pojazdu istnieją różne rozwiązania tego problemu. Przyjmując założenia dotyczące celu podróży:

- pojazd nie będzie opuszczał zamkniętych przestrzeni miejsca pracy,
- całkowita powierzchnia zakładu będzie oscylować wokół 10000 m²,
- pojazd będzie poruszał się w dynamicznym środowisku - przemieszczający się pracownicy zakładu,
- pojazdom zostaną wyznaczone specjalne trasy transportowe,

można zaproponować następującą koncepcję budowy i działania urządzenia.

2. Budowa pojazdu

Dwukołowy pojazd typu „segway” utrzymuje równowagę podczas jazdy dzięki regulowanemu momentowi obrotowemu kół. Utrzymanie stałego kąta pochylenia ϕ uzyskuje się poprzez manipulowanie momentami obrotowymi M_1 i M_2 , które generują siłę wyważającą F działającą na środek masy, co przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Utrzymywanie stałego kąta pochylenia pojazdu

System jest hybrydowym połączeniem rozwiązań technicznych stosowanych w przemyśle i innych dziedzinach życia.

2.1. Osprzęt czujnikowy

Dwukołowce będą wyposażone w szereg czujników (przedstawionych na rysunku 3), które pomogą w określeniu aktualnej pozycji i odległości od przeszkód.

Podczas pracy w trybie autonomicznym konieczne jest, aby pojazd znał swoje dokładne położenie względem poszczególnych stanowisk pracy na hali produkcyjnej, stacji bazowych i innych dwukołowców. Praca w obiektach zamkniętych nie pozwala na wykorzystanie GPS, dlatego też lokalizacja będzie odbywać się za pomocą sieci Wi-Fi oraz znaczników w postaci kodów QR, emiterów podczerwieni czy odbiorników RFID [6].

Konieczne jest określenie kamer wideo umieszczonych po jednej z każdej strony pojazdu, zwłaszcza przedniej, o wysokiej rozdzielczości, które będą odczytywać unikalne kody QR rozmieszczone w miejscu pracy, pozwalając na jednoznaczną identyfikację położenia pojazdu. Znaki QR będą umieszczane na słupach lub ścianach na wysokości kierownicy pojazdu. Nie będą one znacząco ingerować w wygląd hali, a zapewnią odpowiedni poziom lokalizacji pojazdów dwukołowych. Dodatkowo tego typu rozwiązanie nie generuje wysokich kosztów eksploatacyjnych, gdyż znaki są drukowane i nie wymagają oświetlenia do prawidłowego odczytu.

2.2. Osprzęt zasilający

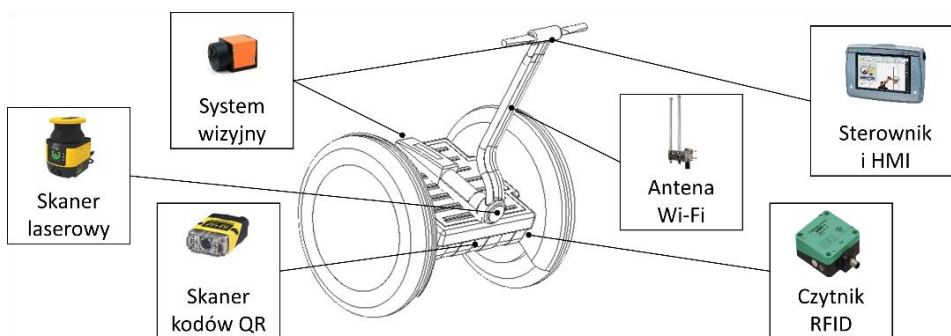
Układ zasilania stanowić będzie zestaw superkondensatorów i akumulatorów, których elementy przedstawiono na rysunku 4.

Niewątpliwą zaletą zastosowania superkondensatorów jest możliwość ich błyskawicznego ładowania. Mają one wysoką sprawność (ok. 90%), szeroki zakres temperatur pracy ($-40^{\circ}\text{C} \div 60^{\circ}\text{C}$), są bezobsługowe, odporne na głębokie rozładowania, a koszt ich eksploatacji jest bardzo niski, gdyż wielokrotne ładowanie i rozładowywanie nie wpływa znacząco na ich pojemność. Wadą tego rozwiązania jest niska wydajność prądowa, co powoduje konieczność zastosowania oddzielnego magazynu energii, w tym przypadku zestawu akumulatorów [4].

Największą zaletą stosowania akumulatorów jest ich duża pojemność i wydajność prądowa. Są one w stanie zasilac pojazd znacznie dłużej niż superkondensatory, dlatego będą pełniac rolę głównego magazynu energii. Mają one jednak szereg wad, takich jak długi czas ładowania, obniżona sprawność podczas wielokrotnego ładowania i rozładowywania, konieczność okresowej wymiany, a co za tym idzie wyższe koszty eksploatacji. Połączenie tych dwóch rodzajów zasilania i ich synergiczne działanie, powoduje wzajemną eliminację wad każdego z rozwiązań.

System zasilania wyposażony będzie w inwerter utrzymujący napięcie na stałym poziomie, moduł ładowania zabezpieczający akumulatory i superkondensatory przed nadmiernym rozładowaniem oraz moduł umożliwiający ładowanie indukcyjne.

Zestaw wraz z dwukołowcem będzie tworzył stację dokującą lub sieć stacji wyposażonych w bezprzewodowy system ładowania indukcyjnego.



Rysunek 3. Rozmieszczenie czujników, urządzeń komunikacyjnych i sterujących w pojeździe

3. Eksploatacja pojazdu

Pojazd będzie przystosowany do jazdy w pomieszczeniach zamkniętych, na równej nawierzchni oraz na otwartej przestrzeni, pod warunkiem, że teren nie będzie posiadał nierówności przekraczających 3 cm.

Minimalny zasięg pojazdu na jednym pełnym ładowaniu wynosi 10 km. Pojazd będzie poruszał się w otoczeniu innych osób, dlatego prędkość jazdy

z kierowcą będzie ograniczona do 20 km/h, a w trybie autonomicznym do 8 km/h. Pozwoli to na zapewnienie bezpieczeństwa i jednocześnie sprawnego poruszania się po obiektach wielkopowierzchniowych.

3.1. Autonomiczność w prowadzeniu i nawigacji pojazdu

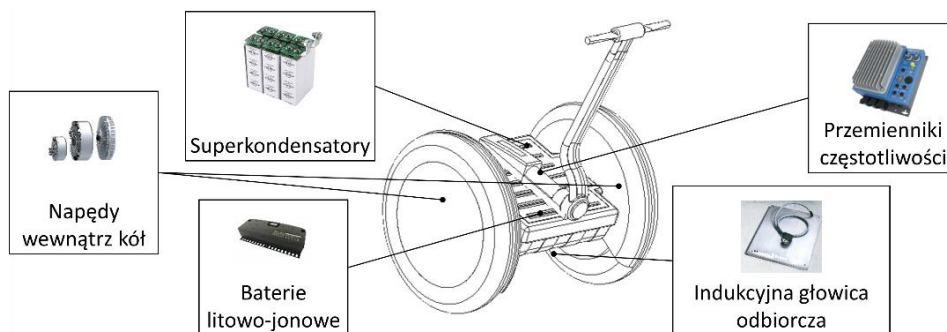
Minimalny zasięg pojazdu na jednym pełnym ładowaniu wynosi 10 km. Pojazd będzie poruszał się w otoczeniu innych osób, dlatego prędkość jazdy z kierowcą będzie ograniczona do 20 km/h, a w trybie autonomicznym do 8 km/h. Pozwoli to na zapewnienie bezpieczeństwa i jednocześnie sprawnego poruszania się po obiektach wielkopowierzchniowych [5].

Dodatkowo, dzięki podłączeniu pojazdów do serwera monitorującego ich pracę i zarządzającego ich ruchem, możliwe jest ogólne zlokalizowanie pojazdu na podstawie siły sygnału do poszczególnych routerów znajdujących się na terenie obiektu.

W celu opracowania systemów autonomicznych odpowiednim rozwiązaniem jest implementacja sztucznej inteligencji, która na podstawie danych o ruchu pojazdów i otoczeniu umożliwi np. uniknięcie kolizji z pieszymi lub zaplanowanie optymalnej trasy do stacji ładowania.

Pojazd będzie rozpoznawał swoje otoczenie za pomocą skanera laserowego. W krótkim czasie wyśle on wiązki laserowe, które określą położenie, kształt, wielkość i odległość ewentualnych przeszkód. Dodatkowym systemem rozpoznawania otoczenia i bezpieczeństwa będzie kamera termowizyjna. Jeśli na trasie pojawi się człowiek, system odróżni go od reszty otoczenia, wykrywając temperaturę ciała. Pojazd zatrzyma się, a następnie powoli ominie przeszkodę. Proces zbierania danych o otoczeniu został przedstawiony na rysunku 5.

Zastosowanie zaproponowanych powyżej rozwiązań w zakresie nawigacji pojazdu i wykrywania przeszkód oraz odpowiedniej reakcji, spełnia wymagania stawiane projektowi pojazdu autonomicznego do poruszania się w obrębie terenu zakładu pracy. W przypadku konieczności wyjazdu poza halę, tryb autonomiczny będzie niedostępny do czasu ponownego zlokalizowania pojazdu w punkcie stanowiącym granicę obszaru działania autonomicznego.



Rysunek 4. Rozmieszczenie urządzeń energetycznych w pojeździe

Tabela 1. Zaproponowane rozwiązania techniczne

LP	PROBLEM	KLASA ŚRODKÓW TECZNICZNYCH DO ZAADAPTOWANIA Z OBSZARU ROBOTYKI MOBILNEJ	OPIS ROZWIĄZANIA
1.	Lokalizacja dostępnego pojazdu i sprawdzenie jego poziomu energii	<ul style="list-style-type: none"> • Zdalny interfejs człowiek-maszyna • Lokalny układ pozycjonowania • Bezprzewodowa komunikacja w Przemysłowym Internecie Rzeczy 	Użytkownik otrzymuje lokalizację i status pojazdów w urządzeniu mobilnym.
2.	Dostarczenie środka transportu do oddalonego użytkownika	<ul style="list-style-type: none"> • Zdalny interfejs człowiek-maszyna • Bezprzewodowa komunikacja w Przemysłowym Internecie Rzeczy 	Użytkownik wzywa przez urządzenie mobilne pojazd, który przekazuje do niego na bieżąco informacje z układu sterowania, dzięki bezprzewodowej łączności. Pojazd dociera automatycznie do użytkownika.
3.	Automatyczna weryfikacja zasięgu pojazdu pod względem potrzeb pokonania trasy	<ul style="list-style-type: none"> • Mapowanie przestrzeni • Cyfrowy bliźniak układu zasilania pojazdu • Lokalny układ pozycjonowania 	Użytkownik określa miejsce docelowe, a chwilowa pozycja oraz trasa do pokonania są wyznaczone automatycznie. Zadanie dojazdu jest analizowane pod względem energochłonności w dowolnych urządzeniu obliczeniowym na bazie wirtualnej repliki układów zasilania.
4.	Pozycjonowanie, znajdowanie trasy i nawigacja pojazdu bez użytkownika	<ul style="list-style-type: none"> • Mapowanie przestrzeni • Skanowanie otoczenia • Odczytywanie dystansu • Lokalny układ pozycjonowania 	Pojazd skanuje otoczenie, tworzy jego mapę i lokalizuje w niej siebie, ścieżki ruchu oraz przeszkody.
5.	Automatyczna weryfikacja pozycji	<ul style="list-style-type: none"> • Skanowanie znaczników • Odczytywanie dystansu 	Pojazd skanuje znaczniki RFID oraz QR umieszczone na obiektach i mierzy odległość od przeszkód.
6.	Automatyczne reagowanie na ludzi wokół poruszającego się pojazdu bez użytkownika	<ul style="list-style-type: none"> • Sztuczna inteligencja • Wizja maszynowa • Termografia 	Pojazd rozpoznaje specyficzne ruchy oraz rozkład temperatury ludzi i dostosowuje parametry ruchu, by uniknąć niebezpieczeństwa.
7.	Automatyczne reagowanie na przeszkody stałe oraz ruchome	<ul style="list-style-type: none"> • Skanowanie otoczenia • Odczytywanie dystansu 	Pojazd rozpoznaje obiekt na bazie jego kształtu, skanowania znaczników

	<ul style="list-style-type: none"> • Skanowanie znaczników • Bezprzewodowa komunikacja w Przemysłowym Internecie Rzeczy • Sztuczna inteligencja 	i komunikacji z nim, przez co przystosowuje parametry ruchu do otoczenia
--	--	--

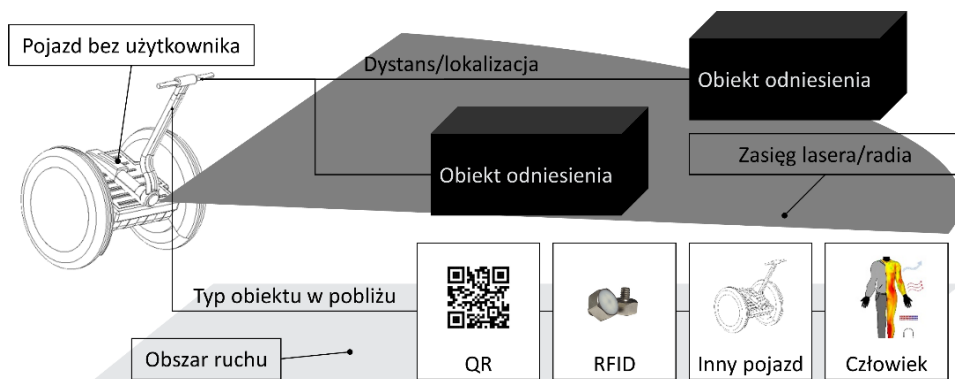
Źródło: [Opracowanie własne]

3.2. Zarządzanie energią

System zasilania monitoruje poziom naładowania akumulatora w czasie rzeczywistym. W przypadku, gdy poziom naładowania spadnie poniżej określonego progu, pojazd zasygnalizuje to i zasugeruje użytkownikowi wymianę pojazdu na inny - naładowany - lub zaparkowanie pojazdu. Gdy poziom naładowania spadnie poniżej progu krytycznego, dalsza jazda nie będzie możliwa, aby chronić ogniwa przed przyspieszonym zużyciem (proces ten można zobaczyć na rysunku 6).

Superkondensatory będą odpowiedzialne za szybkie doładowanie pojazdu, gdy zajdzie potrzeba szybkiego doładowania akumulatorów. Będzie to trwało około dwóch minut, po czym będzie można przejechać około kilometra, aby dojechać do pracy i do najbliższej stacji ładowania. Głównym magazynem energii będzie zestaw akumulatorów, których pełne naładowanie zajmie około 15 minut [4].

System ładowania będzie działał w ten sposób, że w pierwszej kolejności ładowane będą superkondensatory, z których następnie ładowane będą akumulatory. System ten pozwoli na ładowanie pojazdu bez nadzoru. Dzięki trybowi autonomicznemu, gdy pojazd dwukołowy będzie bliski rozładowania, sam przejedzie z miejsca postoju do stacji ładowania.



Rysunek 5. Źródła danych w zautomatyzowanym systemie pozycjonowania pojazdu

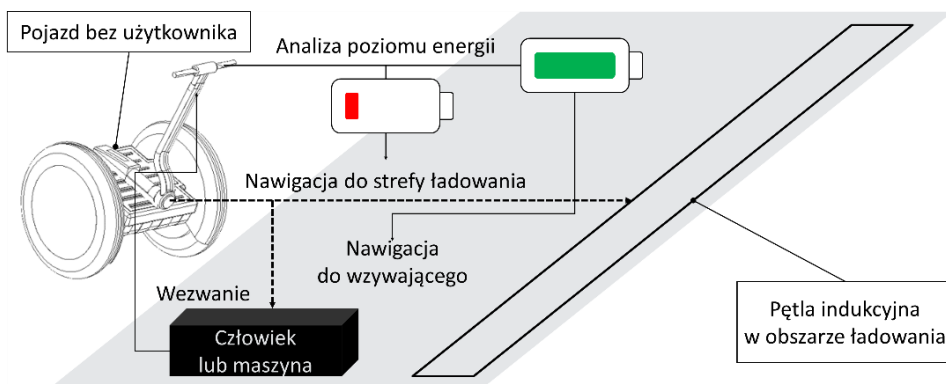
3.3. Proponowane tryby pracy

Pojazd jest zdolny do pracy w różnych stanach aktywności w zależności od potrzeb. Standardowym stanem systemu zasilania jest poruszanie się z osobą na pokładzie. Podczas tego trybu pracy akumulatory są stopniowo rozładowywane ze względu na prąd pobierany przez silniki i brak ładowania. Wynika to z założenia, że pojazd może poruszać się nie tylko po ściśle określonych trasach (na których zainstalowane są pętle indukcyjne do ładowania akumulatorów).

Kolejnym warunkiem eksploatacyjnym jest powrót pojazdu do miejsca postoju. Pojazd porusza się całkowicie autonomicznie, wybierając optymalną trasę do celu. Pojazd porusza się po predefiniowanych ścieżkach wyposażonych w zintegrowany system ładowania indukcyjnego pod powierzchnią ziemi. W trakcie jazdy dwukołowiec jest ładowany poprzez wspomnianą pętlę indukcyjną z wykorzystaniem technologii szybkiego ładowania superkondensatorów, co umożliwia mu powrót do bazy nawet w przypadku głębokiego rozładowania akumulatorów.

Kolejnym trybem pracy systemu zasilania jest ładowanie w stacji dokującej. Pojazd znajduje się w stacji dokującej, która jest przede wszystkim odpowiedzialna za ładowanie dwukołowca do odpowiedniego poziomu i jego utrzymanie. Pojazd nie zużywa przy tym znacznej ilości energii, dzięki zaawansowanemu oprogramowaniu systemu zasilania pozwalającemu na ograniczenie poboru mocy do minimum.

Ostatnim trybem pracy układu zasilania jest tzw. tryb czuwania. Pojazd przechodzi w ten tryb, gdy znajduje się w stacji dokującej lub „czeka” na powrót kierowcy. W tym stanie system nie zużywa dużo energii dzięki inteligentnemu trybowi oszczędzania energii. Podczas postoju w stacji dokującej poziom naładowania akumulatora jest utrzymywany na poziomie 80-100%.



Rysunek 6. Autonomiczne zarządzanie energią w pojeździe

4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych prac sformułowano i rozpatrzono innowacyjne koncepcje technicznych środków transportu rozpatrywanych w obszarze transportu wewnątrzzakładowego, które jednak mogą być przeniesione również do zastosowań pozaprzemysłowych. Przeprowadzone analizy dotyczyły innowacyjnego rozwiązania, jakim jest częściowo autonomiczny środek transportu. Dwukołowy pojazd bez użytkownika ma bezpiecznie dojeżdżać do różnych miejsc w hali przemysłowej samodzielnie na żądanie. Prowadzi to do łatwiejszego i szybszego transportu osób. Dana jednostka mobilna ma być połączona również z innymi maszynami w otoczeniu, co decyduje o bezpieczeństwie i efektywności jej pracy. Autonomia może przejawiać się również w obsłudze ręcznej, wspomagając użytkownika w zapobieganiu kolizjom i utrzymywaniu bezpiecznych parametrów ruchu, czy też w wyborze i optymalizacji tras. Podobne rozwiązania stosowane są w wysoko zautomatyzowanych zakładach przemysłowych z dużą liczbą robotów mobilnych. Badania obejmowały przede wszystkim identyfikację potrzeb, towarzyszących im problemów oraz możliwości ich rozwiązania. Przeprowadzone działania stanowią podstawę do przyszłych prac polegających na zaprojektowaniu i skonstruowaniu innowacyjnego urządzenia spełniającego dotychczas zidentyfikowane wymagania.

Literatura

1. Malaka J.: Autonomous robot control system for automation of manipulations, *Mechatronics 2017 - Ideas for industrial applications*, Springer International Publishing, Berlin, ISBN 978-3-319-10990-9, red.: Jerzy Świder, Sławomir Kciuk, Maciej Trojnacki, 2019.
2. Malaka J., Hetmańczyk M.: Numerical co-simulation in Industry 4.0 – creating digital twin of belt transmission with NX and Matlab, *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, 12(3) 12/2020.
3. Malaka J.: Autonomiczny transport w przemyśle 4.0, *Utrzymanie Ruchu*, 01/2020.
4. https://www.seweurodrive.pl/rozwiazania/aplikacje/mobilny_transport_i_ruch/samojezdne_wozki_agv/agv_system/wozki_agv.html, dostęp: 09.08.2021.
5. <http://www.ahg.com/business-mobile-apps-blog/mobile-asset-tracking-technologies.html>, dostęp: 09.08.2021.
6. https://en.wikipedia.org/wiki/Wi-Fi_positioning_system, dostęp: 09.08.2021.

Koncepcja autonomicznego pojazdu do transportu osobowego wewnątrz zakładów produkcyjnych

Słowa kluczowe: autonomiczny, pojazd, transport osób, przemysłowy, segway

Streszczenie: W ramach badań określono i scharakteryzowano potrzeby i problemy występujące w przemieszczaniu się pracowników w zakładach przemysłowych. Opracowano koncepcje systemów niezbędnych do automatycznej obsługi pojazdu w rozpatrywany sposób. Autorzy dokonali przeglądu i wstępnej selekcji środków technicznych, stosowanych zarówno w pojazdach sterowanych ręcznie, jak i autonomicznych, możliwych do zaadaptowania w celu realizacji proponowanego rozwiązania. W pracy uwzględniono zasady rozwoju transportu osób w zakładach przemysłowych. Wynikiem przeprowadzonej analizy są spostrzeżenia i założenia dotyczące możliwości innowacyjnego zintegrowania znanej platformy mobilnej, nawigacji i zasilania. Przedstawiono podstawy planu przyszłych prac prowadzących do urzeczywistnienia urządzenia, w tym jego zaprojektowania, skonstruowania i zaprogramowania

Concept of autonomous vehicle for passenger transportation inside manufacturing plants

Keywords: autonomous, vehicle, transport of persons, industrial, segway

Abstract: The study identified and characterized the needs and problems that exist in the movement of workers in industrial plants. Concepts of systems necessary for automatic operation of the vehicle in the considered manner were developed. The authors have reviewed and made a preliminary selection of technical means, used in both manually controlled and autonomous vehicles, which can be adapted to implement the proposed solution. The paper takes into account the principles of development of passenger transport in industrial plants. The result of the analysis is the observations and assumptions about the possibility of innovative integration of a known mobile platform, navigation and power. The basis of a plan for future work leading to the realization of the device, including its design, construction and programming, is presented

Dagmara Perzyło¹

Zastosowanie iniekcji geopolimerowej w celu rektyfikacji obiektów budowlanych

1. Wstęp

Górnictwo jest jedną z podstawowych gałęzi przemysłu w Polsce. Z biegiem czasu zaczęto poszukiwać alternatywnych źródeł energii. Należy zaznaczyć, że kopalnie w Polsce nadal istnieją, a węgiel w dalszym ciągu jest głównym źródłem energii. Wydobywanie surowców prowadzi do deformacji terenu, a skutki eksploatacji górniczej widoczne są zarówno w czasie prowadzenia robót górniczych jak i po ich zakończeniu. Powierzchnia ulega odkształceniom, z powodu tworzącej się pustki w górotworze, którą to wcześniej wypełniał surowiec. Odkształcenia powierzchni będą widoczne jeszcze wiele lat po zakończeniu eksploatacji złoża, dlatego tak ważne jest poszukiwanie sposobów naprawy tych uszkodzeń. Jednym z takich sposobów jest wzmocnienie gruntu. Takie działania prowadzi się poprzez wprowadzanie do górotworu substancji podnoszących jego właściwości, które dodatkowo wypełnią puste przestrzenie mogące przyczynić się do powstawania zapadlisk oraz zniekształceń powierzchni. Materiałem, który bardzo dobrze sprawdza się do wypełnienia pustek w górotworze, może być właśnie materiał geopolimerowy. Materiały te z roku na rok cieszą się coraz większym zainteresowaniem. Rozwój tych materiałów determinuje fakt, iż są to materiały przyjazne środowisku, uważane za proekologiczne.

Obiekty budowlane znajdujące się na obszarach, które uległy odkształceniom, często również zaczynają osiadać lub wychylać się od pionu. W Polsce stosowane są najczęściej tradycyjne metody rektyfikacji obiektów budowlanych, czyli zastosowanie podnośników czy wykorzystanie siły grawitacji. Poszukiwane są jednak nowe metody, które również mogą służyć „naprawie” budynku. Innowacyjną metodą w tym zakresie jest iniekcja materiałów geopolimerowych do górotworu, mająca na celu podniesienie części budynku, która zaczęła osiadać. W artykule zostały szerzej opisane i porównane ze sobą, tradycyjne metody rektyfikacji oraz metoda iniekcji geopolimerowej.

2. Wpływ eksploatacji górniczej na obiekty budowlane

Prowadzona eksploatacja może znacząco wpływać zarówno na obniżenia powierzchni, jak również na obiekty budowlane znajdujące się obszarze poddanym wpływom górniczym. Budynki znajdujące się na terenach górniczych,

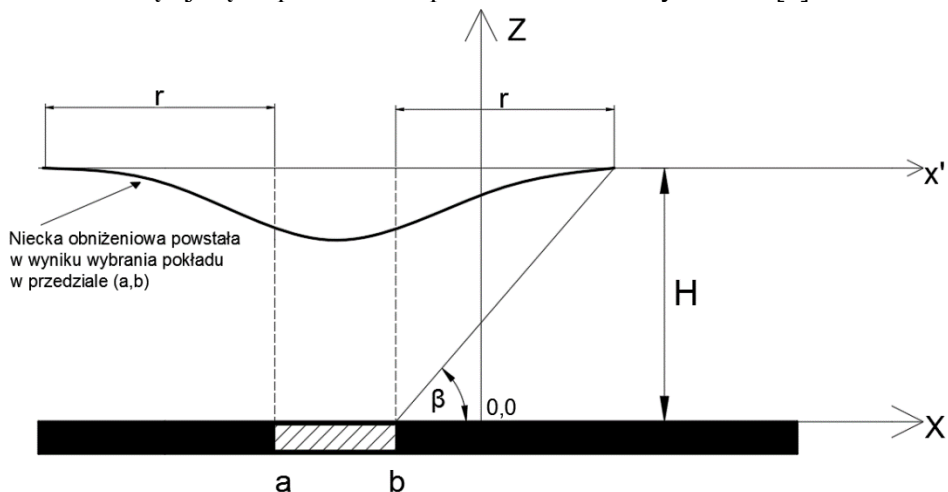
¹ dagmara.perzylo@polsl.pl, RG-4, Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rg/>

narażone są na wychylenia oraz osiadania, co w znaczący sposób może utrudniać użytkowanie obiektu, a w najgorszym wypadku zagrażać jego stabilności.

2.1. Przekształcenia powierzchni spowodowane eksploatacją górnictwem

Podziemna eksploatacja górnictwa może spowodować zniekształcenia terenu, jak również wpływać na przekształcenia hydrologiczne oraz przyrodnicze. W wyniku dokonanej eksploatacji górnictwa powstają deformacje terenu, które możemy podzielić na deformacje: ciągłe oraz nieciągłe [1].

Proces powstawania deformacji jest dość prosty, po wybraniu złoża powstaje pustka poeksploatacyjna do której to w kierunku wybranej przestrzeni przemieszcza się górotwór objęty wpływem tej eksploatacji. Jeżeli eksploatacja prowadzona jest na dużych głębokościach, w górotworze nie występują puste przestrzenie będące pozostałościami po dawnej płytkiej eksploatacji oraz górotwór nie wykazuje większych zaburzeń tektonicznych to możemy spodziewać się wystąpienia deformacji ciągłych. Charakterystyczną cechą deformacji ciągłych jest to, że nie następuje makroskopowo widoczne przerwanie ciągłości przypowierzchniowych warstw górotworu. Takie deformacje negatywnie wpływają na konstrukcję obiektów budowlanych znajdujących się na powierzchni w zasięgu oddziaływania prowadzonej eksploatacji. Schemat profilu niecki tworzącej się na powierzchni przedstawiano na Rysunku 1 [1].



Rysunek 1. Przykładowy profil niecki obniżeniowej będącej efektem wybrania pokładu w przedziale (a,b) [Opracowanie własne na podstawie [1]]

gdzie: β – kąt zasięgu wpływów, r – promień zasięgu wpływów, H – głębokość zalegania pokładu.

W przypadku gdy eksploatacja prowadzona jest płytko, bądź gdy występuje duża liczba uskokuw w górotworze, obserwujemy występowanie deformacji nieciągłych w postaci lejów, zapadlisk lub stopni terenowych. Deformacje nieciągłe charakteryzują się przerwaniem ciągłości warstwy

przypowierzchniowej gruntu. Istnieje podział deformacji nieciągłych na: liniowe (szczeliny, stopnie) i deformacje powierzchniowe (leje, zapadliska).

Występowanie nieciągłych deformacji liniowych jest trudne do prognozowania. Znaczną pomocą podczas prowadzonej prognozy, mogą być informacje pozyskane z uprzednio prowadzonych eksploatacji w analogicznych warunkach geologiczno-górnich. Istnieją jednak czynniki, które szczególnie sprzyjają powstawaniu nieciągłych deformacji liniowych:

- prowadzenie eksploatacji tylko po jednej stronie uskoku,
- duża prędkość eksploatacji i przerwy eksploatacyjne,
- mała grubość luźnych warstw przypowierzchniowych,
- eksploatacja prowadzona w pobliżu wychodni warstw geologicznych.

Deformacje nieciągłe powierzchniowe związane są z występowaniem pustek w górotworze. Warunkiem koniecznym do powstania takich deformacji jest występowanie zawału w kierunku pustki. Powstanie pustki może odbywać się w sposób gwałtowny, a czas ich występowania jest trudny do określenia, ponieważ deformacje takie mogą ujawniać się nawet kilkanaście lub kilkaset lat po wytworzeniu się pustki [1].

2.2. Skutki eksploatacji górniczej

Podziemna eksploatacja górnicza wpływa niekorzystnie na obiekty budowlane. W celu zminimalizowania uszkodzeń obiektów (szkód górniczych), stosowana jest profilaktyka górnicza oraz budowlana. Niestety przez względy ekonomiczne oraz techniczne, zakres tej profilaktyki jest ograniczony. W efekcie powstawanie szkód górniczych jest nieuniknionym elementem prowadzonej eksploatacji. Do naprawy uszkodzonego obiektu zobowiązany jest przedsiębiorca górniczy, który powinien przywrócić stan pierwotny obiektu. W przypadku, gdy naprawa jest niemożliwa zobowiązany jest on do wypłacenia odszkodowania. Szkody górnicze są niebezpieczne dla konstrukcji obiektu. W szczególności mogą powodować [2]:

- zagrożenie stateczności,
- zagrożenie bezpieczeństwa elementów konstrukcyjnych,
- zagrożenie bezpieczeństwa użytkownika,
- obniżenie walorów użytkowych,
- przyspieszenie zużycia technicznego.

Sposób naprawy powstałych szkód górniczych jest sprawą indywidualną i zależy w dużej mierze od rodzaju i zakresu powstałych uszkodzeń, oraz od przewidywalnych dalszych eksploatacji w rejonach wpływu na obiekt. W przypadku przewidywania dalszej eksploatacji w danym rejonie, usuwanie szkód powinno być połączone z zabezpieczeniem obiektu.

Skutki eksploatacji górniczej możemy podzielić na: usuwalne oraz nieusuwalne. Do grupy usuwalnych skutków eksploatacji zaliczamy:

- płytko zalegające pustki poeksploatacyjne występujące w przypowierzchniowej warstwie gruntu,

- odchylenia od pionu i od poziomu w obiektach,
- uszkodzenia elementów konstrukcyjnych i wykończeniowych,

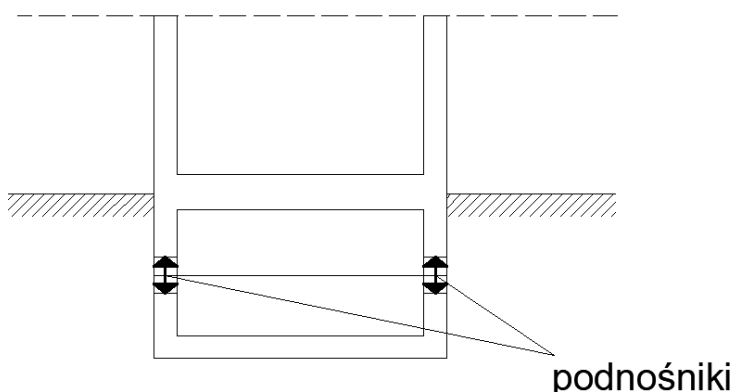
Możemy również wyróżnić uszkodzenia nieusuwane, takie jak:

- obniżenia przy powierzchniowej warstwy gruntu,
- podtopienia terenu i powstałe zalewiska w danym obszarze,
- obniżenia trwałości obiektu, a co za tym idzie również jego wartości.

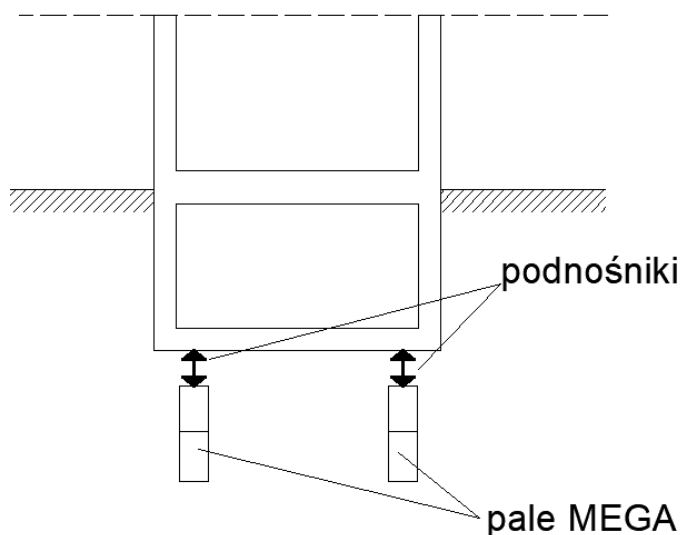
2.3. Tradycyjne sposoby rektyfikacji obiektów budowlanych

Częstym problemem obiektów znajdujących się w rejonie prowadzonej eksploatacji jest ich odchylenie od pionu. W zależności od panujących warunków geologiczno-górnictwowych są to odchylenia przejściowe, związane z przesuwanym się frontem eksploatacyjnym lub odchylenia trwałe. Odchylenia przejściowe nie stanowią większego problemu, dlatego nie są usuwane w okresie ich występowania. Odchylenia trwałe natomiast stanowią większy problem i w ich przypadku wymagana jest rektyfikacja obiektu. W Polsce najpopularniejsze są trzy metody rektyfikacji obiektów budowlanych: rektyfikacja za pomocą podnośników, rektyfikacja z użyciem podnośników i pali MEGA oraz rektyfikacja wykorzystująca siłę grawitacji [3].

Jednym z popularniejszych sposobów rektyfikacji obiektów budowlanych jest rektyfikacja za pomocą podnośników. Ten sposób „naprawy” budynku może być wykonywany w obiekcie, który został do tego przystosowany w czasie budowy, czyli zostały wykonane specjalne gniazda w ścianach obiektów. Możliwe jest również wykonanie takiego gniazda w budynkach nieprzystosowanych do rektyfikacji w czasie ich budowy. W obu tych przypadkach budynek zostaje podzielony przy pomocy podnośników w poziomie na dwie części: jedna pozostaje w pierwotnym położeniu, a druga zostaje podniesiona do położenia właściwego, co przedstawia Rysunek 2. Modyfikacją tej metody jest rektyfikacja, polegająca na podniesieniu całego obiektu za pomocą wprowadzonych pod obiekt pali MEGA, a jej schemat znajduje się na Rysunku 3 [3].

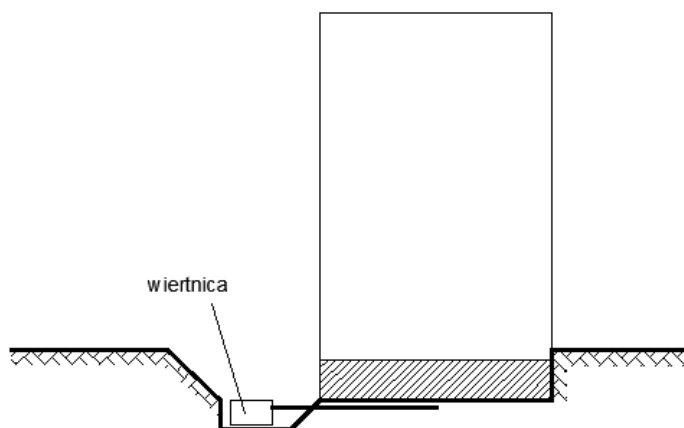


Rysunek 2. Schemat rektyfikacji obiektu za pomocą podnośników umieszczonych w ścianach obiektu [opracowanie własne na podstawie [3]]



Rysunek 3. Schemat rektyfikacji obiektu za pomocą podnośników umieszczonych pod obiektem [opracowanie własne na podstawie[3]]

Kolejny sposób rektyfikacji obiektów wykorzystuje siłę grawitacji, a dokładnie polega on na obniżaniu części obiektu znajdujących się zbyt wysoko. Metoda ta jest wykorzystywana w przypadku obiektów nieprzystosowanych do rektyfikacji. Pod fundamentem obiektu obniżana zostaje nośność podłoża, co powoduje jego lokalne osiadanie o zamierzoną wartość. Taki efekt można uzyskać np. za pomocą poziomych otworów wiertniczych wywierconych z wykopu, co przedstawia Rysunek 4. Wraz z postępem wiercenia, otwory orurowuje się, a po wykonaniu odpowiednio długiego otworu rury zostają wyciągnięte. Gdy uzyskana zostanie odpowiednia liczba otworów, podłoże gruntowe ulega osłabieniu i osiada. W ten sposób obiekt zostaje przywrócony do właściwego położenia. W przypadku, gdy rektyfikacja obiektu wymaga wybrania dużej ilości gruntu, pracę wykonuje się etapami [3].



Rysunek 4. Schemat wiercenia poziomych otworów w gruncie [Opracowanie własne na podstawie[3]]

3. Czym są geopolimery?

Geopolimery to amorficzne materiały glinokrzemiankowe, które są syntezowane w mocno zasadowym środowisku w temperaturze do 100°C. Sam termin „geopolimer” użyty został pierwszy raz przez francuskiego naukowca, profesora Josepha Davidovitsa w 1970 roku. Materiały te zostały początkowo opracowane w celu uzyskania ogniotrwałej alternatywy dla organicznych polimerów termoutwardzalnych, jednak szybko zyskały popularność w przemyśle budowlanym. Geopolimery zyskują z roku na rok coraz większą popularność na całym świecie, a świadczą o tym licznie organizowane międzynarodowe konferencje i seminaria poświęcone właśnie geopolimerom. Zainteresowanie tymi materiałami może wynikać z ich licznych właściwości takich jak [4,5]:

- wysoka wytrzymałość na ściskanie i zginanie,
- wysoka kwasoodporność,
- wysoka mrozoodporność,
- wysoka odporność termiczna (geopolimery nie tracą swoich właściwości w temperaturze do 800°C),
- niska porowatość,
- szybki początek czasu wiązania (w porównaniu z początkiem czasu wiązania betonu),
- wysoki stopień adhezji geopolimeru ze stalą,
- synteza geopolimerów pochłania mniej energii niż np. cementu portlandzkiego oraz powoduje wydzielanie mniejszej ilości CO₂ do atmosfery.

Ważnym punktem, który determinuje ciągły rozwój geopolimerów jest kwestia ochrony środowiska, a sam materiał jest postrzegany jako proekologiczny. Geopolimer zyskał ogromną popularność jako materiał

budowlany, który mógłby zastąpić cement portlandzki. Produkcja cementu portlandzkiego, który stanowi podstawowy surowiec budowlany, związana jest z zanieczyszczeniem środowiska oraz wymaga dużych nakładów energii. Wytwarzanie cementu portlandzkiego odbywa się w bardzo wysokich temperaturach (1400°C-1500°C), a przy tym do atmosfery emitowana jest znaczna ilość dwutlenku węgla oraz tlenu azotu. Naukowcy szacują, że synteza geopolimerów jest procesem dwukrotnie mniej energochłonnym niż produkcja cementu portlandzkiego, co powoduje znacznie mniejszą emisję CO₂ do atmosfery [5,6].

Oczywiście szereg właściwości geopolimerów wskazuje na to, że swoje zastosowanie znajdują nie tylko w przemyśle budowlanym, ale również jako:

- osłona powierzchni wysypisk i składowisk odpadów, a w szczególności trwałe materiały do hermetyzacji odpadów niebezpiecznych i toksycznych.
- powłoka ochronna do pokrycia stali, betonu i ceramiki,
- izolacje ogniowe w lotnictwie,
- ognioodporne panele drewniane,
- izolacja cieplna,
- energooszczędne płyty ceramiczne,
- ognioodporne wnętrza samolotów i samochodów,
- kompozyty przeciwpożarowe,
- rektyfikacja obiektów budowlanych.

4. Zastosowanie geopolimerów w celu rektyfikacji obiektów budowlanych

Innowacyjną metodą która znalazła swoje zastosowanie w rektyfikacji obiektów budowlanych, jest iniekcja materiałów geopolimerowych do gruntu w celu jego podniesienia do odpowiedniego poziomu. Metoda ta stanowi nieuciąźliwą, efektywną alternatywę dla tradycyjnych rozwiązań omówionych we wcześniejszym rozdziale [7]. Firmą która zajmuje się rektyfikacją obiektów budowlanych za pomocą iniekcji geopolimerów do gruntów, znaną głównie za granicą, ale od paru lat działającą również w Polsce, jest firma Geobear.

Pierwszym krokiem, aby prace rektyfikacyjne przyniosły pożądany efekt, jest przeprowadzenie prawidłowych obserwacji, pomiarów oraz określenia właściwości gruntu na którym znajdują się obiekt budowlany. Jest to bardzo ważny proces, ponieważ grunty wykazują odmienne właściwości, dlatego też istnieje wiele rodzajów materiałów geopolimerowych, o różnych składach chemicznych, aby w jak najlepszy sposób „dostosować się” do potrzeb gruntów. Każdy materiał geopolimerowy posiada odmienną charakterystykę, dzięki czemu znajduje zastosowanie w szerszym spektrum warunków gruntowych. Charakterystyka materiału geopolimerowego obejmuje między innymi takie właściwości jak:

- czas kremowania, czyli czas jaki potrzebuje materiał aby zmienić swój stan skupienia z fazy ciekłej w fazę stałą.

- czas żelowania, czyli czas jaki potrzebuje materiał aby uzyskać stan przylepności do powierzchni, a następnie przejście do kolejnej fazy – pęcznienia.
- czas osiągnięcia stanu pyłosuchości, czyli czas jaki potrzebuje materiał aby utracił swoją przylepność do powierzchni, a tym samym jest to zakończenie fazy pęcznienia
- gęstość materiału po swobodnej ekspansji.

Iniekcja materiałów geopolimerowych służy zarówno do niwelowania osiadań obiektów budowlanych, ale również w celu wzmocnienia gruntu pod budynkiem. Ma to za zadanie podniesienie własności wytrzymałościowych gruntu, aby w przyszłości nie doszło do osiadania obiektu. Dlatego zastosowanie iniekcji materiałów geopolimerowych można podzielić na dwie kategorie: konsolidację powierzchniową oraz konsolidację wglębną. Przy zastosowaniu konsolidacji powierzchniowej, materiał geopolimerowy jest wstrzykiwany w obszar bezpośrednio pod obiektem, wypełniając puste przestrzenie pomiędzy fundamentem, a położonym pod nim gruntem. Konsolidacja wglębna dotyczy gruntów, które wymagają wzmocnienia na większych głębokościach i polega na zwiększaniu gęstości gruntu. Takie zwiększenie gęstości wykonuje się poprzez:

- wyeliminowanie pustych przestrzeni przez wypełnienie ich materiałem geopolimerowym.
- usunięcie powietrza i wody,
- zbrylenie gruntu (w przypadku gruntów ziarnistych)

Proces iniekcji materiału do gruntu jest dość prosty. Materiał geopolimerowy po jego iniekcji przemieszcza się i zwiększa swoją objętość zarówno w poziomie jak i w pionie. Tym samym wypełnia puste przestrzenie, które najbardziej potrzebują wzmocnienia. Gdy materiał znajdzie się już w pustkach, zaczyna pęcznieć, a w końcowej fazie przechodzi z ciekłego w stały stan skupienia. Punkt iniekcyjny, czyli miejsce gdzie wprowadza się materiał geopolimerowy, tworzy strefę oddziaływania o promieniu około 1m. Oczywiście zasięg strefy zależy od użytego materiału geopolimerowego, jak również od własności gleby do jakiej wprowadzony jest materiał (rodzaj gleby, nośność gruntu oraz obciążenie) [7].

Prowadzone prace przebiegają szybko i bez użycia ciężkiego sprzętu. Metodę iniekcji geopolimerowych można porównać do tradycyjnych metod rektyfikacji budynków. W celu poszukiwania najlepszego rozwiązania w Tabeli 1 przedstawione zostało zestawienie metody rektyfikacji budynków przy użyciu tradycyjnych metod oraz metody iniekcji geopolimerowej.

Tabela 1. Zestawienie charakterystyki porównawczej metody iniekcji geopolimerowej oraz tradycyjnych metod służących do rektyfikacji obiektów budowlanych

	Iniekcja geopolimerowa	Tradycyjne metody
Czas pracy	1-2 dni	Około 14 dni
Proces	Wywiercenie małych otworów iniekcyjnych	Wykopanie gruntu pod i wokół nieruchomości na głębokość 1-2m

Tabela 1 cd. Zestawienie charakterystyki porównawczej metody iniekcji geopolimerowej oraz tradycyjnych metod służących do rektyfikacji obiektów budowlanych

Zakłócenia	Bez konieczności wyprowadzki mieszkańców	Często konieczna jest wyprowadzka mieszkańców na czas robót
Uciążliwość prac	Mała uciążliwość prac (lżejszy sprzęt)	Uciążliwe roboty ziemne, duży hałas, potrzebny ciężki sprzęt budowlany
Doświadczenie	Nowa metoda, nabywanie doświadczeń w tym zakresie	Duże doświadczenie w rektyfikacji obiektów budowlanych

Źródło: [Opracowanie własne]

5. Wnioski

Odształcenia terenu, spowodowane eksploatacją górniczą w znaczący sposób wpływają na użytkowanie tych terenów, które ulegają osiadaniu. Problem pojawia się w momencie, gdy na tym obszarze znajdują się obiekty, które również zaczynają osiadać lub wychylać się od pionu. Takie deformacje są uciążliwe w użytkowaniu obiektu (nierówna podłoga, pęknięcia na ścianach), a nawet mogą zagrażać jego stabilności. Stosowane dotychczas metody, które określamy mianem metod tradycyjnych (zastosowanie podnośników oraz pali Mega, metoda wykorzystująca siłę grawitacji) są znane od lat, a nabyte doświadczenie w tym zakresie, może ułatwić rozwiązywanie nietypowych problemów. Jednak można zauważyć parę niedogodności wynikających z prowadzenia prac, takich jak: ewakuacja mieszkańców na czas naprawy, zastosowanie ciężkiego sprzętu, czy długi czas prowadzenia prac rektyfikacyjnych.

Innowacyjną metodą rektyfikacji obiektów budowlanych jest zastosowanie iniekcji geopolimerowych do górotworu. Metoda ta sprawdza się przy podnoszeniu i poziomowaniu obiektów budowlanych oraz przy wzmacnianiu gruntów. W obu przypadkach odpowiednio dobrany materiał geopolimerowy wtłaczany jest do gruntu, gdzie pęcznieje, zmieniając swój stan skupienia z płynnego na stały. Prace nie wymagają zastosowania ciężkiego sprzętu, a czas wykonania robót waha się od jednego do dwóch dni. Producenci materiałów geopolimerowych podkreślają, że materiały te są uważane za proekologiczne, ponieważ w niewielkim stopniu oddziałują na środowisko, a samo ich wytwarzanie jest mniej energochłonne niż wytwarzanie cementu portlandzkiego.

Analizując tradycyjne metody rektyfikacji obiektów budowlanych oraz nowoczesną metodę iniekcji geopolimerowych można dojść do wniosków, że obie metody są skuteczne. Należy podkreślić, że iniekcja materiałów geopolimerowych w celu rektyfikacji obiektów budowlanych jest metodą innowacyjną. Warto ją zastosować na terenach górniczych, choćby z powodu małej uciążliwości prac oraz szybkiej realizacji robót. Tereny, poddawane wpływom eksploatacji są szczególnie narażone na odształcenia powierzchni, co

za tym idzie występują liczne uszkodzenia budynków. Zastosowanie materiałów geopolimerowych do „naprawy” budynków, czy infrastruktury komunikacyjnej powinno bardzo dobrze sprawdzić się na obszarach górniczych.

Literatura

1. P. Strzałkowski: Zarys ochrony terenów górniczych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice, 2010.
2. J. Kwiatek: Obiekty budowlane na terenach górniczych. Wydawnictwo GIG, Katowice 2007.
3. J. Kwiatek: Ochrona obiektów budowlanych na terenach górniczych. Warsztaty nt. Zagrożenia naturalne w górnictwie. Główny Instytut Górnictwa, Katowice, 2000, str. 45-56.
4. T. Błaszczczyński, M. Król: Geopolymers in construction. Civil and environmental engineering reports. University of Zielona Góra, 2015, 16 (1): 25-40.
5. J. Mikuła: Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji. Nowoczesne materiały kompozytowe przyjazne środowisku. Wydawnictwo Politechnika Krakowska, Kraków 2014, Tom 1
6. T. Błaszczczyński, M. Król: Durability of cement and geopolimer composites. Konf. IOP Seria: Inżynieria materiałowa 251 (2017)
7. Oficjalna strona internetowa firmy Geobear: <https://podnoszenie-posadzek.geobear.pl/>, dostęp: 25.07.2021

Zastosowanie iniekcji geopolimerowej w celu rektyfikacji obiektów budowlanych

Słowa kluczowe: geopolimery, osiadanie, rektyfikacja, ochrona środowiska

Streszczenie: Przemysł górniczy znacząco wpłynął na przekształcenia terenów. Podczas prowadzonej eksploatacji, jak również po jej zakończeniu, tereny górnicze narażone są na powstawanie deformacji ciągłych oraz nieciągłych: liniowych oraz powierzchniowych. Obiekty budowlane oraz infrastruktura komunikacyjna i techniczna, znajdująca się na terenach górniczych, mogą ulegać uszkodzeniu. Dlatego tak ważne jest aby prawidłowo zabezpieczać obiekty na terenach górniczych, a w razie zaistniałych uszkodzeń obiektów budowlanych – prawidłowo je rektyfikować. Znane są tradycyjne metody rektyfikacji budynków za pomocą podnośników czy pali, jednak innowacyjną metodą w tym zakresie jest wykorzystanie materiałów geopolimerowych. Materiały geopolimerowe włączane są do gruntu, w celu poprawy nośności podłoża oraz podniesienia (niwelacji) obiektów budowlanych. Materiały te w niewielkim stopniu oddziałują na środowisko, a ich wysokie właściwości wytrzymałościowe w znacznym stopniu poprawiają nośność gruntu.

Geopolymer injection used to rectify buildings

Keywords: geopolymers, subsidence, rectification, environmental protection

Abstract: The mining industry significantly influenced the transformation of area. During operation, as well as after its completion, mining areas are exposed to the formation of continuous and discontinuous deformations: linear and surface. Building structures as well as communication and technical infrastructure located in mining areas may be damaged. That is why it is so important to properly protect objects in mining areas, and in the event of damage to construction objects - to rectify them properly. Traditional methods of rectifying buildings with the use of lifts or piles are known, but the innovative method in this regard is the use of geopolymeric materials. Geopolymer materials are pressed into the ground in order to improve the bearing capacity and to raise (level) buildings. These materials have a low impact on the environment, and their high strength properties significantly improve the bearing capacity of the soil.

Paweł Słowiński¹, Michał Juzek²

Research on vibroacoustic signals recorded during the passage of rail vehicles

1. Introduction

1.1. The issue of vibrations on railways

Polish railways, marginalized since the 1980s, as well as mostly negative associations of society and general reluctance to use its services, as well as the sudden increase in the importance of road transport, led to a significant reduction in its operation. However, in recent years, a number of infrastructure modernizations as well as the purchase and modernization of rolling stock and an increase in fuel prices have led to an improvement in the image of Polish carriers - both state-owned and private.

The railway is undergoing a renaissance in many countries and its ecological importance is recognized and contributes to the sustainable development of the national economy. Due to the technological possibilities of modern rolling stock and infrastructure, many carriers as well as infrastructure managers in given countries modernize it in order to be able to use the maximum capacity of the lines by increasing the maximum speed of the moving trains.

Rail transport, although belonging to the environmentally friendly group, generates and will generate noise and vibrations. With the increase in the speed of trains and their frequency, this problem may be significant due to the reluctance of the public to invest in this mode of transport. Nevertheless, it is important to reduce the negative impact and counteract these phenomena as much as possible. The action that can be performed if possible is to understand the mechanism of these phenomena and to use many already available theoretical models of noise and vibration phenomena on railways.

The development and availability of advanced computing devices has led to the creation of very complex models, which, unfortunately, are not always desirable precisely because of their complexity. Therefore, the resulting models should be sufficiently detailed but not too complicated.

1.2. Vibrations and noise of a railway depot

Vibrations in rail vehicles are caused by variable forces between wheelsets of moving vehicles on the track, where the causes of such a phenomenon can be

¹ pawel.slowinski@polsl.pl, Faculty of Transport and Aviation Engineering, Silesian University of Technology, <http://www.polsl.pl/rt>

² michal.juzek@polsl.pl, Faculty of Transport and Aviation Engineering, Silesian University of Technology, <http://www.polsl.pl/rt>

found in the geometric unevenness of the track, discrete support of the rails in terms of railway sleepers, or in the elastic properties of rails and in the dynamic interaction in the train system. track [3].

The strongest vibrations occur when the frequency of excitations are close to the natural frequencies of the vehicle rail-track system. [6] The dominant noise source of the moving train set is the rotating wheel of the trolley on the rail, ie the wheel-rail contact. The roughness of the surface and the resulting unevenness on these two elements cause vibrations of the rail and wheel, and the vibration amplitude depends on their dynamic properties. The resulting vibrations emit noise. To better illustrate this phenomenon, a model from D. Thompson's publication [1] was quoted, which is an extension of Remington's work from the 1970s. This model was called "TWINS" (Track-Wheel Interaction Noise Software) and is depicted in the graphic below:

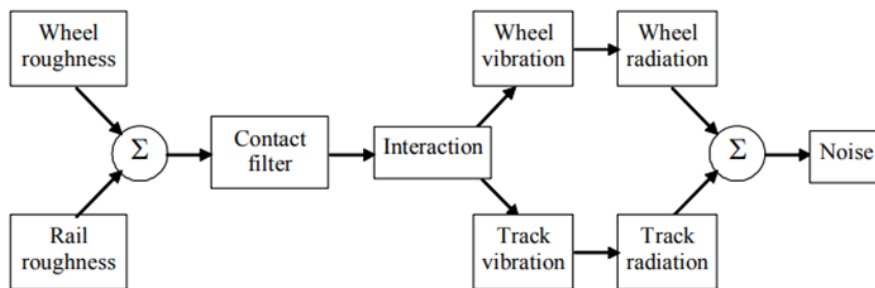


Fig. 1. Model for rolling noise generation [1]

There are two basic types of structural vibration: steady-state vibration caused by continually running machines such as engines, and transient vibration caused by a short-duration disturbance such as train passing over an expansion joint in a rail. The major source of railway rolling vibration is the structural vibration of the wheel and rail which is generated by the combination of small-scale undulations on the wheel and rail contact surfaces.

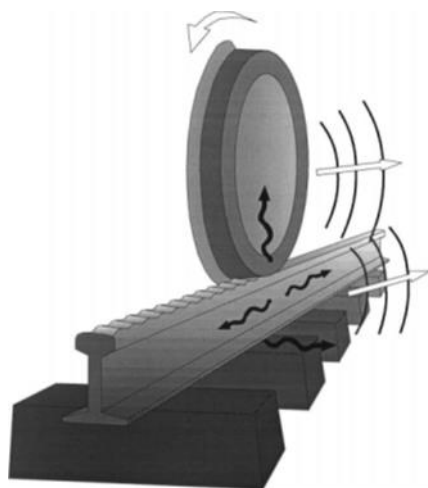


Fig. 2. Schematic diagram of how rolling noise is generated by the wheel/rail interaction and radiated by the wheel, the rail and the sleepers [9]

In the case of rail vibrations, the problems are different than in the case of wheel vibrations. The rail has a different characteristic in which the wave is supported and spreads along its entire length.

To sum up, from the point of view of the operation of means of transport, the most important sources of vibrations are [3]:

- contact phenomena in the wheel-rail system,
- operation of the drive unit
- air vibrations during vehicle movement
- the effects of unbalance of mechanical parts in vehicles.

The classification of vibrations from means of transport is classified as random-non-stationary parasitismic vibrations.

2. Research problem and research method

The author formulated new research goals as the analysis of synchronized vibroacoustic images in the aspect of assessing the information capacity of the recorded signals. This forced an increase in the scope of research and the development of new experimental plans. The research method was developed, the assumption of which was synchronous registration of acoustic signals in the immediate vicinity of the track and vibrations in three directions recorded directly on the rail. Analog signals were recorded each time, thanks to which it is possible to analyze the waveforms of continuous vibration and acoustic pressure signals. Signals were recorded in the LabVIEW environment. For the purposes of this article, vibration measurements were presented with the exclusion of noise measurements.

2.1. Stationary research method

Continuing his research focusing on the measurements of vibrations of various surfaces, the problem of access to research facilities on which they can perform tests in a controlled laboratory environment was encountered. Part of the research had to be carried out on the so-called living organism, which resulted in the exclusion from the use of accelerometers permanently mounted to given surfaces with a threaded drill. One of the problems encountered was the measurement of a passing railway train on a route belonging to a state-owned company, which excludes this type of interference in the structure of the rail.

The research that was carried out is important from the point of view of further work on the methods of mounting accelerometers and their design, taking into account non-destructive measurements.

Accelerometer kits currently sold usually include two mounting methods - a dedicated magnet attached and threaded mounting to the surface. Mounting with glue and beeswax is not directly recommended and there are no clear instructions for their use with modern sensors.

Bearing in mind the available assembly methods, such as:

- threaded screw
- bee wax
- glues
- insulation screws / mica plates
- magnet

It was decided to use three of them, namely wax, glue and magnetic mounting.

Two Dewesoft Sirius data acquisition modules connected in a synchronized manner fig. 3 were used for the measurements.



Fig 3. Sirius data acquisition module

The following accelerometers were used for the measurements: the Endevco 65-10R triaxial accelerometer with a sensitivity of $10 \text{ mV} / \text{g}$ and the Dytran 5800B3 modal hammer with three different attachments.

The sensors were mounted on the rail head on an unpainted part, as shown in Fig. 4. As previously mentioned, three different mounting methods were used.



Fig 4. Endevco accelerometers are mounted on the cleaned side wall of the rail head, where successively (from the left) they are mounted on cyanoacrylate glue, beeswax and the factory accessory of sensors - a magnet.

The mounted sensors are at the edge of the rail, while the location of the modal hammer impact took place at three selected rail positions. The first was 6cm from the sensors at the top of the rail head, the second 15cm and 30cm respectively. Attached to the set with a hammer, tips with different hardness characteristics - rubber, plastic and metal alloy ends allowed to obtain a total of over 90 results,

the authors of which selected those having a significant impact on further scientific work. These studies will directly influence further measurements in the field research method.

2.2. Mobile research method

In the analysed example of the recorded signal, which would be the passage of an EZT unit: ELF 2 (34WEa), which is an improved version of the electric traction unit ELF. Due to the need to modernize these rail vehicles in order to meet the technical conditions for interoperability, Pesa stopped selling the standard version of the ELF to the ELF II, which differed from its predecessor, in 2016, among other things, by meeting the above-mentioned requirements. The arrangement of the axles in the line-up is Bo'2'Bo and traveling at a possible maximum speed of up to 160 km / h. Another axle arrangement used in the EZT ELF / ELF 2 trains is Bo'2'2'Bo ' ; Bo'2'2'2'Bo ' ; Bo'2'Bo'2'2 ' ; Bo'2'2'2'Bo ' ; Bo'2'Bo'2'Bo'2'Bo 'and Bo'2'2'Bo' + 2'2'2'Bo. The braking system used in this set is Knor-Bremse, the PESA bogie is 27MNd in the absence of an intermediate bogie with a distance of 2.7 m. An intermediate PESA 40 A bogie with a 3m wheelbase. Axial gear GCM type 275 SO / 549. The passing freight train was also measured with 40 coal wagons, a fast train consisting of an electric locomotive and passenger carriages. The composition of the high-speed ED250 type moving at a speed of 160 km/ h was also measured.

The measurement system used for this research included:

- Three Endevco accelerometers with the following parameters: Sensitivity: 100mV / g | 10.2 mV (m / s²), maximum measuring range: 50 g pk | 491m / s² pk. Sampling rate 42000Hz
- Data acquisition module: 24 bits max 50kHz

Accelerometers attached to the rail with a certified holder in three axes X, Y, Z, where X axis (along the track axis), Y axis (transversely to the track axis), Z axis (vertical to the track axis). The sensors were located 6 meters from the nearest railway crossing. A characteristic feature of the selected measurement points was the finding of damage on the rail as shown in the below photograph (fig 5), reading differences in the waveform and vibration spectra in comparison to a healthy rail section - in this case the second sensor was located 5.4 m from the damage.

The maximum permissible wear of the N rail head can be in UIC60, S49 and other types of rails weighing over 49 kg / m in main tracks:- main and primary lines - 12 mm,

- secondary lines - 14 mm,
- local meaning line - 16 mm,
- in side tracks of all line categories - 16 mm.

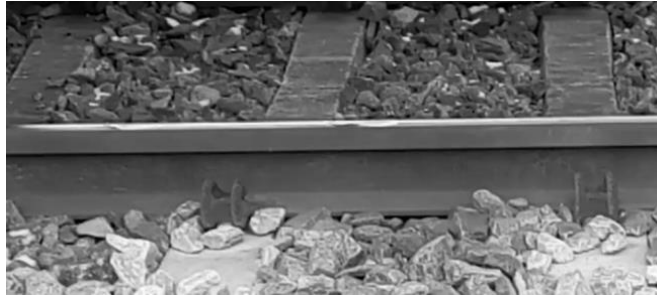


Fig 5. Characteristics of the tested rail with the occurring damage

3. Results

3.1. Stationary analysis results

For this article, the analysis of three methods of mounting on the side wall of a railway rail at a laboratory stand was used. This example concerns measurements made synchronously in the position to the X axis at a distance of 15 cm from the place of impact with a modal hammer with a medium-hard tip. Figures [6, 7, 8] below show the waveforms of vibrations for glue, wax and magnet bonding.

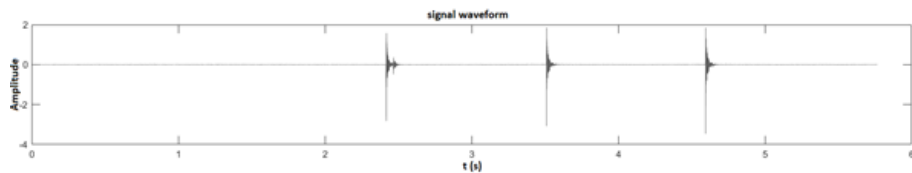


Fig 6. Vibration waveform for adhesive mounting

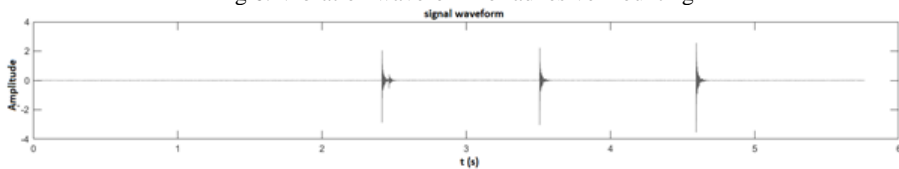


Fig. 7. Vibration waveform for wax mounting

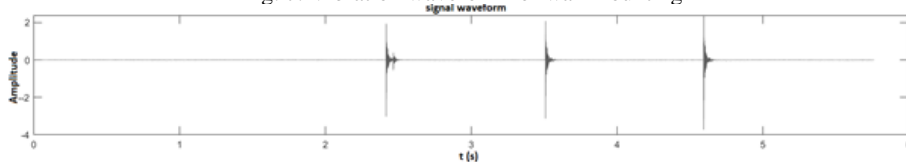


Fig. 8. Vibration waveform for magnet mounting

As can be seen from the above waveforms, there are no characteristic differences in the mounting effect on the amplitude and waveform. There are only slight differences in the third impact test for magnet mounting [Fig 8] where the amplitude goes slightly over the scale value 2.

Then, the FFT analysis of the signal was performed using the Matlab 2019b software - a hand-made script and a ready-made tool. Sequence of fasteners as above.

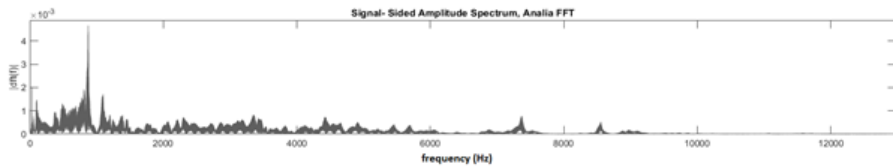


Fig. 9. FFT analysis of the signal with adhesive mounting

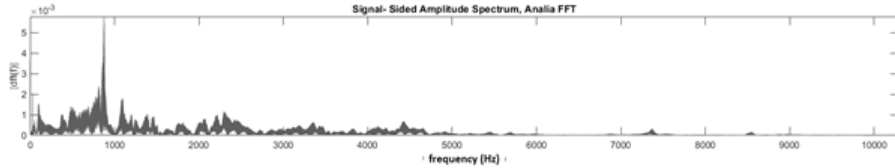


Fig. 10. FFT analysis of the signal with wax mounting

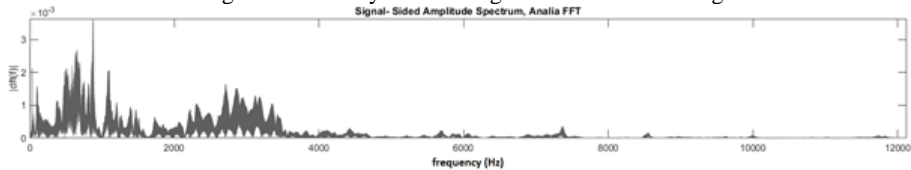


Fig. 11. FFT analysis of the signal with magnet mounting

As it can be seen in the above graphs, the highest level of signal amplification in three cases appears in the vicinity of 800-900Hz, with the strongest amplification visible in the case of a wax connection and the weakest in the case of a magnet. The magnet connection is characterized by the highest signal amplification in the range from 500-700 and to a small extent in the range from 2000 to 4000Hz.

3.2. Mobile research results

Presentation of the results for an exemplary research group consisting of 4 different types of compositions. The results show the greatest gain after FFT (m/s^2) analysis (X axis) and applying a bandpass filter every 100MHz. (Y axis). Fixing to the rail via a magnet.

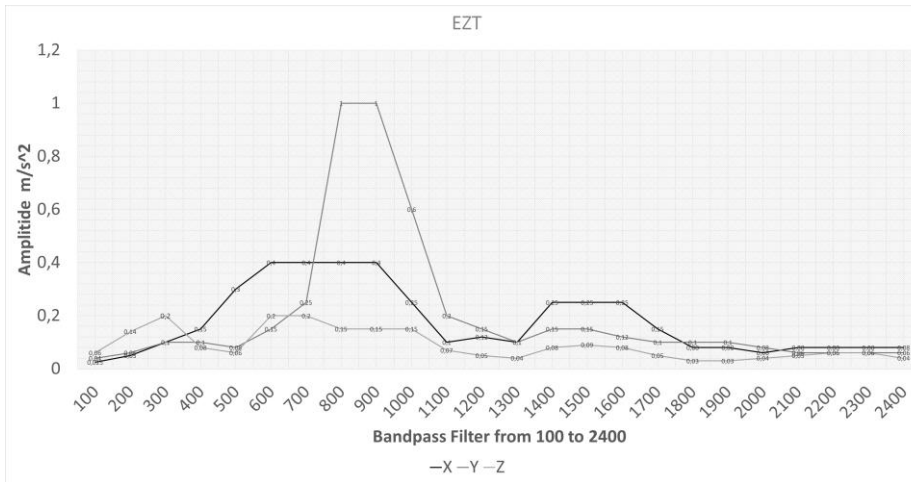


Fig. 12. Amplitude diagram for the comb bandpass filter every 100Hz for the Electric Multiple Unit

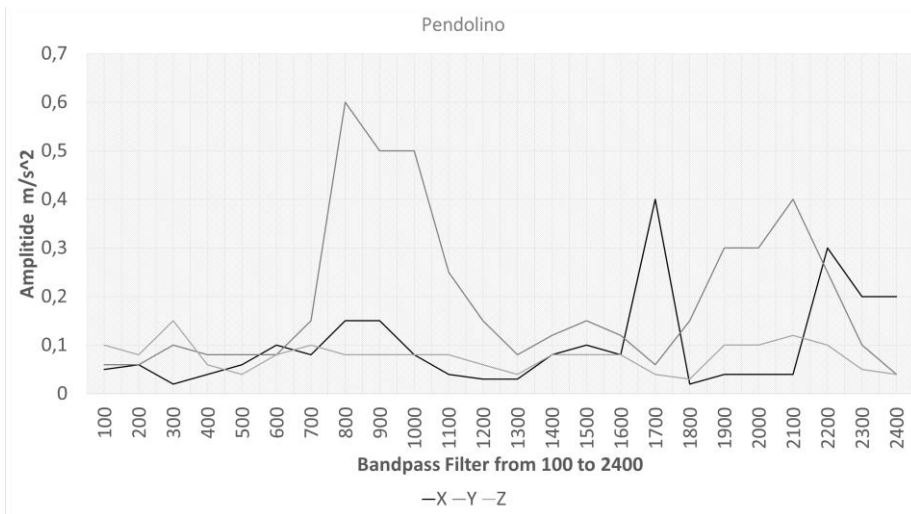


Fig. 13. Amplitude diagram for a comb bandpass filter every 100Hz for High Speed Railways - Composition of "Pendolino" ED250

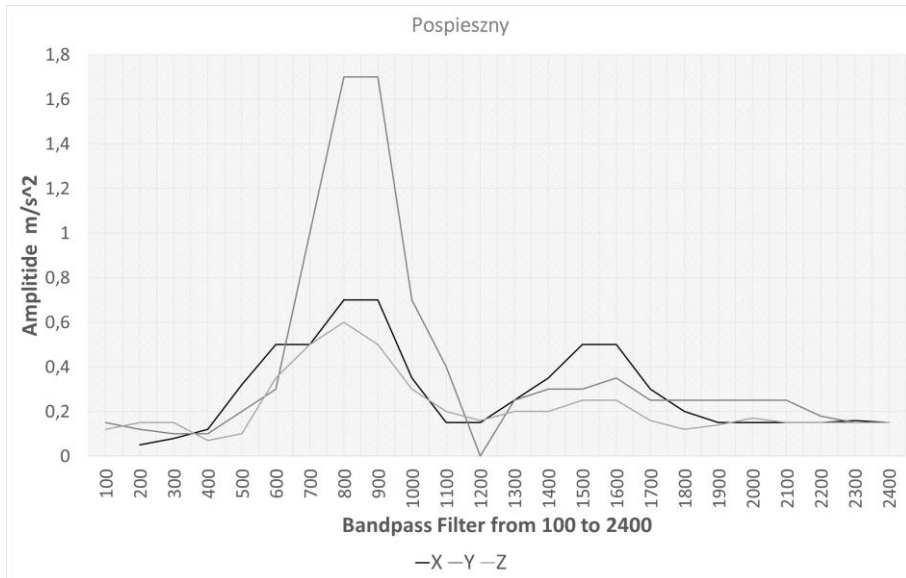


Fig. 14. Amplitude diagram for a comb bandpass filter every 100Hz for a fast type train (pospieszny)

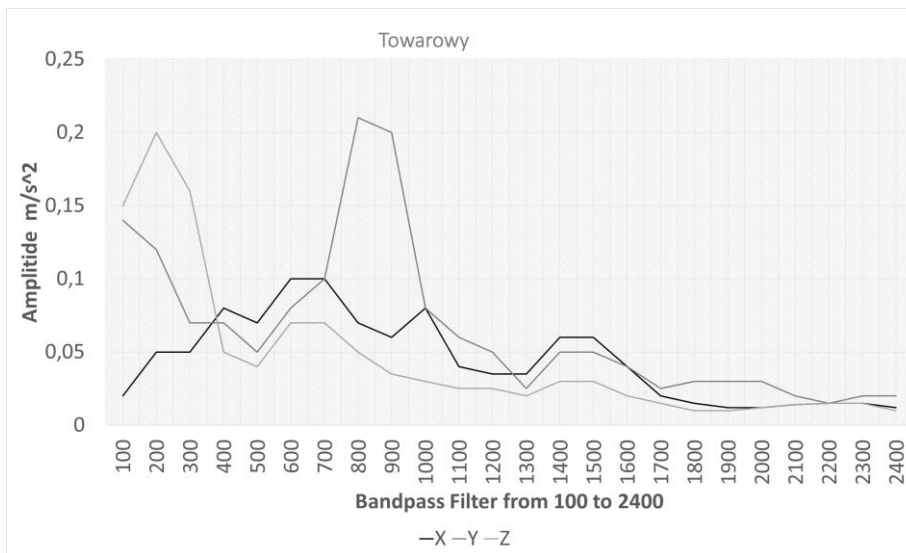


Fig. 15. Amplitude diagram for a comb bandpass filter every 100Hz for a freight train (towarowy)

As you can see in the above graphics, the difference in amplitudes with the filter used is noticeable. The results obtained from the sensor positioned in the Y axis are characterized by the greatest variability. In these examples, it could be concluded that it is possible to distinguish passing rail vehicles on the basis of their FFT analysis, which is one of the simplest methods. The most important

difference is the presence of a significant amount of amplification in the case of freight trains in the Y and Z axes oscillating between 100Hz and 400Hz.

4. Summary and conclusions

The article is a summary of the impact of a passing railway train on the spectrum and the course of vibrations in three axes, as well as the topics related to the differences in the registration of the vibration signal on the railroad due to the method of mounting the sensors to the rail. The ultimate goal of the analyses is to determine the propagation properties of vibrations occurring in the railway track and its further analysis and the concept of creating new solutions in the field of point and line infrastructure used on the railway. An additional assumption of the authors is the possibility of identifying railway trains only with the help of vibroacoustic signals generated by them. The study of vibroacoustic signals recorded during the crossing of a railway train and road vehicles is aimed at assessing the information capacity contained in vibroacoustic signals generated by moving vehicles. Additionally, they can be valuable in the study of the impact of the transport system on the environment. As part of the research, further analysis of the measurements of vibrations and noise of means of transport is planned. So far, the most important part of the research has been carried out, i.e. registration of vibroacoustic signals in real conditions during the passage of rail vehicles in designated locations. The next step could be to continue research in the field of vibroacoustic signals recorded during the passage of vehicles - especially rail vehicles. In addition, continuation of assumptions regarding the performance of a spectrogram of recorded signals of passing vehicles in the Matlab environment, continuation of the time-frequency analysis of the signal, including STFT analysis, the Falcon DWT transform, and completion of work on the CWT analysis, the Wigner-Will, Hiberger-Huang transformations and multi-screen signal analysis.

Literatura

1. Thompson, D.: Railway noise and vibration: the use of appropriate models to solve practical problems. In: The 21st International Congress on Sound and Vibration, Beijing, China, 13–17 July 2014 (2014).
2. Lyons, R.: Introduction to Digital Signal Processing. WKŁ, Warszawa (2006).
3. Nader, M.: Vibrations and noise in transport - selected issues. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2016).
4. Burdzik, R., Konieczny, Ł., Deuzkiewicz, P., Vaskova, I.: Application of time-frequency method for research on influence of locomotive wheel slip on vibration. *J. VibroEng.* 20(8),2998–3008 (2018)
5. Burdzik, R., Słowiński, P., Juzek, M., Nowak, B., Rozmus, J.: Dependence of damage to the running surface of the railway rail on the vibroacoustic signal of a passing passenger train. *Vibroeng. Procedia* 19, 226–229 (2018).
6. Chromański, W.: Simulation and optimization in the dynamics of rail vehicles. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, p. 141 (1999).

7. University of Edinburgh Homepage. <https://www.eng.ed.ac.uk/research/themes/railwayengineering>. Accessed 08 Feb 2019.
8. Thompson, D.J., Jones, C.J.C.: A review of the modelling of wheel/rail noise generation. *J. Sound Vib.* 231(3), 519–536 (2000).
9. Durka, P.J.: *Between time and frequency: elements of contemporary signal analysis*. Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (2004).
10. Cisielski, R., Maciąg, E.: *Road vibrations and their impact on buildings*. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, p. 248 (1990).
11. NI Homepage. <http://www.ni.com/data-acquisition/what-is/>. Accessed 08 Feb 2020.
12. Jacyna, M., Wasiak, M., Lewczuk, K., Kłodawski, M.: Simulation model of transport system of Poland as a tool for developing sustainable transport. *Arch. Transp.* 31, 23–35 (2014).
13. Siergiejczyk, M., Pas, J., Rosinski, A.: Issue of reliability–exploitation evaluation of electronic transport systems used in the railway environment with consideration of electromagnetic interference. *IET Intel. Transport Syst.* 10(9), 587–593 (2016)
Images of Vibrations of a Passing Railway Vehicle 55.
14. Fedorczyk-Cisak, M., Furtak, M., Gintowt, J., Kowalska-Koczwara, A., Pachla, F., Stypuła, K., Tatara, T.: Thermal and vibration comfort analysis of a nearly zero-energy building in Poland. *Sustainability* 10(10), 3774 (2018).
15. Burdzik, R., Nowak, B.: Identification of the vibration environment of railway infrastructure. *Procedia Eng.* 187, 556–561 (2017).
16. Nowakowski, T., Komorski, P., Tomaszewski, F.: The efficiency of tram articulations compared to vibroacoustic emissions. *Arch. Transp.* 44, 55–63 (2017).
17. Chilinski, B., Zawisza, M.: Analysis of bending and angular vibration of the crankshaft with a torsional vibrations damper. *J. VibroEng.* 18(8), 5353–5363 (2016).
18. Burdzik, R., Wegrzyn, T., Lisiecki, A.: Research on influence of fatigue metal damage of the inner race of bearing on vibration in different frequencies. *Arch. Metall. Mater.* 59(4), 1275–1281 (2014).
19. Burdzik, R.: Novel method for research on exposure to nonlinear vibration transferred by suspension of vehicle. *Int. J. Non-Linear Mech.* 91, 170–180 (2017).
20. Ortiz, J.O., Betancur, G.R., Gomez, J., et al.: Detection of structural damage and estimation of reliability using a multidimensional monitoring approach. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part F, J. Rail Rapid Transit* 232(4), 1021–1032 (2018).
21. Gutierrez-Carvajal, R.E., Betancur, G.R., Castaneda, L.F., et al.: A fractional Fourier transform-based method to detect impacts between the bogie and the car body of a railway vehicle: a data-driven approach. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part F J. Rail Rapid Transit* 232(1), 288–296 (2018).
22. Gutierrez-Carvajal, R.E., Betancur, G.R., Barbosa, J., et al.: Full scale fatigue test performer to the bolster beam of a railway vehicle. *Int. J. Interact. Des. Manuf. IJIDEM* 12(1), 253–261 (2018).
23. Sawczuk, W., Tomaszewski, F.: Evaluation of the wear of friction pads railway disc brake using selected frequency characteristic of vibrations signal generated by the disc brake. *Diagnostyka* 14(3), 69–74 (2013).
24. Myamlin, S., Lingaitis, L.P., Dailydka, S., Vaičiūnas, G., Bogdevičius, M., Bureika, G.: Determination of the dynamic characteristics of freight wagons with various bogie. *Transport* 30(1), 88–92 (2015).

25. Jurevičius, M., Turla, V., Bureika, G., Kilikevičius, A.: Effect of external excitation on dynamic characteristics of vibration isolating table. *Eksplatacja i Niezawodność* 17(2), 260–265 (2015)

Badania sygnałów wibroakustycznych rejestrowanych podczas przejazdu pojazdów szynowych

Słowa kluczowe: transport, wibroakustyka, analiza sygnałów drganiowych.

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań drgań szyn generowanych przez przejazd pojazdu szynowego oraz badań stanowiskowych z wykorzystaniem modelu szyny z podkładami. W ramach badań rejestrowano drgania w trzech prostopadłych osiach, analizując drgania podłużne, poprzeczne i pionowe względem kierunku wymuszenia. Wyniki przedstawiają przebiegi, widma sygnału i przebiegi czas/częstotliwość. Na podstawie analizy każdej z postaci przedstawiono prezentacje sygnałów, różne właściwości drgań oraz ich wzajemne zależności. Poruszono również temat wpływu mocowania akcelerometrów na pomiar drgań na szynie. Artykuł zawiera zupełnie nową metodykę wykorzystania sygnałów wibracyjnych do identyfikacji pojazdów szynowych.

Research on vibroacoustic signals recorded during the passage of rail vehicles

Keywords: transport, vibroacoustic, signal analyzer

Abstract: The article presents the results of tests of rail vibrations generated by the passage of a rail vehicle as well as bench tests with the use of a rail model with sleepers. As part of the study, the vibrations were recorded in three perpendicular axes, analysing the longitudinal, transverse and vertical vibrations. The results show waveforms, signal spectra and time / frequency waveforms. Based on the analysis of each of the forms, signal presentations, various vibration properties and their interrelationships were presented. The subject of the influence of mounting accelerometers on the measurement of vibrations on the rail was also discussed. This article contains a completely new methodology of using vibration signals to identify rail vehicles.

Weronika Smok¹

Analiza morfologii i własności optycznych kompozytowych nanowłókien PVP/In₂O₃

1. Wstęp

Nanotechnologia jest obecnie jednym z najintensywniej rozwijających się obszarów Inżynierii Materiałowej. Zainteresowanie naukowców nanomateriałami i sposobami ich wytwarzania nie jest bezpodstawne, ponieważ wykazują one znacznie korzystniejsze własności mechaniczne oraz fizykochemiczne w porównaniu do prezentowanych przez tradycyjne materiały, co wynika z ich dużej powierzchni właściwej oraz efektów kwantowych obserwowanych w skali nanometrycznej. Ze względu na ilość wymiarów, które pozostają poniżej 100 nm, nanomateriały klasyfikowane są jako zerowymiarowe (0D), jednowymiarowe (1D), dwuwymiarowe (2D) i trójwymiarowe (3D) [1,2]. Wszystkie wymienione grupy materiałów cechuje szeroki potencjał aplikacyjny w wielu dziedzinach przemysłu, militariach i medycynie. Jednakże, spośród nich, nanomateriały jednowymiarowe wyróżniają się dynamicznie rosnącą popularnością w ostatnim czasie, co wynika z ich ograniczonej kwantowo struktury korzystnie wpływającej na własności fizykochemiczne tego rodzaju materiałów. Najnowsze doniesienia literaturowe sugerują, że materiały tego typu mogą znaleźć zastosowania jako membrany filtrujące, fotokatalizatory, w budowie sensorów, jako anody ogniw fotowoltaicznych oraz akumulatorów litowo-jonowych [3–5].

Dotychczas opracowane metody wytwarzania nanomateriałów 1D, do których należą vapor-liquid-solid, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, ciągnięcie, metody hydro- i solwotermalne, synteza według szablonu posiadają główną wadę, którą jest brak możliwości wytwarzania produktu na skalę przemysłową. Metoda elektroprzędzenia z roztworu posiada przewagę nad wymienionymi metodami, ponieważ pozwala również na produkcję materiałów w skali przemysłowej ze względu na wiele możliwości modyfikacji urządzeń do tego procesu [6–10].

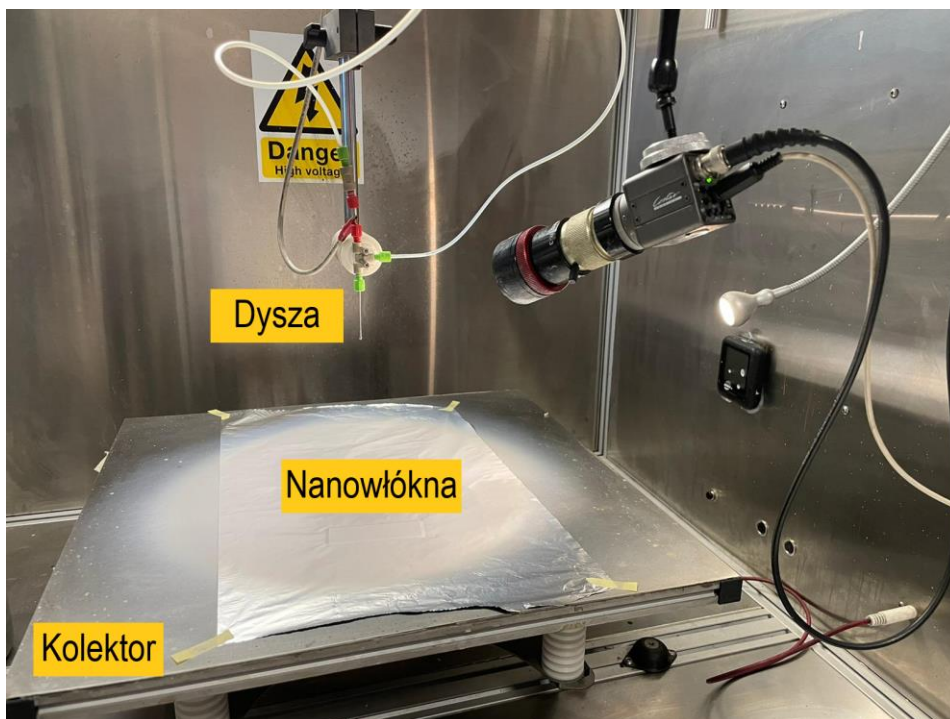
1.1. Elektroprzędzenie

Metoda elektroprzędzenia jest znana naukowcom od lat i intensywnie badana od ponad trzech dekad. Elektroprzędzenie wykorzystuje pole elektrostatyczne powstające między elektrodami (dysza i kolektor) pod wpływem wysokiego napięcia, do rozciągnięcia kropli roztworu przewodzącego i uformowania jej do postaci włókna opadającego ruchem spiralnym na kolektor, z którego zbierana jest jako nanowłóknista mata (Rys. 1)) [11–13]. Morfologię i własności

¹ weronika.smok@polsl.pl, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

wytworzonych w ten sposób nanowłókien kontrolować można za pomocą parametrów procesu, które podzielić można na trzy grupy [14]:

- parametry roztworu,
 - lepkość,
 - przewodność właściwa,
 - napięcie powierzchniowe,
 - stężenie masowe polimeru.
- parametry operacyjne
 - szybkość przepływu,
 - różnica potencjałów,
 - dystans pomiędzy dyszą i kolektorem,
 - rodzaj dyszy i kolektora.
- parametry środowiskowe
 - temperatura,
 - wilgotność,
 - ciśnienie.



Rysunek 1. Komora urządzenia do procesu elektroprzędzenia [opracowanie własne]

Do zalet tej metody zalicza się prostotę i niskie koszty aparatury oraz uniwersalność, ponieważ pozwala ona na wytwarzanie nanostruktur polimerowych, kompozytowych i ceramicznych [15].

1.2. Nanowłókna PVP/ In_2O_3

Polimer poliwinylpirolidon (PVP) charakteryzuje się przezroczystością, szybką ruchliwością jonów, dobrą stabilnością termiczną, wytrzymałością mechaniczną, niską toksycznością i łatwością przetwarzania. Dodatkowo, jego zdolność magazynowania ładunku zależy od stężenia materiału domieszki [16][17]. Stąd w niniejszej pracy, ze względu na łatwość elektroprzędzenia i możliwość domieszkowania wieloma rodzajami nanocząstek, PVP został wykorzystany jako polimer bazowy.

Wiele badań sugeruje, że polimery domieszkowanie nanocząstkami tlenu metalu może korzystnie wpływać na własności fizykochemiczne kompozytów polimerowych. Dodatek nanonapełniacza w postaci nanocząstek tlenu metalu może poprawić w szczególności własności optyczne. Do najczęściej wybieranych przez naukowców materiałów domieszki zaliczany jest TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , co wynika z prezentowania przez wspomniane materiały unikatowych własności optycznych [18–21]. Alternatywą, a nawet konkurencją dla wspomnianych tlenków może być znacznie mniej popularny tlenek indy, który jest typowym półprzewodnikiem typu n o szerokiej przerwie energetycznej (3.55–3.75 eV) [22–25]. Ponadto, charakteryzuje się on dobrą przewodnością elektryczną i niską toksycznością. Cechy te sprawiają, że In_2O_3 w różnych formach wykorzystywany jest do budowy czułych sensorów gazów oraz akumulatorów litowo-jonowych.

Celem pracy było wykorzystanie metody elektroprzędzenia z roztworu do wytworzenia nanowłókien polimerowych PVP oraz kompozytowych PVP z dodatkiem nanocząstek In_2O_3 oraz zbadanie wpływu domieszki na morfologię i własności optyczne materiału.

2. Materiały i metodyka badawcza

Do wytworzenia nanokompozytów wykorzystano poliwinylpirolidon (PVP, czystość 99%, $M_w = 130\,000\,000$ g/mol), nanocząstki In_2O_3 (czystość 99%) oraz etanol (EtOH, czystość 99.8%). Wszystkie odczynniki dostarczyła Sigma Aldrich.

Pierwszy etap obejmował przygotowanie roztworu przędzalniczego w następujący sposób: do etanolu dodano nanocząstki In_2O_3 w ilości odpowiadającej 5% wt. względem masy polimeru i poddano procesowi sonikacji przez 20 min w celu rozbicia aglomeratów nanocząstek. Następnie do naczynia dodano 12g PVP i przed 24h mieszano na mieszadle magnetycznym aż do uzyskania jednorodnego roztworu EtOH/PVP/ In_2O_3 . W przypadku nanowłókien niedomieszkowanych pominięto proces sonikacji.

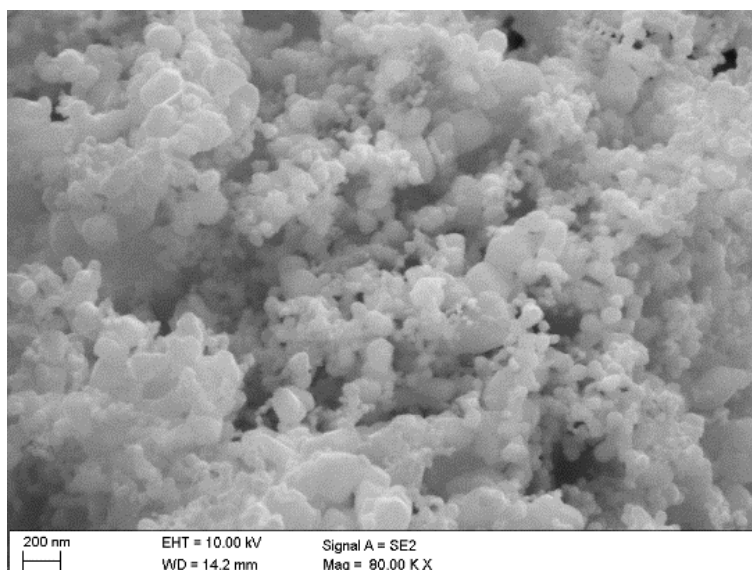
W drugim kroku roztwór umieszczono w pompie urządzenia FLOW – Nanotechnology Solutions Electrospinner 2.2.0–500 i poddano procesowi elektroprzędzenia przy zachowaniu stałych parametrów procesu:

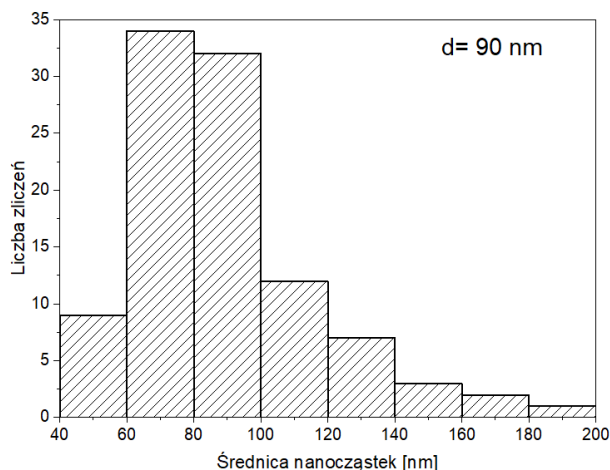
- różnica potencjałów: 17 kV,
- dystans pomiędzy elektrodami: 15 cm,
- szybkość przepływu roztworu: 3.4 ml/h.

Do zobrazowania morfologii i analizy składu chemicznego wytworzonych nanomateriałów wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) Zeiss Supra 35 ze spektrometrem rentgenowskim Trident XM4 (EDX). Na podstawie zdjęć SEM dokonano pomiaru średnic stu losowo wybranych nanocząstek i nanowłókien za pomocą programu DigitalMicrograph. W celu zidentyfikowania istniejących w materiałach grup funkcyjnych i wiązań chemicznych wykorzystano spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) (Nicolet™ iSTM 50, Thermo Fisher Scientific). Dodatkowo, wykorzystując spektrofotometr UV-Vis Evolution 220 Thermo-Scientific przeprowadzono pomiar absorbancji wytworzonych materiałów w funkcji promieniowania elektromagnetycznego padającego na próbkę.

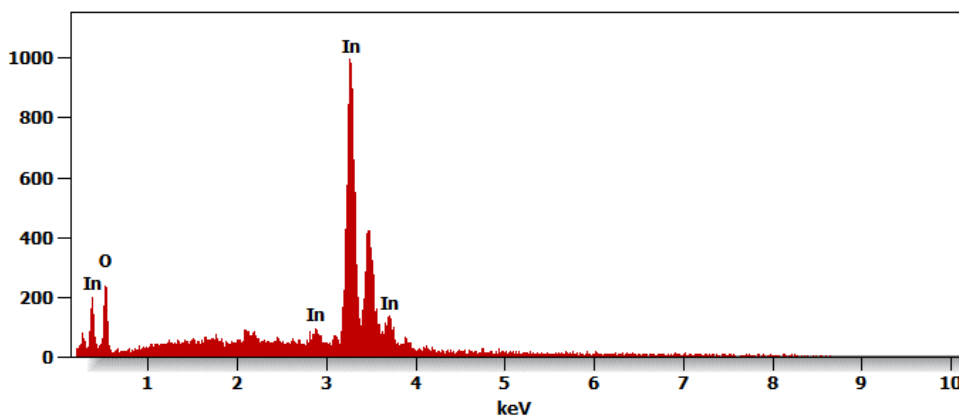
3. Nanocząstki In₂O₃

Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie SEM nanocząstek In₂O₃ wykorzystanych do domieszkowania nanowłókien PVP. Analiza morfologii wykazała, że charakteryzowały się one sferycznym kształtem i tendencją do tworzenia się większych skupisk – aglomeratów, co jest cechą charakterystyczną dla nanomateriałów. Pomiar średnicy nanocząstek wykazał, że mieściła się ona w zakresie od 40 do 200 nm, a średnia średnica wynosiła 90 nm. Widmo EDS zarejestrowane dla nanocząstek In₂O₃ potwierdza ich skład chemiczny.





Rysunek 2. Zdjęcie SEM oraz histogram przedstawiający rozkład wartości średnic nanocząstek In_2O_3

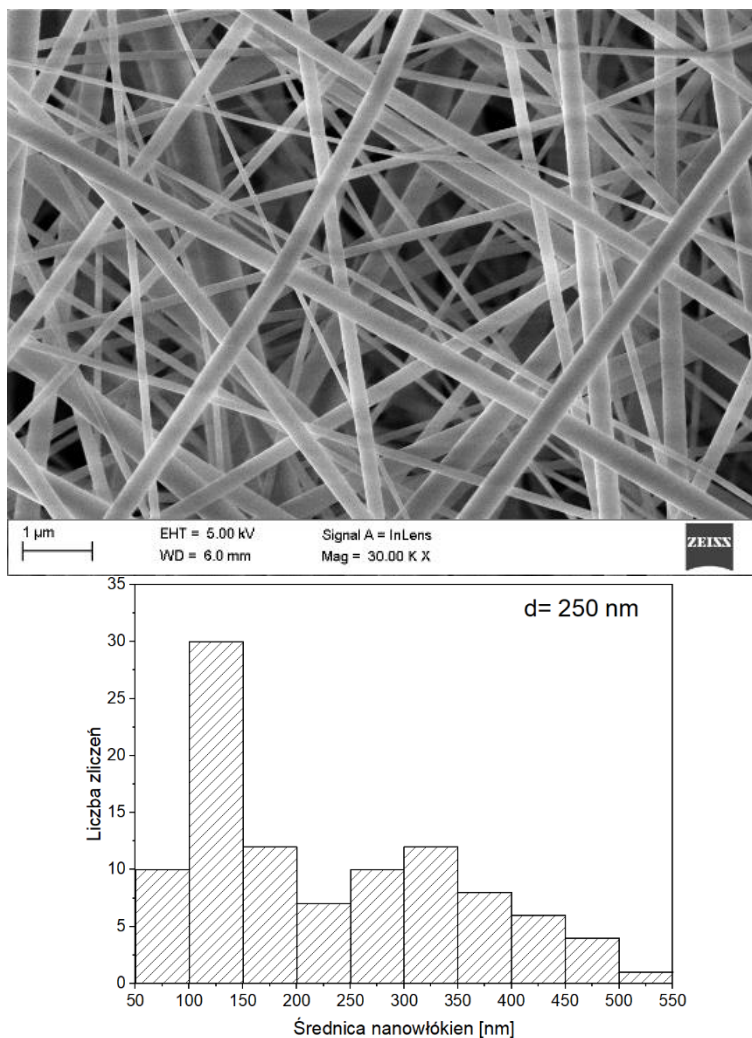


Rysunek 3. Widmo EDS nanocząstek In_2O_3

4. Nanowłókna PVP i PVP/ In_2O_3

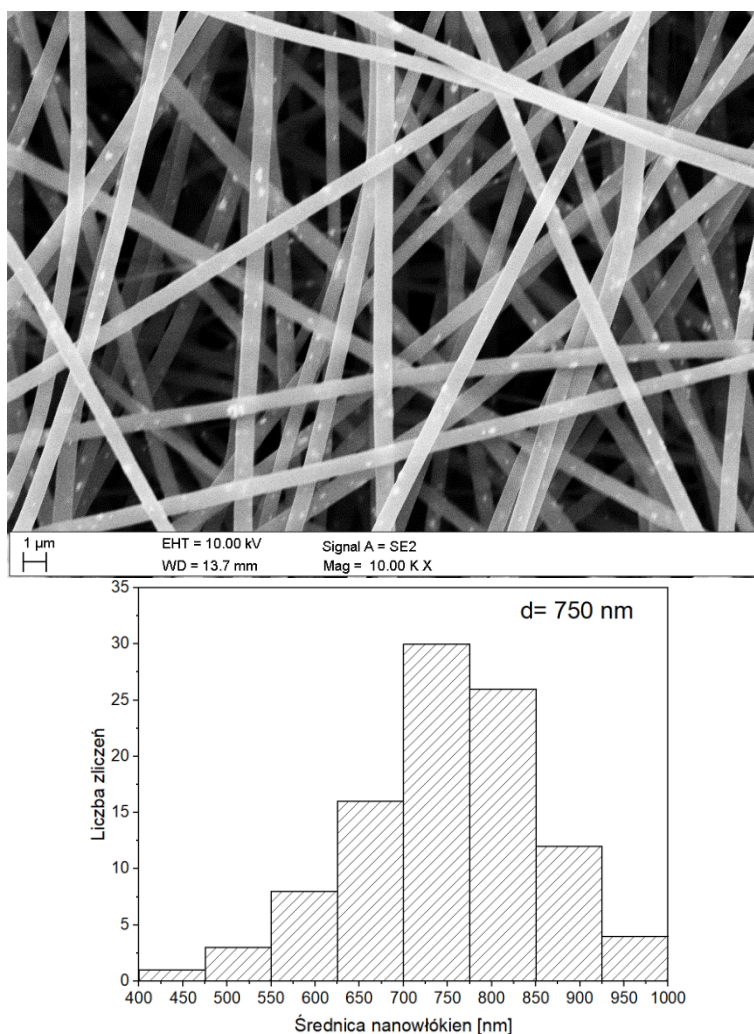
Elektroprzędzone niedomieszkowane nanowłókna PVP charakteryzowały się gładką powierzchnią, jednorodnością oraz brakiem wad strukturalnych, co świadczy o prawidłowym przygotowaniu roztworu przewodniczącego. Stukrotny pomiar średnicy losowo wybranych nanowłókien PVP wykazał, że średnia średnica wynosiła 250 nm (Rysunek 4).

Kompozytowe nanowłókna PVP/ In_2O_3 podobnie jak nanowłókna niedomieszkowane były jednorodne i pozbawione wad z widocznymi w ich strukturze równomiernie rozdypergowanymi nanocząstkami In_2O_3 . Dodatek nanocząstek spowodował wzrost średnicy nanowłókien, których średnia średnica wzrosła do ponad 750 nm, przy czym aż 56% pomiarów znajdowało się w przedziale 700-850 nm (Rys. 6) [26,27]. Obecność nanocząstek In_2O_3 w matrycy polimerowej potwierdziła analiza EDS przedstawiona na rysunku 6.



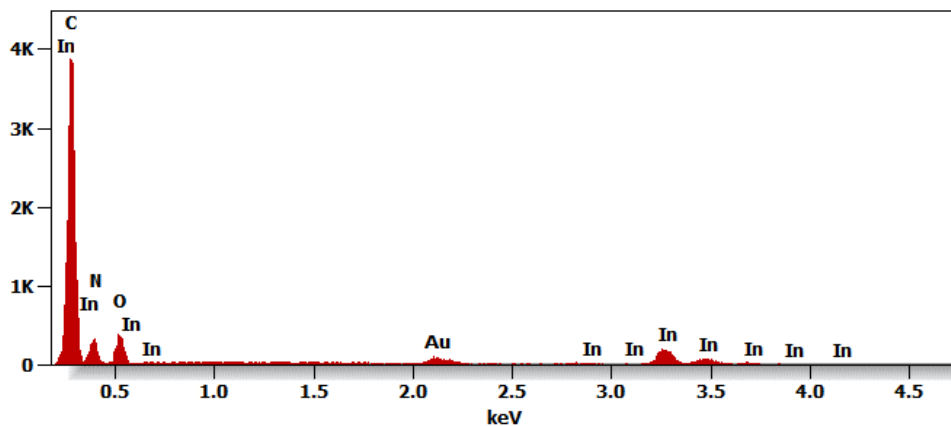
Rysunek 4. Zdjęcie SEM i histogram rozkładu średnic losowo wybranych nanowłókien PVP

Na rysunku 7 przedstawiono widma FTIR zarejestrowane dla nanowłókien PVP i PVP/In₂O₃. Analiza widm wykazała, że ze względu na niewielką zawartość nanocząstek oraz nakładanie się ich charakterystycznego piku na pik pochodzący od PVP, nie jest możliwe potwierdzenie ich obecności za pomocą tego badania. W obu przypadkach zaobserwować można piki charakterystyczne dla poliwinylpyrrolidonu: 3450 cm⁻¹ odpowiadające wiązaniu O-H, 2950 i 1435 cm⁻¹ charakterystyczne dla CH₂, 1646 cm⁻¹ przypisane do C=O oraz C-N w 1285 cm⁻¹ [28].

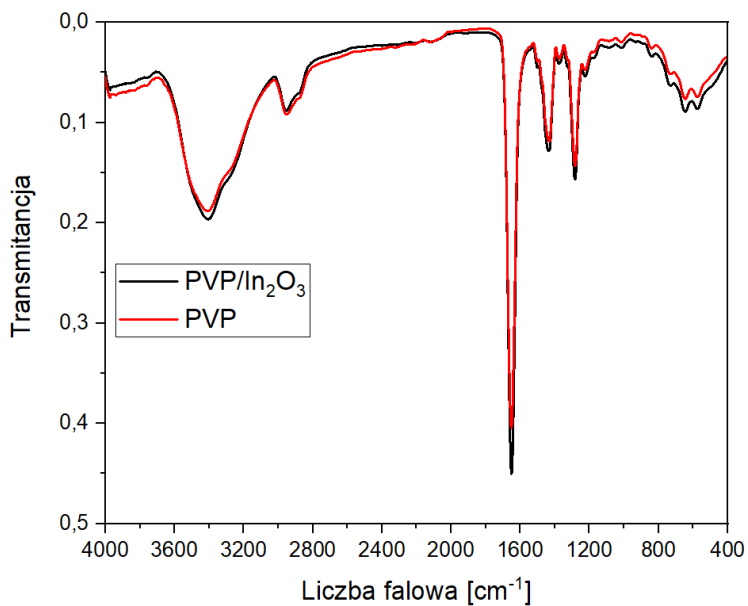


Rysunek 5. Zdjęcie SEM i histogram rozkładu średnic losowo wybranych nanowłókien PVP/In₂O₃

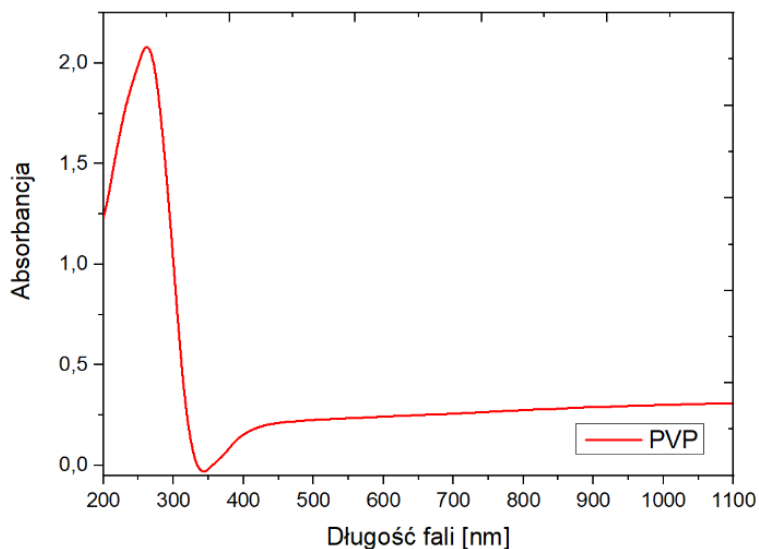
Analizy własności optycznych jednowymiarowych nanomateriałów dokonano na podstawie widm UV-Vis zarejestrowanych dla długości fali od 200 do 1100 nm (Rys. 8, 9). Nanowłókna PVP wykazują ostrą krawędź absorpcji, której maksimum przypada na długość fali 262 nm, co odpowiada ultrafioletowi pośredniemu. Dodatek nanocząstek In₂O₃ spowodował przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku ultrafioletu bliskiego - 314 nm [22,29].



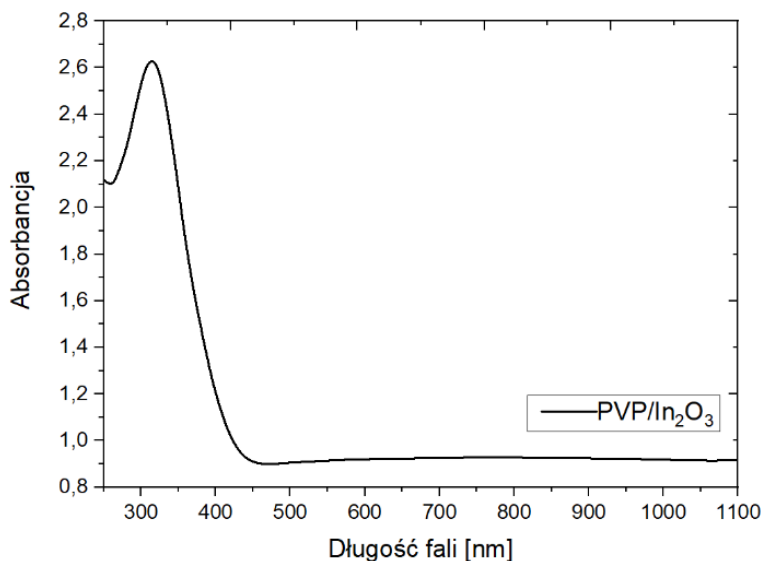
Rysunek 6. Widmo EDS zarejestrowane dla nanowłókien PVP/ In_2O_3 (obecność Au wynika z konieczności napylenia próbki do badania w SEM)



Rysunek 7. Widma FTIR nanowłókien PVP i PVP/ In_2O_3



Rysunek 8. Widmo UV-Vis nanowłókien PVP

Rysunek 9. Widmo UV-Vis nanowłókien PVP/In₂O₃

5. Podsumowanie

W pracy przedstawiono sposób wytwarzania metodą elektroprzędzenia jednowymiarowych nanostruktur polimerowych PVP i kompozytowych PVP/In₂O₃ oraz analizę ich morfologii i własności optycznych. Nanowłókna charakteryzowały się brakiem wad strukturalnych i średnicą od 50 do 550 nm dla nanowłókien niedomieszkowanych, domieszkowanie nanocząstkami In₂O₃ spowodowało wzrost średnicy włókna do nawet 1000 nm. Dodatek In₂O₃

wpłynął znacząco na własności optyczne otrzymanych materiałów przesuwając zakres absorpcji promieniowania z zakresu pośredniego ultrafioletu do ultrafioletu bliskiego. Korzystne własności optyczne wytworzonego materiału kompozytowego mogą zostać wykorzystane do budowy nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych – ogniw fotowoltaicznych, sensorów gazów.

Literatura

1. Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Mater. Sci. Eng. C* 2007, 27, 990–993.
2. Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y.S.; Dufresne, A.; Danquah, M.K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018, 9, 1050–1074.
3. Song, B.; Loya, P.; Shen, L.; Sui, C.; He, L.; Guo, H.; Guo, W.; Rodrigues, M.T.F.; Dong, P.; Wang, C.; et al. Quantitative in situ fracture testing of tin oxide nanowires for lithium ion battery applications. *Nano Energy* 2018, 53, 277–285.
4. Schiavi, P.G.; Farina, L.; Zanoni, R.; Altimari, P.; Cojocariu, I.; Rubino, A.; Navarra, M.A.; Panero, S.; Pagnanelli, F. Electrochemical synthesis of nanowire anodes from spent lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 2019, 319, 481–489.
5. Ramgir, N.; Bhusari, R.; Rawat, N.S.; Patil, S.J.; Debnath, A.K.; Gadkari, S.C.; Muthe, K.P. TiO₂/ZnO heterostructure nanowire based NO₂ sensor. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020, 106.
6. Iqbal, P.; Preece, J.A.; Mendes, P.M. Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches. In *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
7. ofiah, A.G.N.; Samykano, M.; Kadrigama, K.; Mohan, R. V.; Lah, N.A.C. Metallic nanowires: Mechanical properties – Theory and experiment. *Appl. Mater. Today* 2018, 11, 320–337.
8. McIntyre, P.C.; Fontcuberta i Morral, A. Semiconductor Nanowires: To Grow or Not to Grow? *Mater. Today Nano* 2019, 100058, doi:10.1016/j.mtnano.2019.100058.
9. Domínguez-Adame, F.; Martín-González, M.; Sánchez, D.; Cantarero, A. Nanowires: A route to efficient thermoelectric devices. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 2019, 113, 213–225.
10. Serrà, A.; Vallés, E. Advanced electrochemical synthesis of multicomponent metallic nanorods and nanowires: Fundamentals and applications. *Appl. Mater. Today* 2018, 12, 207–234.
11. Subbiah, T.; Bhat, G.S.; Tock, R.W.; Parameswaran, S.; Ramkumar, S.S. Electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 96, 557–569.
12. Hohman, M.M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M.P. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Phys. Fluids* 2001, 13, 2201–2220.
13. Yarin, A.L.; Koombhongse, S.; Reneker, D.H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 4836–4846.
14. Tański, T.; Matysiak, W.; Jarka, P. Introductory Chapter: Electrospinning-smart Nanofiber Mats. In *Electrospinning Method Used to Create Functional Nanocomposites Films*; InTech, 2018.
15. Matysiak, W.; Tanski, T.; Smok, W. Electrospinning as a versatile method of composite thin films fabrication for selected applications. *Solid State Phenom.* 2019, 293, 35–49.

16. Ravi, M.; Pavani, Y.; Kiran Kumar, K.; Bhavani, S.; Sharma, A.K.; Narasimha Rao, V.V.R. Studies on electrical and dielectric properties of PVP:KBrO₄ complexed polymer electrolyte films. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 130, 442–448.
17. Selvam, S.; Sundrarajan, M. Functionalization of cotton fabric with PVP/ZnO nanoparticles for improved reactive dyeability and antibacterial activity. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 1419–1424.
18. Matysiak, W.; Tański, T.; Jarka, P.; Nowak, M.; Kępińska, M.; Sziperlich, P. Comparison of optical properties of PAN/TiO₂, PAN/Bi₂O₃, and PAN/SbSI nanofibers. *Opt. Mater. (Amst)*. 2018, 83, 145–151.
19. Dhatarwal, P.; Sengwa, R.J. Poly(vinyl pyrrolidone) matrix and SiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ZnO, and TiO₂ nanofillers comprise biodegradable nanocomposites of controllable optical properties for optoelectronic applications. *Optik (Stuttg)*. 2021, 241, 167215.
20. Shah, A.P.; Jain, S.; Mokale, V.J.; Shimpi, N.G. High performance visible light photocatalysis of electrospun PAN/ZnO hybrid nanofibers. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 77, 154–163.
21. Li, N.; Wang, W.; Zhu, L.; Cui, W.; Chen, X.; Zhang, B.; Zhang, Z. A novel electro-cleanable PAN-ZnO nanofiber membrane with superior water flux and electrocatalytic properties for organic pollutant degradation. *Chem. Eng. J.* 2020, 127857.
22. Zheng, Q.; Lee, J.H.; Kim, S.J.; Lee, H.S.; Lee, W. Excellent isoprene-sensing performance of In₂O₃ nanoparticles for breath analyzer applications. *Sensors Actuators, B Chem.* 2021, 327, 128892.
23. Zhang, S.; Song, P.; Yang, Z.; Wang, Q. Facile hydrothermal synthesis of mesoporous In₂O₃ nanoparticles with superior formaldehyde-sensing properties. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 2018, 97, 38–44.
24. Wang, J.; Zheng, Z.; An, D.; Tong, X.; Zhou, Q. Highly selective n-butanol gas sensor based on porous In₂O₃ nanoparticles prepared by solvothermal treatment. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018, 83, 139–143.
25. Shao, D.; Qin, L.; Sawyer, S. Near ultraviolet photodetector fabricated from polyvinyl-alcohol coated In₂O₃ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 261, 123–127.
26. Mukongo Mpukuta, O.; Dincer, K.; Okan Erdal, M. Investigation of electrical conductivity of PAN nanofibers containing silica nanoparticles produced by electrospinning method. *Mater. Today Proc.* 2019, 18, 1927–1935.
27. Moradi, G.; Zinadini, S. Polycitrate-para-aminobenzoate alumoxane nanoparticles as a novel nanofiller for enhancement performance of electrospun PAN membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 213, 224–234
28. Sreekanth, K.; Siddaiah, T.; Gopal, N.O.; Jyothi, N.K.; Kumar, K.V.; Ramu, C. Thermal, Structural, Optical and Electrical Conductivity studies of pure and Mn²⁺-doped PVP films. *South African J. Chem. Eng.* 2021, 36, 8–16.
29. Luque, P.A.; Garrafa-Gálvez, H.E.; Nava, O.; Olivas, A.; Martínez-Rosas, M.E.; Vilchis-Nestor, A.R.; Villegas-Fuentes, A.; Chinchillas-Chinchillas, M.J. Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using Citrus×paradisi synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles. *Ceram. Int.* 2021.

Analiza morfologii i własności optycznych kompozytowych nanowłókien PVP/In₂O₃

Słowa kluczowe: elektroprzędzenie, nanowłókna, nanocząstki, tlenek indu.

Streszczenie: Celem pracy było wykorzystanie nowoczesnej techniki elektroprzędzenia do wytworzenia nanowłóknistych materiałów kompozytowych PVP/In₂O₃ oraz dokonanie analizy ich morfologii oraz własności optycznych. Otrzymane nanowłókna poddano analizie morfologii i składu chemicznego za pomocą odpowiednio skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz spektroskopu dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Dodatkowo, do badania struktury chemicznej nanomateriałów wykorzystano fourierowską spektroskopię w podczerwieni. Analizy własności optycznych dokonano na podstawie widm UV-Vis.

Study of the morphology and optical properties of composite PVP/In₂O₃ nanofibers

Keywords: electrospinning, nanofibers, nanoparticles, indium oxide.

Abstract: The aim of the work was to use the modern electrospinning technique to produce PVP/In₂O₃ composite nanofibers and to analyse their morphology and optical properties. The obtained nanofibers were analysed for morphology and chemical composition using a scanning electron microscope (SEM) and an X-ray energy dispersion spectroscope (EDS), respectively. Additionally, Fourier infrared spectroscopy was used to study the chemical structure of nanomaterials. Optical properties were analysed on the basis of UV-Vis spectra.

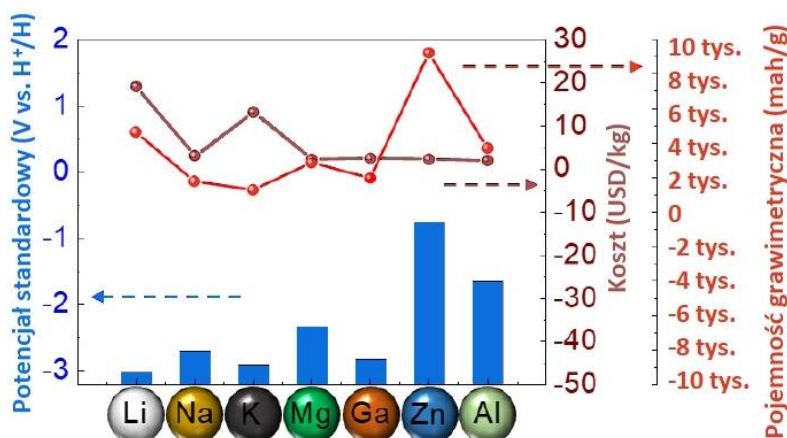
Justyna Więclawik¹

Baterie glinowo-jonowe jako potencjalni następcy baterii litowo-jonowych.

1. Wprowadzenie

Wraz z rosnącymi obawami środowiskowymi dotyczącymi wykorzystania ograniczonych zasobów paliw kopalnych, pilną kwestią stało się wdrażanie przyjaznych dla środowiska i odnawialnych źródeł energii [1]. Czyste źródła energii, takie jak energia wiatrowa i słoneczna, pojawiły się jako potencjalne rozwiązania obecnego kryzysu energetycznego powstałego w wyniku pozyskiwania energii głównie z paliw kopalnych. Odnawialne źródła energii mogą pomóc osiągnąć wymagany poziom zrównoważenia, pozostając jednocześnie przyjaznymi dla środowiska [2]. Jednak sporadyczny i przerywany charakter tych odnawialnych źródeł energii pozostaje przeszkodą, którą należy pokonać, aby zastosować te czyste zasoby energii na dużą skalę [3]. Za jedną z potencjalnych strategii rozwiązania tego problemu przyjmuje się wykorzystanie baterii do przechowywania energii, co zapewniłoby niezawodny i ciągły dostęp do zasilania nawet przy braku źródła energii, będącego wówczas w fazie regeneracji. Korzystanie z baterii w tym kontekście zapewniło naukowcom istotną motywację do opracowania nowych, wysokowydajnych systemów bateryjnych [4÷8]. Podczas gdy baterie litowo-jonowe (Li-jonowe) odnotowały ogromny rozwój, niedobór zasobów litowo-metalicznych, a także wysoki koszt litu metalicznego, ograniczyły realizację zastosowań baterii litowo-jonowych na dużą skalę w ciągle rozwijającym się społeczeństwie z rosnącym zapotrzebowaniem na energię elektryczną [9]. W wyniku tych ograniczeń alternatywy dla baterii litowo-jonowych, takie jak akumulatory oparte o cynk (Zn), sód (Na), magnez (Mg) i glin (Al), zyskały ostatnio dużą uwagę [9÷22]. Wśród tych kandydatów baterie Na-jonowe mają atrakcyjną przewagę pod względem niskich kosztów, ale brak niezawodnego bezpieczeństwa w odniesieniu do tych układów skłonił naukowców do zbadania innych opcji. Ponadto wiele z alternatywnych systemów metalowo-jonowych cierpi na niedobór kompatybilnych materiałów elektrodowych ze względu na właściwości redoks jonów metali, tworząc kolejne wyzwania, które należy pokonać, aby opracować aplikacje na dużą skalę. Warto zauważyć, że glin jako jeden z najobficiej występujących pierwiastków metalicznych w skorupie ziemskiej, ma potencjalną gęstość ładunku na poziomie trzech elektronów na atom, co daje obiecujące teoretyczne pojemności na poziomie 2978 mAh/g i 8034 mAh/cm³ [23,24].

¹ Justyna.Wieclawik@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska



Rysunek 1. Zestawienie potencjałów standardowych (V vs. H⁺/H), kosztów pozyskiwania i pojemności grawimetrycznej (mAh/g) dla poszczególnych metali [25]

Dodatkowo, koszt jest jednym z krytycznych czynników wpływających na praktyczne wdrożenie takich technologii na skalę światową, istotną zaletą baterii Al-jonowych jest niski koszt metalicznego glinu, który wynika zarówno z dużej liczebności glinu, jak i z dojrzałości technologii wytapiania tego metalu w stosunku do innych metali. Wreszcie, układy Al-jonowe są stosunkowo bezpieczniejsze, niż inne systemy metalowo-jonowe [26]. Glin posiada potencjał standardowy elektrody -1,66 V w stosunku do standardowej elektrody wodorowej (H⁺/H). W oparciu o te korzystne właściwości, ładowalne baterie glinowe (*ang. rechargeable aluminum batteries, RABs*) są uważane za następną generację baterii do systemów konwersji i magazynowania energii. Zestawienie omówionych własności glinu w odniesieniu do innych metali przedstawiono na powyższym Rysunku 1 [25].

2. Rozwój baterii opartych o glin

W ciągu ostatnich 5-10 lat badania nad bateriami glinowo-jonowymi stały się bardziej rozległe. Większość badań koncentruje się na cieczach jonowych (*ang. ionic liquids, ILs*) i materiałach interkalacyjnych (elektrody dodatnie), niektóre tylko dotyczą układów wodnych. W celu wykorzystania wysokich teoretycznych gęstości energii baterii Al-jonowych (13,36 Wh/cm³), należy zastosować metaliczną elektrodę ujemną wykonaną z czystego glinu [27]. W tym celu wymagany jest również stabilny elektrolit pod względem wystarczająco szerokiego okna elektrochemicznego i jego stabilności w trakcie pracy systemu. Wymagającym aspektem jest również zidentyfikowanie elektrody dodatniej, która zapewniłaby wysokie pojemności oraz wysokie napięcia, a tym samym wysoką gęstość energii. Zarówno w przypadku elektrody dodatniej, jak i elektrolitu, kluczową kwestią jest zdolność przewodzenia jonów. Dlatego jednym z głównych zadań na wczesnym etapie badań powinna być najpierw

identyfikacja materiałów o wystarczającej przewodności jonowej, zawierających pierwiastki niekrytyczne. Ośrodek przenoszenia jonów między anodą, a katodą, który stanowi elektrolit odgrywa ważną rolę w ogólnej wydajności elektrochemicznej urządzeń RAB. Dobranie odpowiedniego płynnego elektrolitu jonowego w RAB jest żmudnym procesem. Pożądane są takie właściwości jak szerokie okno potencjału elektrochemicznego, ale zazwyczaj substancje te charakteryzują się wysoką lepkością, która ogranicza szybką migrację jonów w elektrolicie i hamuje wydajność. Ponadto bezpośrednie oddziaływanie między elektrolitem, a elektrodami wymaga kompatybilności materiałów na styku elektrolit/anoda i elektrolit/katoda [28].

2.1. Baterie glinowe oparte o roztwory wodne

Pomimo niskiego kosztu, prostej obsługi i mniejszego wpływu na środowisko, baterie glinowe oparte na systemach wodnych lub protonowych wykazują wady, takie jak tworzenie się pasywnej warstwy tlenkowej, zmniejszającej napięcie i wydajność układu, reakcje uboczne prowadzące do powstania wodoru i korozja materiału. Porównywalnie niski potencjał elektrody standardowej glinu ($-1,66\text{ V}$ vs. H^+/H) powoduje samoistne wytwarzanie wodoru przed tym jak glin mógłby zostać powleczoney w procesie redukcji. Fakt ten ostatecznie utrudnia zastosowanie takich systemów na dużą skalę [29]. Warstwę ochronną można usunąć chemicznie, zmieniając wartość pH elektrolitu z obojętnego przez dodanie silnych środków korozyjnych, takich jak stężone roztwory alkaliczne lub roztwory kwasów. Potencjał elektrody powraca następnie do swojej termodynamicznie dopuszczalnej wartości. Prowadzi to natomiast do przyspieszonego tempa marnotrawnej korozji i ogranicza trwałość baterii [30]. W związku z tym należy dodać inhibitory korozji, aby zapobiec utracie elektrolitu [31]. Wtórna bateria glinowo-jonowa oparta na czystym metalicznym glinie jako elektrodzie ujemnej i wodnym elektrolicie jest niewykonalna [31], ponieważ osadzanie glinu zachodzi tylko przy potencjałach daleko poza obszarem stabilności wody. W takim procesie elektrolit uległby rozkładowi, a transport jonów zostałby zakłócony. Ze względu na nieodłączne wytwarzanie wodoru przez elektrodę glinową w elektrolitach wodnych, potrzebna byłaby inna konstrukcja baterii, w której nie stosowałoby się metalicznego glinu [32].

2.2. Baterie glinowo-powietrzne

Bateria glinowo-powietrzna składa się z elektrody ujemnej Al-metalicznej, elektrody dodatniej umożliwiającej transport i redukcję tlenu oraz odpowiedniego elektrolitu, zazwyczaj roztworów alkalicznych składających się z wodorotlenku sodu (NaOH), wodorotlenku potasu (KOH) lub chlorku sodu (NaCl) [31]. Odnotowano również warianty ładowalne wykorzystujące elektrolity niewodne, takie jak ciecze jonowe [31]. Do tej pory akumulatory te borykają się z szeregiem problemów, takich jak korozja glinu, wysoka szybkość samorozładowania, brak możliwości ponownego naładowania i krótki okres trwałości. Natomiast w 2016 roku doniesiono, że bateria glinowo-powietrzna utworzona w kształcie włókna

stałego z elektrodą składającą się z ułożonych krzyżowo, wyrównanych arkuszy nanorurek węglowych i nanocząstek srebra osiągnęła energię 1168 Wh/kg [33].

2.3. Wtórne baterie glinowe

Wtórne baterie glinowe są zwykle zbudowane z elektrody ujemnej z metalicznego glinu i niewodnego ciekłego elektrolitu jonowego na bazie chlorku glinu(III). Elektrolity te cieszą się coraz większym zainteresowaniem od kiedy zastosowano $AlCl_3$ i chlorek imidazoliowy, ma to związek z ich niską prężnością par i stosunkowo szerokim oknem elektrochemicznym, umożliwiającym wysoce odwracalną i wydajną zdolność powlekania oraz regeneracji glinu. W kolejnych badaniach zastosowano ten sam elektrolit dla wtórnych baterii glinowych ze względu na duży sukces w bateriach litowo-jonowych [29]. W celu dalszego rozwoju baterii Al-jonowych i wykorzystania pełnego potencjału glinu, konieczne jest opracowanie elektrolitów opartych na aprotonach rozpuszczalnikach odpornych na redukcję przez glin, umożliwiającymi zarówno osadzanie, jak i rozpuszczanie tego metalu [30]. Pozostałe dwa rygorystyczne wymagania dotyczące elektrolitu to niekorozyjność i wysoka odporność na utlenianie. Podczas gdy ciekłe elektrolity stwarzają problemy korozyjne opisane powyżej, elektrolity stałe mogą rozwiązać te trudności.

3. Materiały katodowe do baterii glinowych

Klasyfikacja materiałów katodowych odgrywa kluczową rolę w badaniu wysokowydajnych RAB, ponieważ mogą one bezpośrednio wykorzystywać metaliczną folię Al jako anodę. Szczególnie istotne jest, aby pozostać na bieżąco z dynamicznie rozwijającymi się badaniami i opisywanymi w literaturze naukowej doniesieniami na temat materiałów katodowych do zastosowania w układach typu RAB, tak by dalej opracowywać nowe i wysokowydajne urządzenia do magazynowania energii elektrycznej. Ostatnimi czasy zbadano wiele nowych materiałów elektrodowych, znalazły się wśród nich takie materiały jak analogi błękitu pruskiego [24], polimery [34], fluorowany grafit naturalny [35], TiO_2 [36,37] oraz V_2O_5 [38], VO_2 [39], materiały grafitowo-piankowe, węglowe i siarczkowe [40,41].

3.1. Materiały katodowe do Al-jonowych baterii z elektrolitami niewodnymi

Obecnie stosowane materiały katodowe dla niewodnych baterii glinowo-jonowych są klasyfikowane na podstawie dwóch różnych koncepcji:

- na podstawie materiału (np. grafit, metale przejściowe, siarka i polimery)
- w oparciu o strukturę (np. warstwa, nanodrut i nanocząstka).

Na podstawie tego podziału rozróżnia się omawiane materiały i porównuje między sobą ich właściwości. Materiał katody jest krytycznym parametrem w konstrukcji elektrody dla RAB. Według kilku badań, jony Al interkalują lub deinterkalują z materiałów elektrodowych jako jony złożone lub mogą ulegać

reakcji redoks z materiałami aktywnymi elektrody dodatniej [42]. Powoduje to trudności, ponieważ istnieje ograniczona liczba materiałów, które odwracalnie interkalują i usuwają interkalację trójwartościowych jonów Al^{3+} , ze względu na ich mały promień jonowy wynoszący 0,39 Å w porównaniu z promieniem jonu litu 0,76 Å, co skutkuje niezwykle wysoką gęstością ładunku kationów glinu [43] i ogranicza stabilność cykliczności ogniwa.

Część badaczy postuluje, że materiały na bazie węgla stanowią odpowiednie materiały katodowe do baterii glinowych, takie systemy mogą się wówczas składać z aluminiowej folii jako anody i ciekłego elektrolitu na bazie cieczy jonowej zawierającej chlorki. Materiały węglowe katody są interkalowane/deinterkalowane przez jony AlCl_4^- podczas cykli ładowania/rozładowania, wykazując dobrą wydajność cyklu i szybkość. Obecnie kierunek badań koncentruje się również na materiałach na bazie grafitu (mającego strukturę warstwową i porowatą) oraz na materiałach na bazie grafenu (cechującego się dużą powierzchnią właściwą i dobrymi możliwościami transportu elektronów), które promują interkalowanie oraz deinterkalowanie AlCl_4^- [44]. Przykładem może być system, w którym przygotowany materiał katodowy na bazie grafitu, w postaci cienkiej warstwy o grubości 40-60 μm charakteryzuje się zwiększoną pojemnością do ok. 110 mAh/g i wysoką stabilnością w ponad 6000 cykli ładowania/rozładowania bez zaniku pojemności [45].

Według niektórych naukowców, aby uzyskać wysoką gęstość energii w bateriach Al-jonowych katoda musi być zdolna do uwolnienia i przyjęcia jonów Al^{3+} podczas cykli ładowania/rozładowania [35,46]. Materiały katodowe, takie jak nanodruły z tlenku wanadu(V) V_2O_5 , wykazały obiecujące wyniki w układach glinowo-jonowych z jonowym ciekłym elektrolitem przewodzącym jony glinu, uzyskując wyniki pojemności na poziomie 273 mAh/g pozostałej po 20 cyklach ładowania i rozładowywania przy gęstości prądu 125 mA/g [38,40]. Istnieją również badania dotyczące fluorków grafitu jako materiałów katodowych w bateriach Al. Podczas badań cyklu życia tych akumulatorów zaobserwowano pojemność rozładowania 225 mAh/g oraz bardzo stabilne zachowanie elektrochemiczne [35].

Siarka elementarna jest również uważana za potencjalnego kandydata na materiały katodowe do RAB ze względu na niski koszt i bogatą zawartość wolnych elektronów. Jednak zastosowanie siarki elementarnej jako materiału katodowego jest rzadkie. Systemy Al-S mogą stwarzać problem analogiczny do tego, jaki występuje w bateriach litowo-jonowych, dotyczący notorycznego rozpuszczania się związków wielosiarczkowych, co skutkuje utratą aktywności elektrochemicznej [47,48].

Polimery są znane jako izolatory, jednak niektóre z nich to polimery przewodzące wykazujące potencjalne zastosowanie w elektrochemii. Polipirol jako katoda RAB wykazał pojemność 70 mAh/g przy 200 mA/g, wartość tę zwiększono poprzez dodatkową modyfikację materiału do poli(nitropireno-ko-pirenu) otrzymując pojemność układu na poziomie 100 mAh/g przy

obciążeniu 200 mA/g. Poprawiona pojemność może wynikać z bogatej w elektrony grupy nitrowej, która ułatwia reakcję elektrochemiczną [49].

3.2. Materiały katodowe do Al-jonowych baterii z elektrolitami wodnymi

W przypadku materiałów katodowych stosowanych w wodnych RAB, na podstawie doniesień literaturowych przeprowadza się głównie badania przesiewowe na elektrodach tlenkowych i węglowych. Do tej pory włożono duży wysiłek w badania nad tlenkami metali jako materiałami katodowymi do baterii glinowych. Wyzwaniem, które należy przezwyciężyć w wodnych RAB jest niedostępność metalicznego glinu jako anody, co powoduje konieczność zastosowania innych materiałów anodowych. Wykazano, że tlenek tytanu(IV) TiO_2 jest materiałem anodowym dla wodnych RAB o ograniczonej sprawności elektrochemicznej [50,51]. Materiał ten ma początkową pojemność wynoszącą 256 mAh/g przy gęstości prądu 4 A/g [52]. Podczas innych badań naukowcy wykazali skuteczne podejście do poprawy przewodnictwa poprzez dodatek grafenu [53]. W szczególności obiecujące wyniki otrzymano stosując tlenek manganu, uzyskano niezwykle wysoką pojemność 467 mAh/g przy gęstości prądu 30 mA/g i gęstości energii potencjalnej 481 Wh/kg [54]. Te nowe odkrycia mogą stymulować dalsze prace badawcze nad bateriami glinowymi pracującymi z elektrolitami na bazie wodnych roztworów.

4. Materiały anodowe do baterii glinowych

Aby wykorzystać pełny potencjał baterii Al-jonowych, elektroda ujemna powinna składać się z czystego glinu. Tworząca się na jego powierzchni ochronna warstwa tlenku tego metalu ma negatywny wpływ na wydajność baterii [55]. Wynika to z faktu, że odwracalny potencjał elektrody nie zostałby uzyskany i wystąpiłoby opóźnienie w aktywacji elektrody [56]. Zwiększenie potencjału elektrody prowadzi do przyspieszonej korozji w ciekłym elektrolicie (występuje niepożądana reakcja korozji prowadząca do roztworzenia elektrody i wydzielania wodoru), wskutek czego następuje skrócenie trwałości systemu. Dzieje się tak w przypadku baterii Al z płynnym elektrolitem. W celu ograniczenia korozji elektrod glinowych, praktykowano osadzanie innych warstw tlenkowych na powierzchni anody i wykorzystanie dodatków do ciekłych elektrolitów [57]. Niektóre badania wykazały zalety warstw tlenkowych, w postaci ograniczenia silnej korozji powierzchniowej i wzrostu krystalicznych dendrytów glinu, co skutkuje poprawą stabilności cyklicznej baterii glinowych [58].

5. Materiały kolektora prądu w bateriach glinowych

Podobnie jak jest w przypadku doboru materiałów elektrodowych, ogromny wpływ na osiągnięte rezultaty elektrochemiczne układów glinowo-jonowych może mieć wybór kolektora prądu. Kolektor prądu warunkuje intensywność niepożądanych reakcji ubocznych, takich jak korozja, wydzielanie wodoru przy

potencjałach ujemnych i wydzielanie tlenu przy potencjałach dodatnich [36]. Dlatego bardzo ważne jest, aby zidentyfikować odpowiednie kolektory prądu dla baterii Al-jonowych pracujących na wodnych elektrolitach. Podobne problemy związane z reakcjami ubocznymi i z generowaniem H_2 oraz O_2 występują również w bateriach opartych o lit lub sól [59÷61]. Stosując tlenek tytanu(VI) jako modelowy materiał elektrodowy wykazano, że rodzaj kolektora prądu może przekształcić nieaktywny materiał elektrodowy w aktywny. Badania dowiodły, że TiO_2 może dawać początkową zdolność magazynowania jonów Al^{3+} na poziomie 256 mAh/g przy gęstości prądu 4 A/g i zastosowaniu grafitowego kolektora prądu, podczas gdy z tytanowym kolektorem prądu wartości zdolności magazynowania energii oscylują na poziomie tylko 82 mAh/g przy użyciu podobnej gęstości prądu. Co ciekawe, nie można było uzyskać żadnych charakterystyk ładowania/rozładowania dla kolektorów prądu wytworzonych ze stali nierdzewnej lub niklu przy żadnej gęstości prądu. Należy natomiast zauważyć, że grafit służył jako najlepszy kolektor prądu spośród sprawdzanych, minimalizując wszelkie możliwe reakcje uboczne. W trakcie eksperymentów dowiedziono, że cząsteczki TiO_2 mogłyby zapewnić stabilną pojemność magazynowania jonów Al^{3+} na poziomie 140 mAh/g z grafitowym kolektorem prądu. Podczas gdy w przypadku tytanowego kolektora prądu można było zaobserwować pewien stopień aktywności elektrochemicznej. Stąd właściwy dobór kolektora prądu musi być istotnym kryterium przy ocenie materiałów elektrodowych do wodnych baterii glinowo-jonowych [62].

Kolektory prądu w systemach glinowo-jonowych stosujących niewodne elektrolity są często oparte o materiały kompozytowe, stworzone np. na podstawie włókien węglowych, które wykazują wysoką wytrzymałość mechaniczną, niską wagę i zapewniają wydajną pracę ogniwa. Zgodnie z pomiarami elektrochemicznymi dla takich układów jest możliwa do uzyskania wysoka odwracalna pojemność wynosząca 95 mAh/g. Implikacja wyników sugeruje, że węglowe kolektory w połączeniu z całkowicie węglowymi elektrodami dodatnimi są w stanie zapewnić więcej korzyści w magazynowaniu energii w porównaniu z tradycyjnymi metalowymi kolektorami prądu takimi jak te z molibdenu, niklu, wanadu czy tantalu [63÷65]. Zastosowanie kolektora prądu opartego na węglu, ale w postaci warstw dyfuzyjnych gazu (GDL), również okazało się być efektywną opcją dla RAB. Z perspektywy elektrochemicznej GDL nie koroduje i nie katalizuje rozkładu elektrolitu. Co więcej, osiągi systemów glinowo-jonowych wykorzystujących GDL jako kolektory prądu są porównywalne z tymi, które wykorzystują droższe współczesne materiały takie jak tantal lub wanad, a ich zastosowanie przyczynia się do obniżenia kosztów produkcji baterii. Wykorzystując GDL jako kolektor prądu, wykazano, że bateria zapewnia stałą pojemność ładowania 60 mAh/g przez co najmniej 1400 cykli przy zastosowanej gęstości prądu 500 mA/g. Praca ta, jak i wiele innych wyraźnie pokazuje konieczność użycia relatywnie tanich i przede wszystkim odpornych na korozję materiałów jako kolektora prądu do komercjalizacji RAB, przy czym materiały

na bazie węgla wydają się być obiecującymi kandydatami do pełnienia tej roli [66,67].

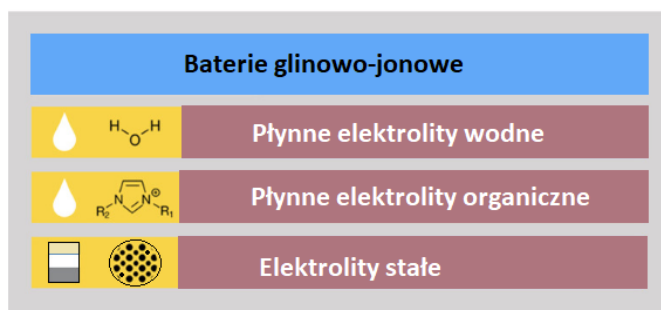
6. Rodzaje elektrolitów do baterii glinowych

Należy zauważyć, że wydajność systemu glinowo-jonowego nie zależy tylko od znalezienia odpowiednich katod i anod z interkalacją jonów Al^{3+} oraz kolektora ładunków, ale zastosowany elektrolit odgrywa równie istotną rolę. Elektrolit umożliwia przepływ ładunków pomiędzy elektrodami w trakcie ładowania i rozładowywania baterii, a co za tym idzie warunkuje efektywną pracę ogniwa. Omawiany podział elektrolitów przedstawiono na poniższej grafice (Rysunek 2.).

Rysunek 2. Rodzaje elektrolitów do baterii glinowo-jonowych [27]

6.1. Elektrolity oparte o ciecze jonowe

Płynne elektrolity jonowe tworzone w oparciu o ciecze jonowe umożliwiają odwracalne roztwarzanie i osadzanie glinu, co pozwala na bezpośrednie



wykorzystanie metalicznej folii Al jako anody i eliminuje przeszkody związane z materiałem anodowym. Systemy takie wykazują, podobnie jak w przypadku innych organicznych elektrolitów, wysoką wrażliwość na wodę, wysoką lepkość i korozyjność, skutkującą ograniczonym środowiskiem syntezy i pracy takich układów. Wpływa to również na szybkości ładowania/rozładowania, co jest przeszkodą, którą badacze ciągle próbują przezwyciężyć. W wyniku badań opracowano niekorozyjny i stabilny w wodzie elektrolit przez zmieszanie 1-butylo-3-metyloimidazolu z trifluorometylosulfonianem glinu $[\text{BMIM}]\text{OTf}/\text{Al}(\text{OTf})_3$, tworząc stabilną międzyfazową granicę Al/elektrolit [68]. Ponadto w innych badaniach opisano elektrolit z ulepszonym oknem elektrochemicznym (3,6 V), stworzony na podstawie bis(trifluorosulfonylo)imidku glinu $\text{Al}(\text{TFSI})_3$ [69]. Oprócz poszukiwań nowych typów ciekłych elektrolitów jonowych prowadzona jest również modyfikacja obecnie najczęściej stosowanego elektrolitu na bazie 1-butylo-3-metyloimidazolu i chlorku glinu $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ [70]. W związku z tym nie ustają badania nad wpływem rodzaju jonów w elektrolicie na właściwości elektrochemiczne wykazując, że wyższa lepkość użytego kationu powoduje większy nadpotencjał,

niż ten który wykazuje konwencjonalna ciecz jonowa oparta o 1-etylo-3-metyloimidazol i chlorek glinu [EMIM]/AlCl₃ [71].

6.2. Wodne elektrolity

Elektrolity wodne o stosunkowo wąskim oknie potencjałów (zwykle poniżej 1,5 V) limitują gęstość energii urządzeń na nich pracujących. Kluczową kwestią jest nieodwracalne powlekanie i rozpuszczanie glinu, co skutkuje zastosowaniem innych podstawionych anod, takich jak wspomniany wcześniej TiO₂. Ponadto jak już opisywano, elektrolity mają duży wpływ na wprowadzanie i usuwanie jonów Al³⁺ z materiałów elektrodowych. Udowodniono, że wodny elektrolit zawierający chlorek glinu AlCl₃ ma przewagę nad wodnymi elektrolitami opartymi o sole siarczanowe(VI) Al₂(SO₄)₃ i azotowe(V) Al(NO₃)₃ pod względem retencji pojemności oraz żywotności układów [72]. Przy dobieraniu wodnych elektrolitów należy zwrócić uwagę na takie czynniki jak pH elektrolitów, ponieważ jony H⁺ obecne w roztworze hydroksylują na materiale anodowym (TiO₂), tym samym opóźniając dyfuzję jonów Al³⁺ [73].

6.3. Elektrolity stałe

Elektrolity stałe są intensywnie badane w konwencjonalnych bateriach litowo-jonowych ze względu na ich bezpieczeństwo wynikające z ograniczenia niebezpieczeństwa powodowanego przez wrażliwy na wilgoć metaliczny Li i palny elektrolit w tradycyjnych systemach. W tym przypadku, chociaż nie ma problemu z palnością glinowo-jonowych baterii na bazie ciekłego elektrolitu, jego wysoka płynność utrudnia wytwarzanie urządzeń wielostrukturalnych, takich jak elastyczne i składane baterie. W związku z tym poprawa zdolności dostosowania strukturalnego komponentów RAB jest potrzebna, aby zaspokoić zapotrzebowanie na giętkie i miękkie urządzenia elektroniczne. Elektrolit stały lub półstały jest bardzo obiecujący rozwiązaniem dla przenośnych urządzeń wymagających źródła energii. Jedną z przeszkód jest jednak duża gęstość ładunku trójwartościowego Al³⁺ lub duży rozmiar jonów AlCl₄⁻, co powoduje spowolnioną dynamikę przenoszenia nośnika ładunku w stałych elektrolitach. W związku z tym zastosowanie czystego elektrolitu w stanie stałym stanowi wyzwanie. Opisywane do tej pory elektrolity stałe można podzielić na elektrolity płytkowe i polimerowe. Podczas tworzenia elektrolitów na bazie polimerów powszechną praktyką jest dodatek źródła jonów Al³⁺, takiego jak Al(NO₃)₃ i AlCl₃, przed procesem polimeryzacji lub zestalania [74,75]. Elastyczne elektrolity na bazie stałego materiału żelowo-polimerowego są tworzone na drodze wstępnego kompleksowania akryloamidu i AlCl₃ w rozpuszczalniku takim jak dichlorometan, a następnie wprowadza się do nich ciecz jonową [EMIM]/AlCl₃. Roztwór z uwięzionym chlorkiem glinu zestala się dzięki inicjatorowi, tworząc stały elektrolit. W rezultacie takie układy wykazały stabilną granicę międzyfazową Al/elektrolit i właściwości elektrochemiczne na poziomie 120 mAh/g przy gęstości prądu 60 mA/g [76].

7. Podsumowanie

Baterie na bazie glinu są uważane za atrakcyjne alternatywy dla konwencjonalnych systemów litowo-jonowych, ze względu na dużą dostępność surowca, niski koszt i wysoką wolumetryczną gęstość energii glinu, który faktycznie jest metalem występującym w największej ilości na ziemi. Dodatkowo glin jest lżejszy i ponad sześciokrotnie gęstszy od litu, zapewnia teoretyczną pojemność objętościową wynoszącą ok. 8040 mAh/cm³. Do tej pory przeprowadzono wiele prac badawczych, natomiast nadal potrzebne są dalsze badania w celu przezwyciężenia ograniczeń systemu i osiągnięcia kolejnych postępów umożliwiających aplikacyjność tych układów. System wciąż nie jest wystarczająco dopracowany. Do tej pory przetestowano jedynie ograniczoną liczbę możliwych materiałów elektrodowych i elektrolitów. Aby iść naprzód, należy się zająć kilkoma krytycznymi parametrami, takimi jak dobranie odpowiednich elektrolitów, umożliwiających szybkie i wydajne usuwanie/osadzanie glinu, charakteryzujących się dobrym bezpieczeństwem, nietoksycznością i ograniczoną reaktywnością z materiałami konwencjonalnie stosowanymi do produkcji ogniw. To oczywiście nie jest łatwe zadanie. Opracowanie odpowiednich i łatwych w obsłudze elektrolitów może umożliwić osiągnięcie taniego, bezpiecznego, wysokowydajnego układu o dużej pojemności, zadowalającej wydajności i długoterminowej stabilności systemu glinowego. Ponadto dopasowanie odpowiednich elektrolitów może przyspieszyć opracowywanie nowych materiałów elektrodowych, co jest obecnie ograniczone przez niestabilność elektrodowych kolektorów prądu i spoiw. Uzyskanie sprawnych układów o wymienionych powyżej własnościach jest niezwykle ważne dla systemów magazynowania energii o wysokiej gęstości, takich jak te potrzebne np. w pojazdach elektrycznych, aby sprostać wymaganiom nowoczesnego społeczeństwa w zakresie efektywnego rozwoju technologii elektronicznej.

Literatura

1. Mellino S., Petrillo A., Cigolotti V., Autorino C., Jannelli E., Ulgiati S.: A Life Cycle Assessment of lithium battery and hydrogen-FC powered electric bicycles: Searching for cleaner solutions to urban mobility, *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42, 1830-40
2. Thackeray M.M., Wolverton C., Isaacs E.D.: Electrical energy storage for transportation-approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, *Energy Environ Sci*, 2012, 5, 7854-63
3. Pasta M., Wessells C.D., Liu N., Nelson J., McDowell M.T., Huggins R.A., Toney M.F., Cui Y.: Full open-framework batteries for stationary energy storage, *Nat Commun*, 2014, 5, 3007
4. Tarascon J.M., Armand M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 2001, 414, 359-67
5. Armand M., Tarascon J.M.: Building better batteries, *Nature*, 2008, 451, 652-7
6. Hu Y., Zhang T., Cheng F., Zhao Q., Han X., Chen J.: Recycling Application of Li-MnO₂ Batteries as Rechargeable Lithium-Air Batteries, *Angew Chemie Int Ed*, 2015, 54, 4338-43

7. Larcher D., Tarascon J.M.: Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat Chem* 2014 71, 2014, 7, 19-29
8. Pasta M., Wessells C.D., Liu N., Nelson J., McDowell M.T., Huggins R.A.: Full open-framework batteries for stationary energy storage, *Nat Commun* 2014 51, 2014, 5, 1-9
9. Dunn B., Kamath H., Tarascon J.M.: Electrical energy storage for the grid: A battery of choices, *Science*, 2011, 334, 928-35
10. Xu C., Li B., Du H., Kang F.: Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery, *Angew Chemie*, 2012, 124, 957-9
11. Xia C., Guo J., Lei Y., Liang H., Zhao C., Alshareef H.N.: Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Porous Framework Zinc Pyrovanadate Intercalation Cathode, *Adv Mater*, 2018, 30, 1705580
12. Wang F., Fan X., Gao T., Sun W., Ma Z., Yang C.: High-Voltage Aqueous Magnesium Ion Batteries, *ACS Cent Sci*, 2017, 3, 1121-8
13. Lei X., Zheng Y., Zhang F., Wang Y., Tang Y.: Highly stable magnesium-ion-based dual-ion batteries based on insoluble small-molecule organic anode material, *Energy Storage Mater*, 2020, 30, 34-41
14. Wang S., Jiao S., Wang J., Chen H. Sen, Tian D., Lei H.: High-Performance Aluminum-Ion Battery with CuS@C Microsphere Composite Cathode, *ACS Nano*, 2017, 11, 469-77
15. Wei J., Chen W., Chen D., Yang K.: An amorphous carbon-graphite composite cathode for long cycle life rechargeable aluminum ion batteries, *J Mater Sci Technol*, 2018, 34, 983-9
16. Zhang T., Tang Y., Guo S., Cao X., Pan A., Fang G.: Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: a comprehensive review, *Energy Environ Sci*, 2020, 13, 4625-65
17. Tang B., Shan L., Liang S., Zhou J.: Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries, *Energy Environ Sci*, 2019, 12, 3288-304
18. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S.: Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem Rev*, 2014, 114, 11636-82
19. Jang-Yeon Hwang, Seung-Taek Myung, Yang-Kook Sun: Sodium-ion batteries: present and future, *Chem Soc Rev*, 2017, 46, 3529-614
20. Delmas C.: Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research, *Adv Energy Mater*, 2018, 8, 1703137
21. Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S.: Sodium-Ion Batteries, *Adv Funct Mater*, 2013, 23, 947-58
22. Xu J., Wang M., Wickramaratne N.P., Jaroniec M., Dou S., Dai L.: High-Performance Sodium Ion Batteries Based on a 3D Anode from Nitrogen-Doped Graphene Foams, *Adv Mater*, 2015, 27, 2042-8
23. Massé R.C., Uchaker E., Cao G.: Beyond Li-ion: electrode materials for sodium- and magnesium-ion batteries, *Sci China Mater* 2015 589, 2015, 58, 715-66
24. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S.: A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost, *Chem Commun*, 2015, 51, 11892-5
25. Zhang K., Kirlikovali K.O., Suh J.M., Choi J.-W., Jang H.W., Varma R.S.: Recent Advances in Rechargeable Aluminum-Ion Batteries and Considerations for Their Future Progress, *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3, 6019-35
26. Levy N.R., Ein-Eli Y.: Aluminum-ion battery technology: a rising star or a devastating fall, *J Solid State Electrochem*, 2020, 24, 2067-71

27. Leisegang T., Meutzner F., Zschornak M., Münchgesang W., Schmid R., Nestler T.: The Aluminum-Ion Battery: A Sustainable and Seminal Concept, *Front Chem*, 2019, 0, 268
28. Kravchyk K. V., Kovalenko M. V.: Aluminum electrolytes for Al dual-ion batteries, *Commun Chem* 2020 31, 2020, 3, 1-9
29. Zhang Y., Liu S., Ji Y., Ma J., Yu H.: Emerging Nonaqueous Aluminum-Ion Batteries: Challenges, Status, and Perspectives, *Adv Mater*, 2018, 30
30. Muldoon J., Bucur C.B., Gregory T.: Quest for Nonaqueous Multivalent Secondary Batteries: Magnesium and Beyond, *Chem Rev*, 2014, 114, 11683-720
31. Liu Y., Sun Q., Li W., Adair K.R., Li J., Sun X.: A comprehensive review on recent progress in aluminum–air batteries, *Green Energy Environ*, 2017, 2, 246-77
32. Holland A., Mckerracher R.D., Cruden A., Wills R.G.A.: An aluminium battery operating with an aqueous electrolyte, *J Appl Electrochem*, 2018, 48, 243-50
33. Xu Y., Zhao Y., Ren J., Zhang Y., Peng H.: An All-Solid-State Fiber-Shaped Aluminum-Air Battery with Flexibility, Stretchability, and High Electrochemical Performance, *Angew Chemie*, 2016, 128, 8111-4
34. Hudak N.S.: Chloroaluminate-doped conducting polymers as positive electrodes in rechargeable aluminum batteries, *J Phys Chem C*, 2014, 118, 5203-15
35. Rani J.V., Kanakaiah V., Dadmal T., Rao M.S., Bhavanarushi S.: Fluorinated Natural Graphite Cathode for Rechargeable Ionic Liquid Based Aluminum–Ion Battery, *J Electrochem Soc*, 2013, 160, A1781-4
36. Liu S., Hu J.J., Yan N.F., Pan G.L., Li G.R., Gao X.P.: Aluminum storage behavior of anatase TiO₂ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries, *Energy Environ Sci*, 2012, 5, 9743-6
37. Bazli L., Siavashi M., Shiravi A.: A review of carbon nanotube/TiO₂ composite prepared via sol-gel method, *J Compos Compd*, 2019, 1, 1-9
38. Jayaprakash N., Das K.S., Archer A.: The rechargeable aluminum-ion battery, *Chem Commun*, 2011, 47, 12610-2
39. Liu S., Pan G.L., Li G.R., Gao X.P.: Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries, *J Mater Chem A*, 2014, 3, 959-62
40. Reed L.D., Menke E.: The Roles of V₂O₅ and Stainless Steel in Rechargeable Al-Ion Batteries, *J Electrochem Soc*, 2013, 160, 915-7
41. Wang W., Jiang B., Xiong W., Sun H., Lin Z., Hu L.: A new cathode material for super-valent battery based on aluminium ion intercalation and deintercalation, *Sci Reports* 2013 31, 2013, 3, 1-6
42. Wang S., Yu Z., Tu J., Wang J., Tian D., Liu Y.: A Novel Aluminum-Ion Battery: Al/AlCl₃- [EMIm]Cl/Ni₃S₂@Graphene, *Adv Energy Mater*, 2016, 6, 1600137
43. Kaveevivitchai W., Huq A., Wang S., Park M.J., Manthiram A.: Rechargeable Aluminum-Ion Batteries Based on an Open-Tunnel Framework, *Small*, 2017, 13, 1701296
44. Zhou Q., Zheng Y., Wang D., Lian Y., Ban C., Zhao J.: Cathode materials in non-aqueous aluminum-ion batteries: Progress and challenges, *Ceram Int*, 2020, 46, 26454-65
45. Wang D.Y., Wei C., Lin M.C, Pan C.J, Chou H.L., Chen H.A., Gong M., Wu Y., et al.: Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode, *Nat Commun*, 2017, 8
46. Ryu H.S., Ahn H.J., Kim K.W., Ahn J.H., Lee J.Y.: Discharge process of Li/PVdF/S cells at room temperature, *J Power Sources*, 2006, 153, 360-4

47. Zhang K., Lee T.H., Bubach B., Jang H.W., Ostadhassan M., Choi J.W.: Graphite carbon-encapsulated metal nanoparticles derived from Prussian blue analogs growing on natural loofa as cathode materials for rechargeable aluminum-ion batteries, *Sci Rep*, 2019, 9
48. Zhang K., Lee T.H., Cha J.H., Jang H.W., Shokouhimehr M., Choi J.-W.: S@GO as a High-Performance Cathode Material for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries, *EML*, 2019, 15, 720-6
49. Walter M., Kravchyk K. V., Böfer C., Widmer R., Kovalenko M. V.: Polypyrenes as High-Performance Cathode Materials for Aluminum Batteries, *Adv Mater*, 2018, 30
50. Liu J.: Addressing the grand challenges in energy storage, *Adv Funct Mater*, 2013, 23, 924-8
51. Holland A.W., McKerracher R., Cruden A., Wills R.G.A.: TiO₂ nanopowder as a high rate, long cycle life electrode in aqueous aluminium electrolyte, *Mater Today Energy*, 2018, 10, 208-13
52. Lahan H., Das S.K.: Active role of inactive current collector in aqueous aluminum-ion battery, *Ionics (Kiel)*, 2018, 24, 2175–80
53. Lahan H., Das S.K.: Graphene and diglyme assisted improved Al³⁺ ion storage in MoO₃ nanorod: steps for high-performance aqueous aluminum-ion battery, *Ionics (Kiel)*, 2019, 25, 3493-8
54. Wu C., Gu S., Zhang Q., Bai Y., Li M., Yuan Y., et al.: Electrochemically activated spinel manganese oxide for rechargeable aqueous aluminum battery, *Nat Commun*, 2019, 10
55. Zhong J., Yang Z., Yu Y., Liu Y., Li J., Kang F.: Surface substitution of polyanion to improve structure stability and electrochemical properties of lithium-rich layered cathode oxides, *Appl Surf Sci*, 2020, 512
56. Li Q., Bjerrum N.J., Li Q., Bjerrum N.J.: Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *JPS*, 2002, 110, 1–10
57. Yin Y.C., Wang Q., Yang J.T., Li F., Zhang G., Jiang C.H., et al.: Metal chloride perovskite thin film based interfacial layer for shielding lithium metal from liquid electrolyte, *Nat Commun* 2020 111, 2020, 11, 1–9
58. Gopalakrishnan S.G., Pakdel A., Arrais A., Bo S.-H., Leisegang T., Meutzner F., et al.: The Aluminum-Ion Battery: A Sustainable and Seminal Concept?, *Front Chem*, 2019, 1, 268
59. Liu S., Ye S.H., Li C.Z., Pan G.L., Gao X.P.: Rechargeable Aqueous Lithium-Ion Battery of TiO₂/LiMn₂O₄ with a High Voltage, *J Electrochem Soc*, 2011, 158, A1490
60. H K., J H., KY P., H K., SW K., K K.: Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries, *Chem Rev*, 2014, 114, 11788-827
61. Alias N., Mohamad A.A.: Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review, *JPS*, 2015, 274, 237-51
62. Lahan H., Das S.K.: Active role of inactive current collector in aqueous aluminum-ion battery, *Ionics* 2018 247, 2018, 24, 2175–80
63. Wang Y., Chen K.: Low-cost, lightweight electrodes based on carbon fibers as current collectors for aluminum-ion batteries, *J Electroanal Chem*, 2019, 849, 113374
64. Oh Y., Lee G., Tak Y.: Stability of Metallic Current Collectors in Acidic Ionic Liquid for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries, *ChemElectroChem*, 2018, 5, 3348-52
65. Wei T.T., Peng P., Qi S.Y., Zhu Y.R., Yi T.F.: Advancement of technology towards high-performance non-aqueous aluminum-ion batteries, *J Energy Chem*, 2021, 57, 169-88

66. Muñoz-Torrero D., Anderson M., Palma J., Marcilla R., Ventosa E.: Unexpected Contribution of Current Collector to the Cost of Rechargeable Al-Ion Batteries, *ChemElectroChem*, 2019, 6, 2766-70
67. Das S.K.: Graphene: A Cathode Material of Choice for Aluminum-Ion Batteries, *Angew Chemie Int Ed*, 2018, 57, 16606-17
68. Wang H., Gu S., Bai Y., Chen S., Wu F., Wu C.: High-Voltage and Noncorrosive Ionic Liquid Electrolyte Used in Rechargeable Aluminum Battery, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8, 27444-8
69. Chiku M., Matsumura S., Takeda H., Higuchi E., Inoue H.: Aluminum Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as a Chloride-Free Electrolyte for Rechargeable Aluminum Batteries, *J Electrochem Soc*, 2017, 164, A1841-4
70. Wang H., Gu S., Bai Y., Chen S., Zhu N., Wu C., et al.: Anion-effects on electrochemical properties of ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum batteries, *J Mater Chem A*, 2015, 3, 22677-86
71. Zhu G., Angell M., Pan C.-J., Lin M.-C., Chen H., Huang C.-J., et al.: Rechargeable aluminum batteries: effects of cations in ionic liquid electrolytes, 2019
72. Lahan H., Das S.K.: Al³⁺ ion intercalation in MoO₃ for aqueous aluminum-ion battery, *J Power Sources*, 2019, 413, 134-8
73. Sang S., Liu Y., Zhong W., Liu K., Liu H., Wu Q.: The electrochemical behavior of TiO₂-NTAs electrode in H⁺ and Al³⁺ coexistent aqueous solution, *Electrochim Acta*, 2016, C, 92-7
74. Sun X.-G., Fang Y., Jiang X., Yoshii K., Tsuda T., Dai S.: Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries, *Chem Commun*, 2015, 52, 292-5
75. Yao T., Genier F.S., Biria S., Hosein I.D.: A solid polymer electrolyte for aluminum ion conduction, *Results Phys*, 2018, 10, 529-31
76. Yu Z., Jiao S., Li S., Chen X., Song W.L., Teng T.: Flexible Stable Solid-State Al-Ion Batteries, *Adv Funct Mater*, 2019, 29, 1806799

Baterie glinowo-jonowe jako potencjalni następcy baterii litowo-jonowych.

Słowa kluczowe: baterie glinowo-jonowe, materiały katodowe, materiały anodowe, elektrolity, ciecze jonowe.

Streszczenie:

Baterie glinowo-jonowe ze względu na swoją wysoką teoretyczną pojemność i bezpieczeństwo operacyjne, stanowią obiecującą alternatywę dla baterii litowo-jonowych, przez co stały się obiektem intensywnych badań w ciągu ostatnich lat. Zaprojektowanie nowej generacji wysokowydajnych i tanich baterii glinowych ciągle stanowi wyzwanie. Do uzyskania odpowiednich parametrów użytkowania, systemom opartym o glin brakuje jeszcze odpowiednich, wysokowydajnych materiałów elektrodowych wraz z dobranymi do nich stabilnymi i niedrogimi elektrolitami, co znacznie utrudnia praktyczne zastosowanie ładowalnych baterii glinowych na dużą skalę. W pracy zestawiono zbadane materiały katodowe i anodowe oraz różne elektrolity do baterii glinowo-jonowych.

Aluminum-ion batteries as an alternative to lithium-ion batteries.

Keywords: aluminum-ion batteries, cathode materials, anode materials, electrolytes, ionic liquids.

Abstract:

Aluminum-ion batteries, due to their high theoretical capacity and performance safety, are a promising alternative to lithium-ion batteries and have become the subject of intense research in recent years. Designing a new generation of high-performance and low-cost aluminum batteries is undoubtedly a challenge. To obtain the appropriate performance parameters, aluminum-based batteries still missing suitable, high-performance electrode materials along with proper stable and inexpensive electrolytes, which makes the practical use of rechargeable aluminum batteries much more difficult on large scale. The work presents described in the literature cathode and anode materials as well as electrolytes applied in Al-ion batteries.

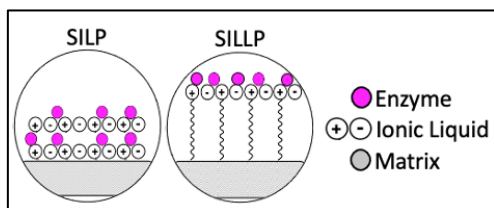
Anna Wolny¹

Chemiczne modyfikacje nanomaterialów cieciami jonowymi pod immobilizację enzymów

1. Wprowadzenie

Opracowywanie nowych technologii pod kątem ochrony środowiska stanowi istotny zakres rozwoju przemysłu chemicznego. Stosowanie lotnych rozpuszczalników organicznych, niebezpiecznych substancji, wytwarzanie dużych ilości niebezpiecznych odpadów to główne problemy związane z procesami chemicznymi. Jedną ze ścieżek zrównoważonego rozwoju technologii jest poszukiwanie alternatywnych i efektywnych katalizatorów [1].

Enzymy stanowią ciekawą alternatywę dla katalizatorów w syntezach chemicznych. Umożliwiają one przeprowadzanie procesów w łagodnych warunkach z wysoką enancjo-, regio- i chemoselektywnością. Jednakże ich zastosowanie ogranicza wrażliwość na temperaturę, ciśnienie, zmiany pH i rozpuszczalniki organiczne [2]. Z tego względu opracowano wiele metod zwiększających stabilność enzymów. Do najpopularniejszych należą immobilizacja na stałym nośniku oraz stabilizacja za pomocą cieczy jonowych, które są atrakcyjnymi związkami „zielonej chemii”. Połączenie metody unieruchamiania na stałej matrycy oraz udziału cieczy jonowych doprowadziło do rozwinięcia się ciekawych technik *supported ionic liquid phases*, w których ciecz jonowa osadzana jest na nośniku za pomocą fizycznej adsorpcji – *supported ionic liquid phase* (SILP) lub chemicznie do niego przywiązywana – *supported ionic liquid-like phase* (SILLP) (Rysunek 1) [3]. Dzięki takiemu rozwiązaniu nie tylko uzyskuje się większą stabilność enzymów, ale także umożliwia ono zawrót biokatalizatora do kolejnego cyklu i ponowne jego wykorzystanie. Atrakcyjną matrycą dla technik SILP i SILLP są nanomateriały, do których można zaliczyć nanocząstki żelaza, nanorurki węglowe oraz krzemionkę [4]. W tej monografii zostaną opisane chemiczne modyfikacje cieciami jonowymi wymienionych nanomaterialów pod immobilizację enzymów oraz zalety ich stosowania w biokatalizie.



Rysunek 1. Zobrazowanie technik SILP i SILLP [4].

¹ anna.wolny@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rch5/>

2. Metody stabilizacji enzymów

Ze względu na wrażliwość enzymów na zmienne warunki środowiska reakcji opracowano wiele metod ich stabilizacji. Enzymy można stabilizować poprzez modyfikację środowiska reakcji rozpuszczalnikiem organicznym, chemiczną i fizyczną modyfikację struktury białek lub dodatek do środowiska reakcji substancji, takich jak surfaktanty i sole [5,6]. Do najbardziej interesujących technik należą stabilizowanie enzymów w cieczach jonowych oraz ich immobilizacja na stałym nośniku.

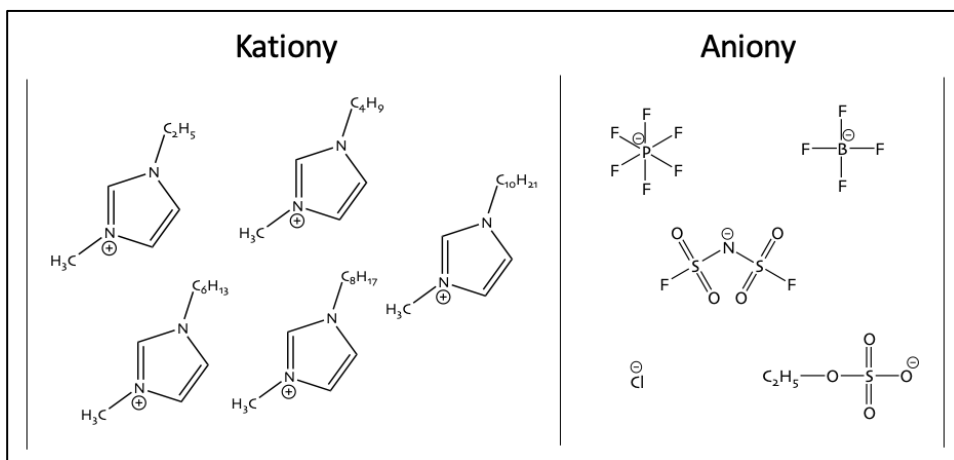
2.1. Stabilizacja enzymów w cieczach jonowych

Ciecze jonowe (IL) to sole, które składają się z organicznego kationu oraz organicznego lub nieorganicznego anionu. Charakteryzują się brakiem lotności, niepalnością, dobrą stabilnością termiczną i zdolnością do rozpuszczania wielu substancji. Z tego względu stanowią dobrą alternatywę dla konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych i kwalifikuje się je do związków „zielonej chemii”. Największą zaletą cieczy jonowych jest to, że można zaprojektować ich strukturę, co zwiększa ich potencjał aplikacyjny [7]. Ciecze jonowe stosowane są m. in. jako rozpuszczalniki, katalizatory, absorbenty, ekstrahenty i stabilizatory enzymów [8-12].

Ciecze jonowe w stabilizacji enzymów mogą być stosowane na dwa sposoby. Pierwszym z nich jest modyfikacja struktury enzymów, do których zaliczamy techniki, takie jak: enkapsulacja, sieciowanie i przywiązywanie do stałej matrycy, które zostaną dokładniej opisane w kolejnym podrozdziale [13-15]. Drugim sposobem jest modyfikacja środowiska reakcji cieczami jonowymi. Do tego typu technik można zaliczyć tworzenie mikroemulsji woda/IL, która polega na ochronie białka w kroplach wody rozproszonych w cieczy jonowej, oraz powlekanie enzymu cieczą jonową [16,17].

Jak wspomniano wcześniej największą zaletą cieczy jonowych jest możliwość zaprojektowania ich struktury, co także stanowi dużą wartość w stabilizacji enzymów. Różne kombinacje kationów i anionów w IL odpowiadają za unikalne właściwości cieczy jonowej oraz powstałe interakcje między nią a enzymem. W stabilizacji enzymów istotne właściwości cieczy jonowych to nukleofilowość anionu, długość łańcucha alkilowego w kationie oraz zdolność do tworzenia wiązań wodorowych [18, 19]. Wiele badań potwierdziło, że hydrofobowe ciecze jonowe pozytywnie wpływają na aktywność enzymów. Dzieje się tak ze względu na brak powinowactwa takiej IL do „niezbędnej” wody, która jest potrzebna białku do zachowania swojej aktywnej konformacji [18]. Przykładem jest lipaza B z *Candida antarctica* (CALB), której aktywność została przetestowana w syntezie maślanu butylu poprzez reakcję transestryfikacji w obecności różnych cieczy jonowych. CALB wykazywał wyższą aktywność w bardziej hydrofobowych cieczach jonowych o anionach $[NTf_2]^-$ i $[PF_6]^-$ [20]. Jednakże wpływ cieczy jonowej na stabilizację enzymów nie jest jednoznaczny i zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj enzymu, typ reakcji chemicznej i rodzaj układu reakcyjnego, dlatego nadal należałoby przeprowadzić w tym zakresie

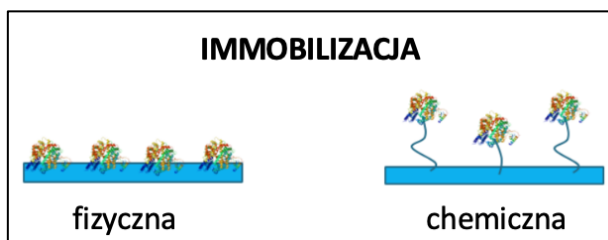
wiele badań naukowych. Na Rysunku 2 zostały przedstawione struktury kationów i anionów cieczy jonowych stosowanych do stabilizacji enzymów.



Rysunek 2. Struktury kationów i anionów cieczy jonowych stosowanych do stabilizowania enzymów [4].

2.2. Immobilizacja enzymów na stałym nośniku

Immobilizacja enzymów na stałych nośnikach niesie za sobą wiele korzyści. Umożliwia ona nie tylko zwiększenie stabilności chemicznej i mechanicznej enzymatycznego katalizatora, ale także daje możliwość jego zawrotu do kolejnego cyklu reakcyjnego. Wśród metod immobilizacji na stałym nośniku wyróżniamy immobilizację fizyczną oraz chemiczną (Rysunek 3).



Rysunek 3. Zobrazowanie fizycznej i chemicznej immobilizacji enzymu na stałym nośniku.

Immobilizacja adsorpcyjna (fizyczna) ze względu na szybkość, prostotę i niskie koszty operacyjne jest chętniej stosowana. Enzym utrzymywany jest na powierzchni nośnika za pomocą oddziaływań wodorowych, elektrostatycznych oraz van der Waalsa. Jedyną wadą tego rodzaju immobilizacji jest możliwość wmywania się białka z powierzchni nośnika [21,22]. Immobilizacja chemiczna polega na przywiązaniu enzymu do nośnika za pomocą wiązań kowalencyjnych poprzez m. in. grupy aminowe, fenolowe, tiolowe w cząsteczce białka. Dzięki silnym wiązaniom chemicznym unika się wmywania enzymu z powierzchni nośnika, natomiast koszt i czas immobilizacji są znacznie większe niż dla procesu

prowadzonego fizycznie [21,22]. Istnieje wiele przykładów zastosowania immobilizowanych enzymów w przemyśle chemicznym. W Tabeli 1 przedstawiono ich przykładowe zastosowania, które obejmują przemysł spożywczy, farmaceutyczny, kosmetyczny oraz biopaliwa.

Tabela 1. Wybrane przykłady immobilizowanych enzymów stosowanych w przemyśle.

Rodzaj immobilizacji	Enzym	Nośnik	Zastosowanie	Lit.
chemiczna	Acylaza <i>penicyliny B</i>	PS-DVB ¹	Przemysł farmaceutyczny	[23]
chemiczna	Lipaza z <i>Pseudomonas Fluorescens</i>	Nanorurki węglowe	Biopaliwa	[24]
fizyczna	CALB	Żywica akrylowa	Przemysł kosmetyczny	[25]
fizyczna	CALB	PS-DVB	Przemysł spożywczy i kosmetyczny	[26]

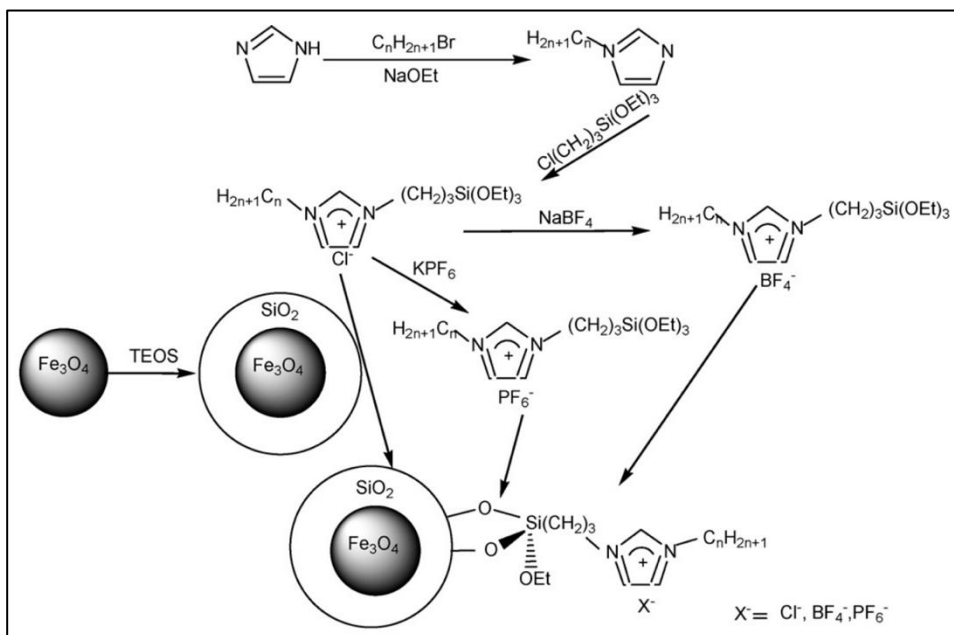
¹Kopolimer polistyrenu i diwinylobenzenu.

3. Chemiczna modyfikacja nanomateriałów

Technika *supported ionic liquid-like phase* polega na chemicznym przywiązaniu cieczy jonowej poprzez kowalencyjne wiązanie do stałej matrycy. Materiały typu SILLP stanowią ważną grupę nośników pod immobilizację enzymów, ponieważ łączą one zalety immobilizacji białka na stałym nośniku oraz jego stabilizacji w cieczach jonowych. Ważną zaletą tego typu rozwiązania jest mocne związanie cieczy jonowej z nośnikiem, co zwiększa jego stabilność mechaniczną w środowisku reakcyjnym. Do innych zalet stosowania nośników SILLP w biokatalizie można zaliczyć: dużą powierzchnię właściwą, zwiększenie stabilności i często aktywności immobilizowanego enzymu, możliwość zaprojektowania struktury cieczy jonowej pod stabilizację enzymu, redukcja ilości generowanych odpadów i produktów ubocznych, zmniejszenie ilości cieczy jonowej w procesie oraz łatwa separacja i zawrót biokatalizatora do kolejnych cykli reakcyjnych [4]. Atrakcyjnym rozwiązaniem jest stosowanie nanomateriałów, jako matrycy do SILLP. Nanomateriały charakteryzuje bardzo duża powierzchnia właściwa w porównaniu do innych materiałów. Z tego względu ilość przywiązanej cieczy jonowej oraz ilość immobilizowanego białka jest znacznie większa niż w przypadku innych materiałów, takich jak np. polimery. Najważniejszym aspektem w doborze materiału w technice SILLP jest możliwość jego funkcjonalizacji w celu przywiązania cieczy jonowej. W biokatalizie stosowano SILLP-y na bazie takich nanomateriałów, jak magnetyczne nanocząstki żelaza, nanorurki węglowe oraz krzemionka [4,27].

Nanomateriały o właściwościach magnetycznych są bardzo interesującą grupą nośników stosowanych w SILLP. Nośniki o właściwościach magnetycznych można szybko i łatwo wydzielić z mieszaniny reakcyjnej przy użyciu

zewnątrznego pola magnetycznego, co jest ważne z punktu widzenia zastosowania przemysłowego. Modyfikacja powierzchni nanocząstek magnetycznych cieczami jonowymi jest kluczowa dla biosyntezy ze względu na zmieniające się właściwości nośnika, który może stabilizować enzymy. W przypadku modyfikacji nanocząstek żelaza cieczami jonowymi odnotowano większe immobilizowanie enzymu oraz IL na powierzchni nośnika, co można łatwo wytłumaczyć jego dużą powierzchnią. Dodatkowo hybrydy nanocząstek żelaza z takimi materiałami jak krzemionka czy chitozan zapobiegały aglomerowaniu się cząstek biokatalizatora [4, 27, 28]. Na Rysunku 4 zaprezentowano schemat modyfikacji nośnika na bazie nanocząstek żelaza i krzemionki.

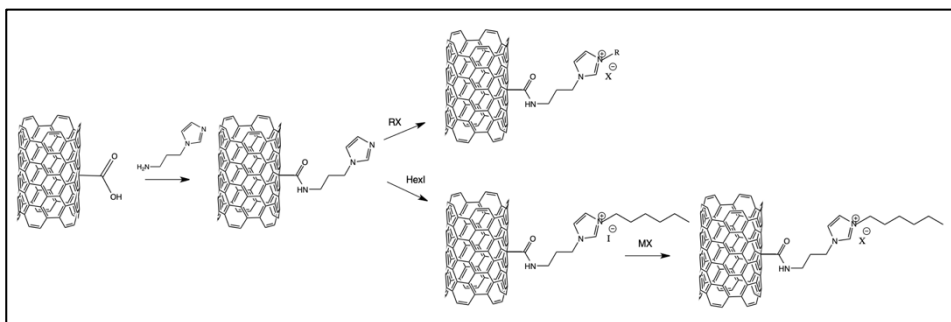


Rysunek 4. Schemat syntezy SILLP na bazie nanocząstek żelaza i krzemionki [28].

Jak przedstawiono na Rysunku 5 do utworzenia SILLP osobno syntezowany jest nośnik a osobno ciecz jonowa. Dzięki prostej reakcji wymiany, IL może w swojej strukturze posiadać różne aniony. Wiązanie cieczy jonowej z grupami hydroksylowymi nośnika następuje poprzez grupy siliolowe w strukturze cieczy jonowej. SILLP składający się z magnetycznych nanocząstek żelaza został zastosowany do immobilizacji enzymów, a następnie sprawdzono jego aktywność w reakcjach hydrolizy, estryfikacji oraz interestryfikacji [28-31].

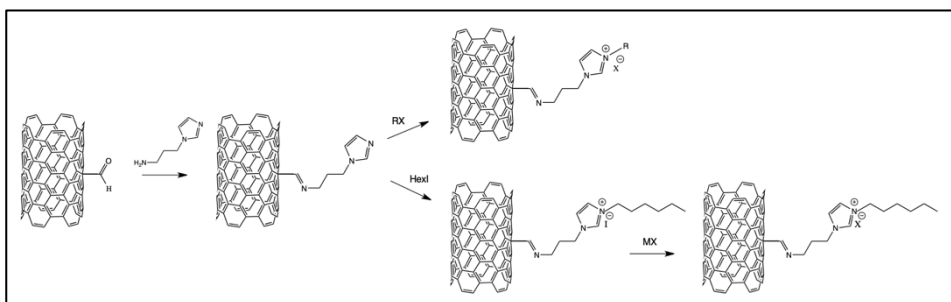
Inną interesującą grupą nanomateriałów stosowanych w SILLP w biokatalizie są nanorurki węglowe. Nanorurki węglowe są ciekawą matrycą dla SILLP ze względu na swoje właściwości, do których należą: wysoka czystość (brak możliwości zatrucia enzymatycznej fazy aktywnej), stabilność mechaniczna i termiczna, duża powierzchnia oraz możliwość funkcjonalizacji powierzchni.

Dodatkowo unieruchomione na nanorurkach węglowych lipazy wykazują wysoką aktywność ze względu na hydrofobowość zewnętrznych powłok nanorurek węglowych [32, 33]. Z literatury dotyczącej zastosowania SILLP w biokatalizie istnieją doniesienia na temat dwóch różnych typów wiązań, jakie mogą być utworzone pomiędzy nanorurkami a cieczą jonową. Jednym z nich jest wiązanie amidowe. Schemat modyfikacji nanorurki węglowej cieczą jonową poprzez wiązanie amidowe znajduje się na Rysunku 5.



Rysunek 5. Schemat modyfikacji nanorurek węglowych cieczą jonową poprzez wiązanie amidowe [4].

W porównaniu do modyfikacji nanocząstek żelaza, gdzie ciecz jonowa jest bezpośrednio przywiązywana do nośnika, ciecz jonowa syntezowana jest poprzez kolejne modyfikacje na powierzchni matrycy. W pierwszym etapie nanorurki węglowe modyfikowane grupami karboksylowymi należy przekształcić w chlorki kwasowe, a następnie poddać amidowaniu. Dalej należy przeprowadzić reakcję alkilowania z utworzeniem IL lub czwartorzędowania z następczą wymianą na odpowiedni anion. Taka ścieżka syntezy sprawia, że łatwo jest modyfikować strukturę SILLP. Drugim typem wiązania jakie można utworzyć pomiędzy nanorurkami węglowymi a cieczą jonową jest wiązanie iminowe. Schemat takiej modyfikacji nanorurek węglowych przedstawiony został na Rysunku 6.

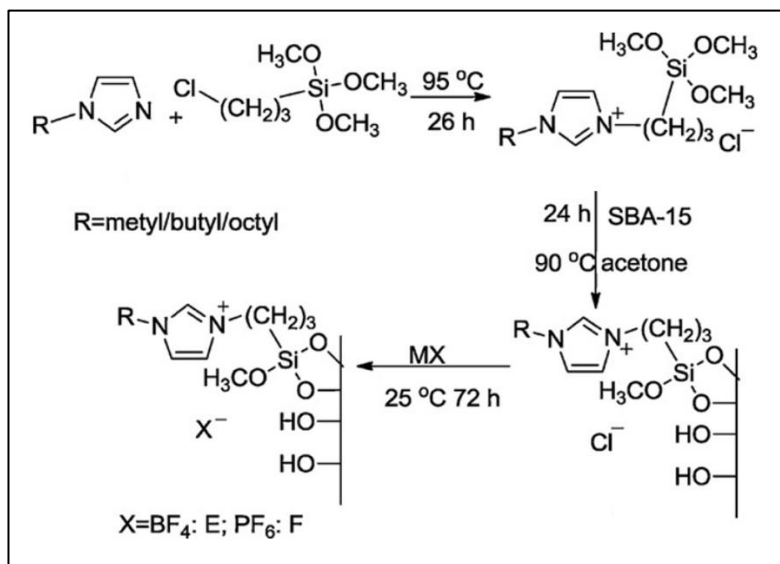


Rysunek 6. Schemat modyfikacji nanorurek węglowych cieczą jonową poprzez wiązanie iminowe [4].

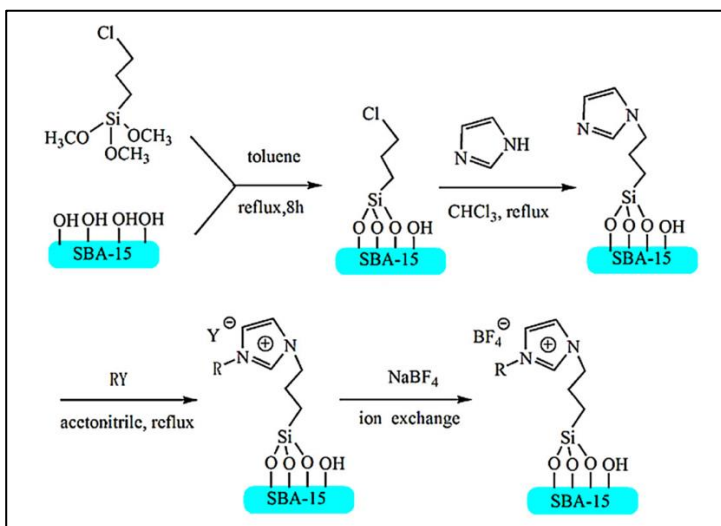
Tak jak w przypadku modyfikacji nanorurek węglowych cieczą jonową poprzez wiązanie amidowe, przywiązywanie IL do nośnika zachodzi po kolei. Na początku niemodyfikowane nanorurki węglowe należy poddać formylowaniu,

a następnie dzięki reakcji z odpowiednią aminą utworzyć wiązania iminowe. W następnych krokach można przeprowadzić alkirowanie z utworzeniem odpowiedniej IL lub czwartorzędowania z następczą wymianą na odpowiedni anion. Biokatalizator SILLP posiadający w swojej strukturze wiązanie iminowe wykazał dłuższą aktywność w reakcji enzymatycznej niż nośnik posiadający wiązanie amidowe, ze względu na powinowactwo immobilizowanych lipaz do hydrolizy wiązania amidowego [33]. SILLP składający się z nanorurek węglowych został zastosowany do immobilizacji enzymów, a następnie przetestowano jego aktywność w reakcjach hydrolizy, estryfikacji oraz utleniania [33-36].

Najszerzej stosowaną grupą nanomateriałów jako matryca w SILLP w biokatalizie są nanomateriały krzemionkowe. Mezoporowate materiały krzemionkowe charakteryzują się uporządkowaną porowatością, dobrze określoną geometrią porów, dużą powierzchnią i możliwością modyfikacji powierzchni, co umożliwia immobilizowanie dużej ilości enzymu [37]. Co więcej, nanomateriały krzemionkowe mogą być łatwo modyfikowane cieczami jonowymi poprzez wiązanie między grupami hydroksylowymi na powierzchni matrycy a grupami silylowymi cieczy jonowej bądź linkera. W tym przypadku ciecz jonowa może zostać bezpośrednio przyłączona do krzemionki (Rysunek 7) lub kolejno syntezowana na powierzchni nośnika (Rysunek 8) [38,39]. Nanomateriały krzemionkowe jako matryca w SILLP po immobilizacji enzymu zostały przetestowane przede wszystkim w reakcjach hydrolizy i estryfikacji [4].



Rysunek 7. Schemat bezpośredniej modyfikacji krzemionki cieczą jonową [38].



Rysunek 8. Schemat następczej modyfikacji krzemionki cieczą jonową [39].

4. Podsumowanie

Nanomateriały stanowią istotną grupę matryc stosowanych w technice *supported ionic liquid-like phase*. Modyfikacja ich struktury cieczą jonową może zachodzić bezpośrednio lub w sposób następczy. Stosowanie nanomateriału, jako matrycy w SILLP pod immobilizację enzymów niesie za sobą wiele korzyści. Dzięki swojej dużej powierzchni właściwej umożliwiają immobilizację większej ilości cieczy jonowej oraz enzymu. Enzym, który jest unieruchamiany na nośniku typu SILLP wykazuje większą aktywność i stabilność w układzie reakcyjnym, a ponadto łatwo jest go wydzielić i zawrócić do kolejnego cyklu reakcyjnego. Biokatalizatory typu SILLP mogą być użyte zarówno w procesie okresowym, jak i ciągłym.

Literatura

1. Sheldon, R.A. The E factor 25 years on: The rise of green chemistry and sustainability. *Green Chem.* 2017.
2. Sheldon, R.A.; Woodley, J.M. Role of biocatalysis in sustainable chemistry. *Chem. Rev.* 2018.
3. Fehrmann, R., Riisager, A., Haumann, M., *Supported Ionic Liquids: Fundamental and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH: Berlin, Germany, 2014.
4. Wolny, A.; Chrobok, A. *Ionic Liquids for Development of Heterogeneous Catalysts Based on Nanomaterials for Biocatalysis*. Nanomaterials, 2021.
5. Minteer S. D., *Enzyme stabilization and immobilization. Methods and protocols.*, Humana Press, 2017.
6. Bancercz R., *Środowisko niewodne – miejsce katalizy enzymatycznej*, Biotechnologia, 2009.
7. Vekariya, R.L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *J. Mol. Liq.* 2017.

8. Greer, A.J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C. *Industrial Applications of Ionic Liquids. Molecules* 2020.
9. Matuszek, K.; Chrobok, A.; Latos, P.; Markiton, M.; Szymańska, K.; Jarzębski, A.; Swadźba-Kwaśny, M. Silica-supported chlorometallate(iii) ionic liquids as recyclable catalysts for Diels–Alder reaction under solventless conditions. *Catal. Sci. Technol.*, 2016.
10. Zhang, W.; Luo, J.; Sun, T.; Yu, F.; Li, C. The Absorption Performance of Ionic Liquids–PEG200 Complex Absorbent for VOCs. *Energies*, 2021.
11. Bajkacz, S.; Rusin, K.; Wolny, A.; Adamek, J.; Erfurt, K.; Chrobok, A. Highly efficient extraction procedures based on natural deep eutectic solvents or ionic liquids for determination of 20-Hydroxyecdysone in Spinach. *Molecules* 2020.
12. Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Goto, M. Activation and stabilization of enzymes in ionic liquids. *Org. Biomol. Chem.* 2010.
13. Szelwicka, A.; Chrobok, A. Methods for increasing activity and stability of enzymes in processes carried out in presence of ionic liquids. *Przem. Chem.* 2018.
14. Lee, S.H.; Doan, T.T.N.; Ha, S.H.; Chang, W.-J.; Koo, Y.-M. Influence of ionic liquids as additives on sol–gel immobilized lipase. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 2007.
15. Shah, S.; Gupta, M.N. Kinetic resolution of (\pm)-1-phenylethanol in [Bmim][PF₆] using high activity preparations of lipases. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007.
16. Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Nakashima, K.; Goto, M. Water-in-ionic liquid microemulsions as a new medium for enzymatic reactions. *Green Chem.* 2008.
17. Lozano, P.; Piamtongkam, R.; Kohns, K.; Diego, T.D.; Vaultier, M.; Iborra, J.L. Ionic liquids improve citronellyl ester synthesis catalyzed by immobilized *Candida antarctica* lipase B in solvent-free media. *Green Chem.* 2007.
18. Domínguez de María, P. *Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis: Solvents and Beyond*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA 2012.
19. Itoh, T. Ionic liquids as tool to improve enzymatic organic synthesis. *Chem. Rev.* 2017.
20. De Los Ríos, A.P.; Hernández-Fernández, F.J.; Martínez, F.A.; Rubio, M.; Villora, G. The effect of ionic liquid media on activity, selectivity and stability of *Candida antarctica* lipase B in transesterification reactions. *Biocatal. Biotransform.* 2007.
21. Mohamad, N.R.; Marzuki, N.H.C.; Buang, N.A.; Huyop, F.; Wahab, R.A. An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes. *Biotechnol. Biotec. Eq.* 2015.
22. Moehlenbrock, M.J.; Minter, S.D. Introduction to the field of enzyme immobilization and stabilization. *Methods Mol. Biol.* 2016.
23. A. K. Chandel, L. V. Rao, *The realm of penicillin G acylase in β -lactam antibiotics, Enzyme and Microbial Technology*, 2008.
24. A. Zniszczoł, A.P. Herman, K. Szymańska, Covalently immobilized lipase on aminoalkyl-, carboxy- and hydroxy-multi-wall carbon nanotubes in the enantioselective synthesis of Solketal esters, *Enzyme and Microbial Technology*, 2016.
25. T. Maugard, B. Rajasse, *Synthesis of Water-Soluble Retinol Derivatives by Enzymatic Method, Biotechnology Progress*, 2002.
26. A. Basso, S. Serban, *Industrial applications of immobilized enzymes—A review, Molecular Catalysis*, 2019.
27. Gupta, M.N.; Kaloti, M.; Kapoor, M.; Solanki, K. Nanomaterials as matrices for enzyme immobilization. *Artif Cells Blood Substit. Immobil. Biotechnol.* 2010.

28. Jiang, Y., Guo, C., Xia, H., Mahmood, I., Liu, C., & Liu, H. Magnetic nanoparticles supported ionic liquids for lipase immobilization: Enzyme activity in catalyzing esterification. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2009.
29. Suo, H.; Xu, L.; Xu, C.; Chen, H.; Yu, D.; Gao, Z.; Huang, H.; Hu, Y. Enhancement of catalytic performance of porcine pancreatic lipase immobilized on functional ionic liquid modified Fe₃O₄-chitosan nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018.
30. Zhou, H.; Li, W.; Shou, Q.; Gao, H.; Xu, P.; Deng, F.; Liu, H. Immobilization of Penicillin G Acylase on magnetic nanoparticles modified by ionic liquids. *Chin. J. Chem. Eng.* 2012.
31. Xie, W.; Zang, X. Lipase immobilized on ionic liquid-functionalized magnetic silica composites as a magnetic biocatalyst for production of trans -free plastic fats. *Food Chem.* 2018.
32. Eatemadi, A.; Daraee, H.; Karimkhanloo, H.; Kouhi, M.; Zarghami, N.; Akbarzadeh, A.; Abasi, M.; Hanifehpour, Y.; Joo, S. Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res. Lett.* 2014.
33. Szelwicka, A.; Wolny, A.; Grymel, M.; Jurczyk, S.; Boncel, S.; Chrobok, A. Chemoenzymatic Baeyer–Villiger oxidation facilitated with lipases immobilized in the supported ionic liquid phase. *Materials* 2021.
34. Wan, X.; Tang, S.; Xiang, X.; Huang, H.; Hu, Y. Immobilization of Candida antarctic Lipase B on Functionalized Ionic Liquid Modified MWNTs. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2017.
35. Wan, X.; Xiang, X.; Tang, S.; Yu, D.; Huang, H.; Hu, Y. Immobilization of Candida antarctic lipase B on MWNTs modified by ionic liquids with different functional groups. *Colloid Surf. B* 2017.
36. Xiang, X., Wan, X., Suo, H., Hu, Y. Study of Surface Modifications of Multiwalled Carbon Nanotubes by Functionalized Ionic Liquid to Immobilize Candida antarctic lipase B. *Acta Phys. Chim. Sin.* 2018.
37. Costantini, A.; Califano, V. Lipase immobilization in mesoporous silica nanoparticles for biofuel production. *Catalysts*, 2021.
38. Zou, B.; Hu, Y.; Yu, D.; Jiang, L.; Liu, W.; Song, P. Functionalized ionic liquid modified mesoporous silica SBA-15: A novel, designable and efficient carrier for porcine pancreas lipase. *Colloid Surf. B*, 2011.
39. Hu, Y.; Tang, S.; Jiang, L.; Zou, B.; Yang, J.; Huang, H. Immobilization of Burkholderia cepacia lipase on functionalized ionic liquids modified mesoporous silica SBA-15. *Process Biochem.* 2012.

Chemiczne modyfikacje nanomateriałów cieciami jonowymi pod immobilizację enzymów

Słowa kluczowe: nanomateriały, ciecze jonowe, supported ionic liquid-like phase, enzymy, biokataliza.

Streszczenie: Ze względu na rosnące znaczenie opracowywania nowych, czystych technologii ważne jest poszukiwanie alternatywnych katalizatorów dla przemysłu chemicznego. Enzymy, dzięki swojej enancjo-, regio- i chemoselektywności stanowią ciekawą opcję jako biokatalizatory. Jednakże ich wrażliwość na zmienne warunki środowiska reakcji często uniemożliwia ich zastosowanie w procesach chemicznych. Jedną z najbardziej popularnych metod zwiększania stabilności enzymów jest immobilizacja na stałej matrycy. Innowacyjna technika *supported ionic liquid-like phase* (SILLP), gdzie ciecz jonowa jest unieruchomiona chemicznie na stałej matrycy, umożliwia efektywną stabilizację i immobilizację białka na nośniku. Dodatkowo, gdy matrycą jest nanomateriał, zwiększa się powierzchnia dostępna do modyfikacji cieciami jonowymi i immobilizacji enzymu.

Chemical modifications of nanomaterials with ionic liquids for enzymes immobilization

Keywords: nanomaterials, ionic liquids, supported ionic liquid-like phase, enzymes, biocatalysis.

Abstract: Due to the growing importance of developing new and clean technologies, it is important to search for alternative catalysts for the chemical industry. Enzymes are an enantio-, regio- and chemoselectivity proteins and an interesting option as biocatalysts. However, their vulnerability to changing reaction conditions prevents their use in chemical processes. One of the most popular methods of increasing the stability of enzymes is immobilization on a solid matrix. The innovative technique *supported ionic liquid-like phase* (SILLP), where the ionic liquid is chemically immobilized on a solid matrix, enables effective stabilization and immobilization of the protein on the carrier. Additionally, when the matrix is a nanomaterial, the surface available for modification with ionic liquids and enzyme immobilization increases.

Anna Woźniak¹

Badanie wpływu modyfikacji powierzchni przez nanoszenie warstw tlenku cynku metodą ALD na własności stopu Ti6Al4V

1. Wstęp

Z uwagi na bardzo dobrą biokompatybilność, unikalne własności mechaniczne, takie jak wysoka wytrzymałość właściwa i niski ciężar właściwy oraz najlepszą w grupie biomateriałów metalowych odporność korozyjną, tytan oraz jego stopy należą do grupy biomateriałów najczęściej wykorzystywanych w aplikacjach medycznych oraz stomatologicznych. Tytan klasyfikowany jest jako pierwiastek lekki o gęstości w przybliżeniu równej $\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3$ (co stanowi około 60 % gęstości żelaza i niemal połowę gęstości kobaltu), biologicznie i chemicznie obojętny. Istotną zaletą materiałów tytanowych jest niska wartość modułu Younga w porównaniu do wartości reprezentowanych przez inne biomateriały metalowe [1,2]. Przykładowo wartość modułu Younga dla stopu tytanu Ti6Al4V wynosi około $E = 116 \text{ GPa}$, z kolei dla stali 316L $E = 190 \text{ GPa}$, a dla standardowego stopu kobaltu Co28Cr6Mo $E = 210 \text{ GPa}$, podczas gdy wartość modułu Younga dla kości korowej mieści się w przedziale 10 – 30 GPa [3]. Kompatybilność materiałów tytanowych z tkankami organizmu ludzkiego w głównej mierze uzależniona jest od jego oporności korozyjnej *in vivo*. Tytan i jego stopy charakteryzowane są jako materiały o najlepszej odporności korozyjnej w grupie biomateriałów metalowych. Odporność korozyjna tytanu związana jest bezpośrednio z jego zdolnością do samorzutnego tworzenia na powierzchni warstwy pasywnej, składającej się z amorficznych lub słabo krystalizujących, niestechiometrycznych tlenków tytanu, stanowiących zwartą i gęstą barierę kinetyczną dla dalszego roztwarzania materiału [4]. Pomimo szeregu przedstawionych zalet tytan i jego stopy wykazują również cechy utrudniające ich stosowanie w aplikacjach medycznych. Wśród podstawowych ograniczeń stosowania biomateriałów tytanowych zaliczyć można: (I) niestabilność warstwy pasywnej, (II) możliwe obniżona odporność w warunkach stanu zapalnego, (III) możliwe alergie na tytan, (IV) możliwe toksyczne działanie pierwiastków współtworzących stop [5–7]. Celem wyeliminowania niekorzystnych skutków dostosowania biomateriałów tytanowych, koniecznym wydaje się zastosowanie metod modyfikacji powierzchni. Jedną z metod jest osadzanie powłok metodami chemicznymi lub fizycznymi. Wytworzona na powierzchni powłoka z reguły charakteryzuje się odmiennymi własnościami od

¹ Anna.Wozniak@polsl.pl, Laboratorium Badań Materiałów, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/rmt-11>

implantacyjnego materiału metalowego, izolując go od otaczających tkanek, minimalizuje działania przyspieszające procesy degradacji. Jedną z najpopularniejszych obecnie metod nanoszenia cienkich warstw jest metoda osadzania warstw atomowych ALD (Atomic Layer Depositions), umożliwia nanoszenie warstwy o grubości kilku do kilkunastu nanometrów z fazy gazowej w ściśle kontrolowanych warunkach [8,9]. W tym aspekcie odnotowuje się stale rosnące zainteresowanie tlenkami metali, wśród których wyróżnić można srebro Ag, tlenek miedzi CuO, złoto Au oraz czterotlenek tytanu TiO₂. Coraz częściej badania skupiają się również nad wykorzystaniem dwutlenku cyny SnO₂ i tlenku cynku ZnO. Własności bakteriobójcze wyżej wymienionych materiałów wykorzystywane jest w medycynie od wielu lat. Jednoznacznie stwierdza się, że tlenek cynku jest materiałem o działaniu antybakteryjnym [10].

2. Materiał i Metody

Do badań wykorzystano próbki stopu tytanu Ti6Al4V, wyprodukowane przy użyciu technologii Selektynnego Przetapiania Laserowego SLM (z ang. Selective Laser Melting). Skład chemiczny proszku, spełniał wymogi normy ISO 5832-3 oraz ASTM F-136-19 (Tabela 1).

Tabela 1. Skład chemiczny stopu Ti6Al4V

Pierwiastek, wt. [%]	Al	V	Fe	O	C	Ni	H	Ti
Deklarowana	5,50-6,50	3,50-4,50	≤0,25	≤0,08	≤0,05	≤0,05	≤0,012	Reszta
ISO 5832-3	5,50-6,75	3,50-4,50	≤0,3	≤0,2	≤0,08	≤0,05	≤0,015	Reszta
Proszek	5,60	3,70	≤0,1	≤0,2	-	-	-	Reszta
Próbki SLM	5,90	3,95	≤0,1	-	-	-	-	Reszta

Źródło: [Opracowanie własne]

Sześcienne próbki do badań o boku długości 10 mm, wyprodukowano przy użyciu systemu SLM AM250 firmy Renishaw, wyposażony w iterbowy laser włóknowy (Yb) o długości fali $\lambda = 1074$ nm, maksymalnej mocy lasera $P = 400$ W oraz maksymalnej prędkości skanowania $SP = 2000$ mm/s. Próbki do badań wyprodukowano przy użyciu mocy lasera $P = 400$ W, prędkości skanowania $SP = 500$ mm/s, odległości między linami skanowania $HD = 100$ μ m oraz grubości warstwy $t = 30$ μ m. Zastosowano naprzemienną strategię druku (meander), a kierunek skanowania był obracany o 67° pomiędzy kolejnymi warstwami. Proces zrealizowano w atmosferze argonu jako gazu ochronnego o wysokiej czystości (99,996 %). Parametry procesu zostały zaprojektowane za pomocą oprogramowania MARCAM AutoFab (PresseBox). Końcowo próbki SLM poddano obróbce cieplnej w $T = 800$ $^\circ$ C przez $t = 6$ h. Próbki do badań poddano obróbce szlifowaniu i polerowaniu mechanicznemu przy użyciu szlifierko-polerki

TERGAMIN-30 (Struers). Próbki szlifowano papierami ściernymi SiC o ziarnach 4000, 2400, 1000, 500 i 150 ziarnistości/mm². Z kolei polerowanie przeprowadzono z użyciem zawiesiny krzemionki koloidalnej OP-U 0.04 μm. Następnie próbki zostały dokładnie wyczyszczone w acetonie, a następnie wysuszone. Próbki po obróbce mechanicznej stanowiły stan wyjściowy M1.

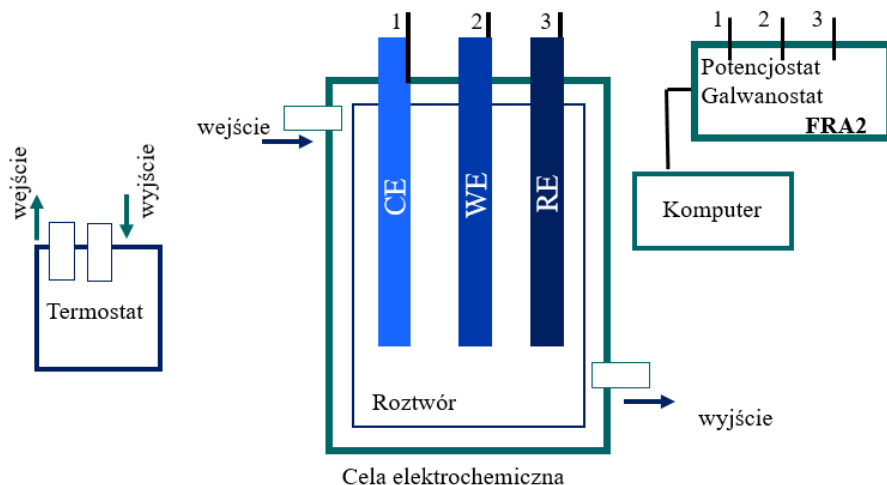
Warstwę tlenku cynku ZnO osadzono metodą ALD (Atomic Layer Deposition) przy użyciu zaawansowanego systemu ALD R-200 (Picosun, Masalantie, Finlandia). Jako prekursor cynku zastosowano dietylocynk (DEZ), a jako prekursor tlenku wodę dejonizowaną. Jako gaz obojętny zastosowano azot. Czas dozowania dla każdego z prekursorów wynosił 0,1 sekundy, a czas płukania wynosił 4 s dla DEZ i 5 s dla wody dejonizowanej. W trakcie procesu ALD reakcja chemiczna była wspomagana termicznie, a temperaturę ustawiono na 150°C, która znajduje się w tzw. „oknie wzrostu”. Liczba cykli wynosiła 1500. Próbki po procesie ALD stanowiły drugą grupę M2 do badań.

Obserwację powierzchni badanych próbek przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 (Zeiss), wyposażonego w detektor typu In-Less. Obserwacje mikroskopowe prowadzono przy powiększeniu od 500 (dla próbek M1) do 70 000 x (dla próbek M2) przy napięciu przyspieszającym 5 kV.

Morfologię powierzchni i topografię zbadano za pomocą mikroskopii sił atomowych AFM XE-100 (Park System, Suwon, Korea). Obserwację prowadzono w trybie kontaktowym, a obszar skanowania wynosił 10 × 10 μm².

Składniki fazowe próbek badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej, przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PRO (Panalytical, Almelo, Holandia) z zastosowaniem promieniowania Co K α o 2 θ w zakresie od 20° do 90° przy krok 0,05. Lampę ustawiono na 40 kV i zastosowano prąd grzałki 30 mA.

Badanie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przeprowadzono celem uzyskania informacji o własnościach fizykochemicznych badanych materiałów ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyki granicy faz badany materiał - roztwór elektrolitu oraz pośredniej charakterystyki struktury powierzchni badanego materiału. W tym celu wykorzystano układ pomiarowy AutoLab PGSTAT 302N, wyposażony w moduł Frequency Response Analyzer FRA2 (analizator odpowiedzi częstotliwościowej) oraz celę elektrochemiczną z trójelektrodowym układem pomiarowym (Rysunek 1). Elektrode referencyjną RE (katodę) stanowiła nasycona elektroda chlorosrebrowa o schemacie elektrochemicznym Ag/AgCl, elektrodą pracującą WE (anodę) był badany materiał, a jako elektrodę pomocniczą (CE) wykorzystano drut platynowy PtP-201.



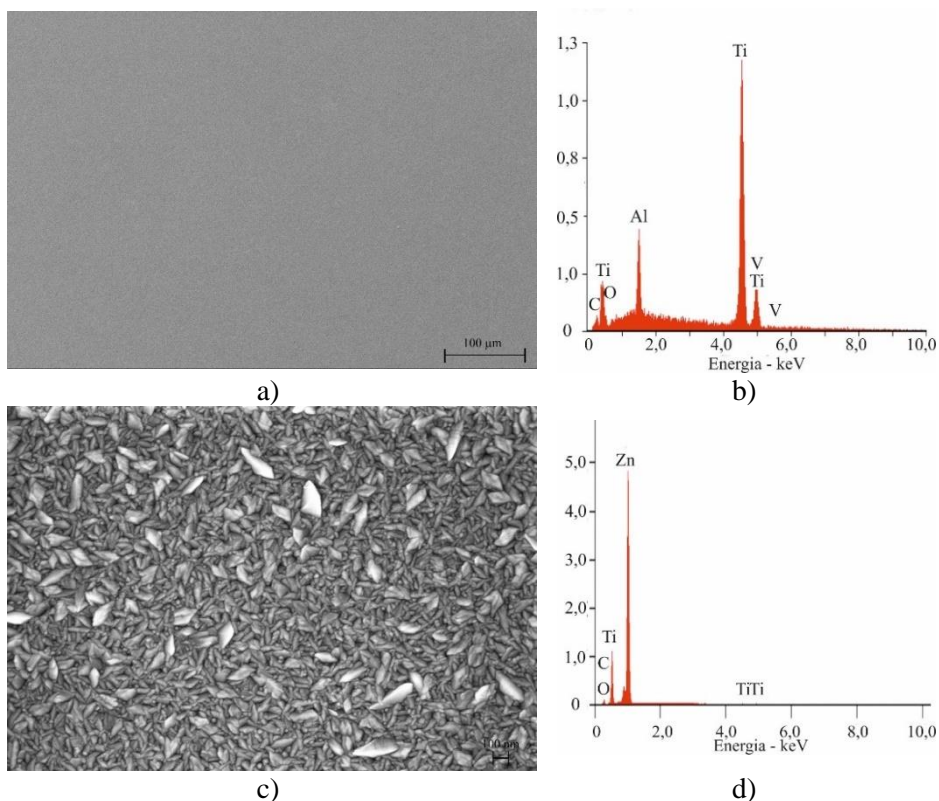
Rysunek 1. Schemat urządzenia do badań korozyjnych

Pomiary realizowano w szerokim zakresie częstotliwości $10^4 - 10^{-3}$ Hz, a amplituda napięcia sinusoidalnego sygnału wzbudzającego wynosiła 10 mV. Na podstawie pomiarów wyznaczono impedancyjne widma układu w postaci diagramów Nyquista i Bode, do których metodą najmniejszych kwadratów dopasowano elektryczne układy zastępcze oraz wyznaczono wartości oporności R i pojemności C. Temperatura elektrolitu utrzymywana była na stałym poziomie przy użyciu cyrkulatora chłodniczo/grzewczego Julabo F12-MA (Cole-Parmer). Pomiary przeprowadzono w 250 ml roztworu Ringera o składzie NaCl 8,6 g/l; KCl 0,3 g/l oraz $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,33 g/l.

Badania odporności korozyjnej przeprowadzono metodą potencjodynamiczną poprzez rejestrację krzywych polaryzacji anodowej. W tym celu wykorzystano stanowisko pomiarowe wyposażone w potencjostat Atlas 0531 EI (ATLAS-SOLLICH), komputer z oprogramowaniem AtlasLab do zapisu i analizy zarejestrowanych krzywych anodowych oraz identyczny jak w metodzie EIS układ trójelektrodowy. Badanie rozpoczęto od wyznaczenia wartości potencjału otwartego E_{ocp} w czasie $t = 1$ h, a następnie rozpoczęto polaryzację badanego materiału w kierunku anodowym z szybkością 1 mV/s począwszy od wartości potencjału początkowego $E_{pocz} = E_{ocp} - 100$ mV. Zmiana kierunku polaryzacji nastąpiła po uzyskaniu maksymalnej wartości potencjału $E = 4000$ mV lub gęstości prądu $i = 1$ mA/cm². Na podstawie zarejestrowanych krzywych, wyznaczono charakterystyczne parametry odporności korozyjnej: potencjał korozyjny E_{kor} [mV], potencjał transpasywacji E_{tr} [mV] lub potencjał przebicia E_{cp} [mV], potencjał repasywacji E_{np} [mV], składowe Tafela – anodowa b_a [mV] oraz katodowa b_c [mV], opór polaryzacyjny R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] oraz gęstość prądu korozyjnego i_{kor} [A/cm²]. Warunki przeprowadzonych testów korozyjnych były tożsame jak w badaniu EIS.

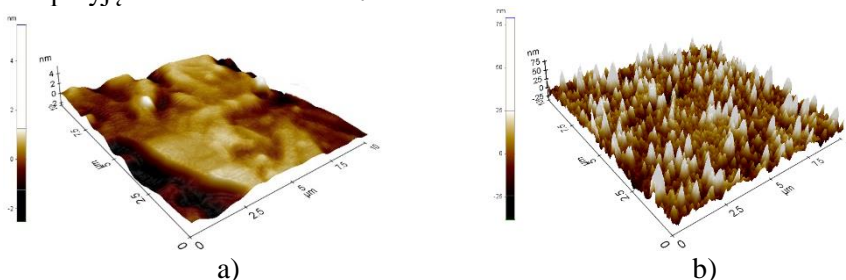
3. Wyniki

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikroomowych można zauważyć, że powierzchnia próbek w stanie wyjściowym M1 była jednorodna oraz pozbawiona wad (Rysunek 2 a). Na podstawie wyników spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii EDS, przeprowadzonej dla mikroobszarów, zidentyfikowano obecność linii energetycznych charakterystycznych dla pierwiastków współtworzących stop tytanu, aluminium oraz wanadu. Zidentyfikowano również obecność węgla, stanowiącego zanieczyszczenia pochodzące z atmosfery (Rysunek 2 b). Z kolei wyniki obserwacji mikroskopowych powierzchni próbek z warstwą tlenku cynku M2, wskazują że warstwa była konfirmanta i pokrywała całą powierzchnię badanych próbek (Rysunek 2 c). Uwidoczniono kolumnową orientację ziaren bez widocznego dominującego kierunku ich ułożenia w warstwie, co jest typowe dla warstw tlenku cynku otrzymanych metodą ALD [11]. Dodatkowo, ziarna charakteryzowały się wydłużonym kształtem. Skład chemiczny powierzono metodą EDS, wykazując obecność linii energetycznych charakterystycznych dla cynku oraz tlenu. Zarejestrowano również linie energetyczne pochodzące od materiału podłoża (Rysunek 2 d).



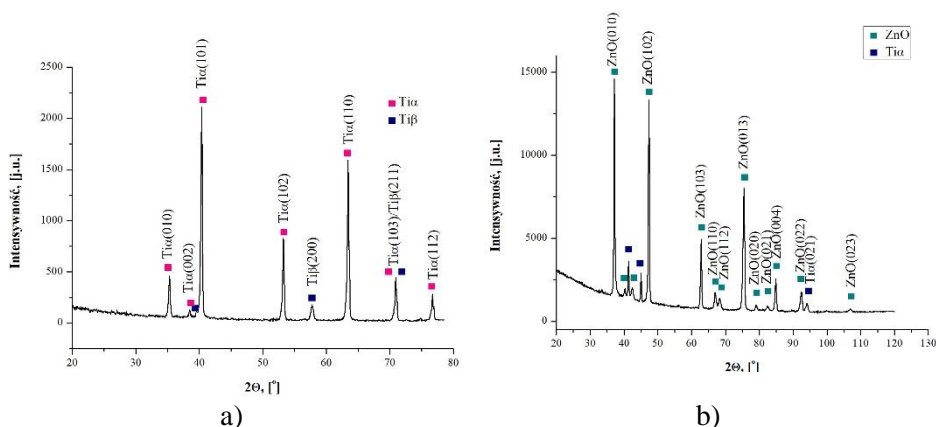
Rysunek 2. Morfologia powierzchni próbek do badań a) stan wyjściowy M1, b) widmo EDS dla próbek w stanie wyjściowym M1, c) warstwa tlenku cynku M2, d) widmo EDS dla próbek z warstwą tlenku cynku M2

Na podstawie wyników obserwacji topografii powierzchni przeprowadzonych za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM, można stwierdzić, że próbki z warstwą tlenku cynku M2 charakteryzują się większą chropowatością powierzchni w nanoskali w porównaniu do próbek w stanie wyjściowym M1 (Rysunek 3). Średnia wartość parametru chropowatości R_a dla próbek serii M1 wynosiła $R_a = 21$ nm, a dla próbek z warstwą ZnO $R_a = 62$ nm. Dodatkowo średnia odległość pomiędzy najwyższymi analizowanymi pikami dla próbek z warstwą ZnO przyjęła zbliżone wartości.



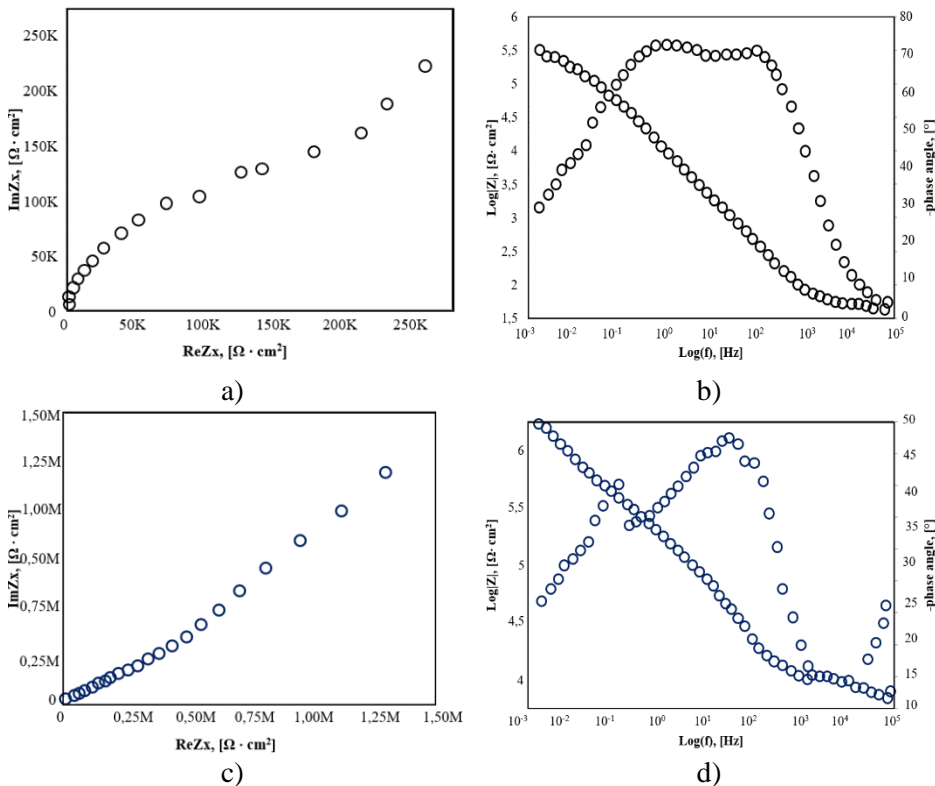
Rysunek 3. Przykładowe wyniki topografii powierzchni a) widok skanu 3D mikroskopu sił atomowych dla obszaru $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ próbek w stanie wyjściowym M1, b) widok skanu 3D mikroskopu sił atomowych dla obszaru $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ próbek z warstwą tlenku cynku M2

Wyniki jakościowej analizy fazowej przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej przedstawiono na Rysunku 4. Dla próbek w stanie wyjściowym M1, potwierdzono dwufazową strukturę $\alpha + \beta$. Zarejestrowano linie dyfrakcyjne w położeniach kątowych, charakterystycznych dla heksagonalnej fazy $\text{Ti}\alpha$ oraz regularnej fazy $\text{Ti}\beta$. Na podstawie względnych intensywności pików dyfrakcyjnych fazy $\text{Ti}\alpha$ można zauważyć, że preferencyjny układ płaszczyzn krystalograficznych (101) oraz (110). Linie dyfrakcyjne fazy $\text{Ti}\beta$ dla próbek występowały dla położenia kątowego $2\theta = 57,8^\circ$, odpowiadającej płaszczyźnie (200) oraz w asymetrycznie poszerzonej linii dyfrakcyjnej przy położeniu kątowym $2\theta = 40,18^\circ$, odpowiadającej głównie fazy $\text{Ti}\alpha$ (101) przy czym kształt tego pików można uznać za nałożenie się pików fazy $\text{Ti}\alpha$ (101) z pikami fazy $\text{Ti}\beta$ (110). W przypadku próbek z warstwą tlenku cynku serii M2, ujawniono strukturę nanokrystaliczną powłoki ZnO z orientacją różnych faz, charakterystyczną dla heksagonalnego wurzytu. Zarejestrowano główną linię dyfrakcyjną dla kąta $2\theta = 37,1^\circ$ wzdłuż płaszczyzny (010) oraz linie dyfrakcyjne o niższym natężeniu. Zidentyfikowano również linie dyfrakcyjne w charakterystycznych położeniach kątowych dla materiału podłoża (stop Ti6Al4V), co było efektem małej grubości uzyskanych powłok (około 200 nm).



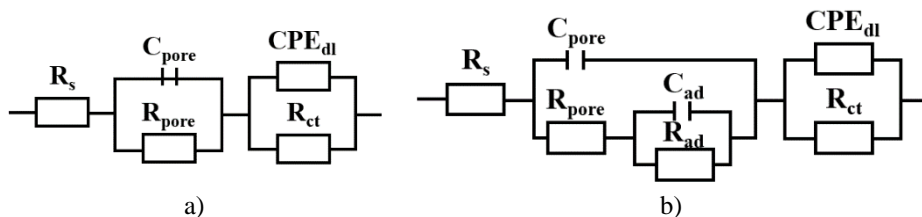
Rysunek 4. Przykładowe wzory XRD a) próbki w stanie wyjściowym M1, b) próbki z warstwą tlenku cynku M2

Przykładowe widma ESI dla obu badanych grup próbek przedstawiono na Rysunku 5. Na podstawie otrzymanych wyników, można zauważyć, że diagram Nyquista dla próbek w stanie wyjściowym przedstawia dwie stałe czasowe w postaci fragmentów półkoli o różnym stopniu zniekształcenia, zarówno dla małych i dużych zakresów częstotliwości (Rysunek 5 a). Z kolei dla próbek z warstwą tlenku cynku M2 widoczne jest pojedyncze zniekształcone wycinki półkoli (Rysunek 5 c). Zwiększający się promień półokręgów dla próbek z warstwą tlenku cynku M2 wskazuje na największy opór dla prądu elektrycznego na granicy faz analizowanego układu korozyjnego. Analiza diagramów Bodeg wskazuje, że moduł impedancji układów korozyjnych obu grup badanych próbek zmniejszał się wraz ze zwiększeniem częstotliwości w całym zakresie badania (Rysunek 5 b i d). W całym badanym zakresie częstotliwości próbki z warstwą tlenku cynku M2 wykazywały większe wartości modułu impedancji w porównaniu do próbek w stanie wyjściowym. Dodatkowo, zarówno dla próbek w stanie wyjściowym M1, jak i z warstwą tlenku cynku M2 fazowe wykresy Bodego prezentują dwie stałe czasowe, rejestrowane odpowiednio przy niskich i średnich zakresach częstotliwości dla próbek serii M1 (Rysunek 5 b) oraz przy niskich i średnich częstotliwościach dla próbek serii M2. Obecność dwóch stałych czasowych wynika ze struktury warstwy tlenkowych, kształtowanych na powierzchniach badanych próbek, a mianowicie z obecności w powłoce struktury morfologicznej zewnętrznej warstwy porowatej (maksimum w obszarze wysokiej częstotliwości) i wewnętrznej nieporowatej podwarstwy (maksimum w zakresach średnich i/lub niskich częstotliwościach). Wartości maksymalnego przesunięcia kąta fazowego dla obu grup próbek są zbliżone i mieszczą się w zakresie od 70 do 75 °, z kolei nachylenia $\log |Z|$ w całym zakresie zmian częstotliwości były zbliżone do -1 , co wskazuje na pojemnościowy charakter warstwy porowatej.



Rysunek 5. Przykładowe wyniki ESI a) próbki w stanie wyjściowym M1 wykres Nyquista, b) próbki w stanie wyjściowym M1 wykres Bode, c) próbki warstwą tlenku cynku M2 wykres Nyquista, d) próbki z warstwą tlenku cynku M1 wykres Bode

Dla próbek w stanie wyjściowym M1 do analizy danych ESI wykorzystano obwód równoważny o dwóch stałych czasowych, co wskazuje na występowanie dwóch podwarstw (Rysunek 6 a). Obwód zastępczy składał się elementów: $C_{\text{pore}}/CPE_{\text{pore}}$ (pojemność powierzchni porowatej dwuwarstwowej) i R_{pore} (odporność podwójnej warstwy-porowatej powierzchni), które są przedstawicielami elektrycznej warstwy porowatej, podczas gdy CPE_{dl} i R_{ct} reprezentują rezystancyjne i nieidealne zachowanie pojemnościowe folii pasywnej. W przypadku próbek z warstwą tlenku cynku M2 widma impedancyjne, zinterpretowano przez porównanie z modelem, w którym uważa się, że folia pasywna ma strukturę porowatą i wykazuje nieidealne zachowanie pojemnościowe (Rysunek 6 b). Rad to opór przenoszenia ładunku w procesie elektrochemicznym zachodzącym w porach, a $C_{\text{ad}}/CPE_{\text{ad}}$ stanowi pojemność warstwy adsorpcyjnej.



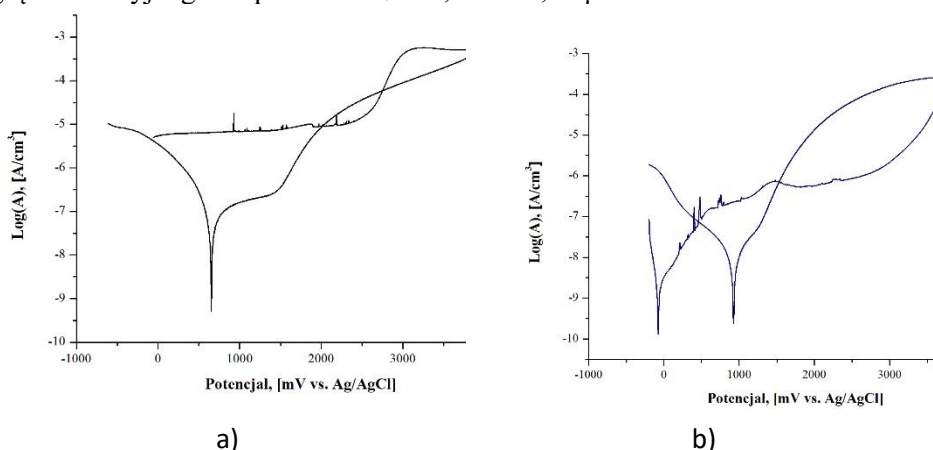
Rysunek 6. Przykładowe elektryczne układy zastępcze a) próbki w stanie wyjściowym M1, b) próbki z warstwą tlenku cynku M2

Tabela 2 przedstawia obliczone wartości paramentów elementów odwodów zastępczych. Wartości R_{pore} , związane z dyfuzją przez pory warstwy tlenkowej, są wyższe dla próbek z warstwą tlenku cynku M2 w porównaniu do wartości zarejestrowanych dla próbek w stanie wyjściowym M1, co wskazuje na obecność mniejszych porów dla próbek poddanych modyfikacjom powierzchni. Dodatkowo, można zauważyć, że dla obu grup próbek wartości oporów R_{pore} są mniejsze od wartości oporów R_{ct} , co oznacza że porowata warstwa zewnętrzna wykazuje mniejszą rezystancję w porównaniu do warstwy wewnętrznej. Duże wartości R_{ct} , potwierdzają tworzenie się ochronnych warstw tlenkowych z możliwością wysokiej ochrony przed korozją. W przypadku próbek z warstwą tlenku cynku M2, zarejestrowano prawie dwukrotnie większa wartości oporu $R_{ct} = 885 \pm 58 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, w porównaniu do próbek w stanie wyjściowym $R_{ct} = 449 \pm 102 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, co wskazuje na najwyższą odporność korozyjną próbek modyfikowanych powierzchniowo.

Tabela 2. Wyniki EIS

		M1	M2
$R_s, [\Omega \cdot \text{cm}^2]$		80	80
$R_{ad}, [\Omega \cdot \text{cm}^2]$		-	40
C_{ad}		-	2
CPE_{ad}	$Y_{ad},$ $[\text{k}\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}]$	-	-
	n_{ad}	-	-
$R_{pore}, [\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2]$		28 ± 9	81 ± 14
$C_{pore}, [\mu\text{F}]$		75 ± 12	13
CPE_{pore}	$Y_{pore},$ $[\text{k}\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}]$	-	-
	n_{pore}	-	-
$R_{ct}, [\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2]$		449 ± 102	885 ± 58
CPE_{dl}	$Y_{dl},$ $[\text{k}\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}]$	$4,12 \times 10^{-5}$ \pm $0,47 \times 10^{-5}$	$6,59 \times 10^{-6}$ \pm $0,33 \times 10^{-6}$
	n_{dl}	$0,78 \pm 0,1$	$0,65 \pm 0,05$

Reprezentatywne krzywe polaryzacji anodowej obu grup próbek przedstawiono na Rysunku 7, a parametry charakteryzujące odporność korozyjną zestawiono w Tabeli 3. Na podstawie analizy uzyskanych wyników, można zauważyć, że badane próbki wykazują odmienne mechanizmy korozyjne. W przypadku próbek w stanie wyjściowym M1 nachylenie gałęzi anodowej było zbliżone do nachylenia gałęzi katodowej, co wskazuje na mieszaną kontrolę zjawisk korozyjnych. Średnie wartości składowych Tafela dla próbek serii M1 wynosiły odpowiednio $b_a = 64 \pm 9$ mV dla składowej anodowej i $b_c = 67 \pm 7$ mV dla składowej katodowej. Z kolei w przypadku próbek z warstwą tlenku cynku M2 zarejestrowano mniejsze wartości składowej katodowej $b_c = 88 \pm 9$ mV, w porównaniu do składowej anodowej $b_a = 256 \pm 14$ mV, co może sugerować aktywne anodowe roztwarzanie warstwy tlenkowej w warunkach badania. Dalsza analiza krzywych polaryzacji obu grup próbek wykazała istnienie obszarów pasywacji w stanie ustalonym (Plateau), świadczącym o tworzeniu się cienkich warstw tlenkowych. Próbki w stanie wyjściowym M1 charakteryzowały się większą skłonnością do tworzenia warstw pasywnych ze względu na szeroki Plateau w porównaniu do próbek modyfikowanych powierzchniowo M2. W przypadku próbek serii M1, odnotowano występowanie potencjału transpasywacji E_{tr} , świadczącego o przebudowie warstwy pasywnej (Rysunek 7 a). W przypadku próbek serii M2 przebieg krzywych anodowych wskazywał na występowanie potencjału przebicia E_{cp} , wskazującego na inicjację tworzenia się wżerów korozyjnych (Rysunek 7 b). Jednak dla próbek z warstwą ZnO (M2), stwierdzono dodatni wzrost wartości potencjału przebicia $E_{cp} = 2958 \pm 78$ mV w stosunku do wartości potencjałów transpasywacji E_{tr} , otrzymanych próbek w stanie wyjściowym M1, co sugeruje lepszą odporność korozyjną próbek modyfikowanych powierzchniowo. Dla próbek w stanie wyjściowym P27 średnia wartość gęstości prądu korozyjnego wynosiła $i_{kor} = 0,028 \pm 0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Z kolei osadzenie warstwy tlenku cynku skutkowało znacznym obniżeniem gęstości prądu korozyjnego do poziomu $i_{kor} = 0,003 \pm 0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



Rysunek 7. Przykładowe krzywe polaryzacji anodowej a) próbki w stanie wyjściowym M1, b) próbki z warstwą tlenku cynku M2

Tabela 3. Wyniki odporności na korozję

Nazwa	E_{korr} , [mV]	E_{tr} , [mV]	E_p , [mV]	E_{cp} , [mV]	b_a , [mV]	b_c , [mV]	R_p , [k Ω · cm ²]	i_{corr} , [μ A/cm ²]
M1	-298 ± 21	2410 ± 120	-	-	64 ± 9	67 ± 7	469 ± 87	0,028 ± 0,01
M2	-85 ± 12	-	2958 ± 78	1120 ± 98	256 ± 14	88 ± 9	10973 ± 212	0,003 ± 0,001

4. Wnioski

Materiałem do badań był stop Ti6Al4V, wytworzony technologią selektywnego spiekania laserowego. obserwacje morfologii powierzchni próbek w stanie wyjściowym, wykazały brak wad powierzchniowych. Próbki charakteryzowały się dwufazową strukturą $Ti\alpha + Ti\beta$. Wstępna analiza jakości powierzchni próbek modyfikowanych powierzchniowo, wykazała że warstwa tlenku cynku była jednorodna oraz w pełni pozbawiona wad powierzchniowych. Na podstawie obserwacji mikroskopowych, uwidoczniono kolumnową orientację ziaren bez dominującego kierunku ich ułożenia. Skład chemiczny próbek potwierdzoną metodą EDS, wykazując obecność linii energetycznych charakterystycznych dla cynku oraz tlenu. Dodatkowo zarejestrowano również linie energetyczne pochodzące od materiału podłoża w położeniach charakterystycznych dla fazy $Ti\alpha$. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, pozytywny wpływ modyfikacji powierzchni stopu Ti6Al4V poprzez osadzanie warstwy tlenku cynku metodą ALD na odporność korozyjną. Zgodnie z wynikami uzyskanymi metodą ESI można stwierdzić, że osadzanie warstwy ZnO na powierzchni stopu Ti6Al4V prowadziło do wysokiej stabilności elektrochemicznej warstwy tlenkowej, o czym świadczy stosunkowo wysoka wartość oporu przeniesienia ładunku przez granicę faz R_{ct} . Wyniki badania odporności korozyjnej metoda potencjodynamiczną potwierdziły zachowanie ESI. W przypadku próbek w stanie wyjściowym charakter przebiegu krzywych anodowych był charakterystyczny dla materiałów o wysokiej odporności korozyjnej – zidentyfikowano obecność potencjału transpasywacji, świadczącego o przebudowie warstw pasywnych, tworzonych dla próbek serii M1 w procesach samorzutnych. Z kolei dla próbek z warstwą tlenku cynku odnotowano występowanie pętli histerezy, a tym samym potencjału przebicia, wskazującego na inicjację tworzenia wżerów. Krzywa potencjodynamiczne wykazała jednak obecność potencjału repasywacji, tym samym wskazując na procesy ponownego formowania na powierzchni próbek serii M2 warstwy tlenkowej i/lub produktów korozji. Dodatkowo, wartość potencjału przebicia otrzymana dla próbek z warstwą tlenku cynku M2, była większa w porównaniu do wartości potencjału transpasywacji, zarejestrowanej dla próbek w stanie wyjściowym M1,

co świadczy o pozytywnym wpływie warstwy tlenku cynku na odporność korozyjną stopu Ti6Al4.

Literatura

1. Souza J.C.M., Barbosa S.L., E. Ariza, J.P. Celis, L.A. Rocha, Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides, *Wear*, 2012, vol. 292–293, str. 82 – 88.
2. Hung K.Y., Lo S.C., Shih C.S., Yang Y.C., Feng H.P., Lin Y.C., Titanium surface modified by hydroxyapatite coating for dental implants, *Surface Coatings Technology*, 2013, vol. 231, str. 337–345.
3. Denard P.J., Raiss P., Gobezie R., Edwards T.B., Lederman E., Stress shielding of the humerus in press-fit anatomic shoulder arthroplasty: review and recommendations for evaluation, *J Journal of Shoulder and Elbow Surgery*, 2018, vol. 27, str. 1139–1147.
4. Yang B., Uchida M., Kim H.M., Zhang X., Kokubo T., Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials*, 2004, vol. 25, str. 1003–1010.
5. Kiel M., Szewczenko, J. Marciniak, K. Nowińska, Electrochemical properties of Ti-6Al-4V ELI alloy after anodization, in: *Lect. Notes Comput. Sci. (Including Subser. Lect. Notes Artif. Intell. Lect. Notes Bioinformatics)*, 2012, str. 369–378.
6. Marciniak J., *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
7. Eliaz N., *Corrosion of metallic biomaterials: A review*, *Materials*, 2019, vol. 12.
8. Leskelä M., Ritala M., *Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures*, *Thin Solid Films*, 2002: str. 138–146.
9. Gieraltowska S., Wachnicki L., Witkowski B.S., Mroczynski R., Dłuzewski P., Godlewski M., *Characterization of dielectric layers grown at low temperature by atomic layer deposition*, *Thin Solid Films*, 2015, vol. 577, str. 97–102.
10. Lipovsky A., Nitzan Y., Gedanken A., Lubart R., *Antifungal activity of ZnO nanoparticles-the role of ROS mediated cell injury*, *Nanotechnology*, 2011, vol. 22/
11. Basiaga M., Walke W., Staszuk M., Kajzer W., Kajzer A., Nowińska K., *Influence of ALD process parameters on the physical and chemical properties of the surface of vascular stents*, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2017, vol. 17, str. 32–42.

Badanie wpływu modyfikacji powierzchni przez nanoszenie warstw tlenku cynku metodą ALD na własności stopu Ti6Al4V

Słowa kluczowe: Ti6Al4V, ALD, ZnO, ESI, badanie odporności na korozję

Streszczenie: Tytan i jego stopy charakteryzują się wysoką biokompatybilnością oraz dobrą odpornością na korozję dzięki zdolności do tworzenia warstwy tlenku TiO₂. Jednak produkty degradacji tytanu mogą powodować reakcje alergiczne, zapalne i resorpcję kości. Dodatkowo proces korozji Ti6Al4V w środowisku organizmu człowieka może być intensyfikowany przez obniżone pH i stężenie związków chlorkowych. Celem artykułu była analiza odporności korozyjnej stopu Ti6Al4V oraz wpływu tlenku cynku osadzanego metodą osadzania warstw atomowych na poprawę ich właściwości fizykochemicznych. Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe przy użyciu skaningowe mikroskopu elektronowego, wyposażonego detektor elektronów SE oraz EDS oraz mikroskop sił atomowych. Przeprowadzono również analizę fazową metodą XRD. W ramach oceny właściwości fizykochemicznych próbek przeprowadzono korozji wżerowej i korozji impedancyjnej.

Investigation of the influence of surface modification by applying zinc oxide layers by the ALD method on the properties of Ti6Al4V alloy

Keywords: Ti6Al4V, ALD, ZnO, EIS, corrosion resistance test

Abstract: Titanium and its alloys are characterized by high biocompatibility and good corrosion resistance as a result of the ability to form a TiO₂ oxide layer. However, the titanium degradation products may cause allergic, inflammatory reactions, and bone resorption. Additionally, the corrosion process of Ti6Al4V in the human body environment may be intensified by a decreased pH and concentration of chloride compounds. The purpose of this article was to analyze the corrosion resistance of the Ti6Al4V alloy, and the influence of zinc oxide deposited by the atomic layer deposition method on the improvement of their physicochemical behaviour. Microscopic observations were carried out using a scanning electron microscope equipped with an SE and EDS electron detector and an atomic force microscope. Phase analysis using the XRD method was also performed. As part of the assessment of the physicochemical properties of the tested samples the pitting corrosion and impedance corrosion were carried out.

Mariusz Zalewski¹

Fluorowane polimery w przemyśle i medycynie

1. Wstęp

Fluor jest niemetalem, występującym w postaci dwuatomowej cząsteczki F₂. Jest silnie trującym gazem, jednak ze względu na najwyższą elektroujemność spośród wszystkich pierwiastków w układzie okresowym odznacza się największą reaktywnością. Dzięki tej właściwości w łatwy sposób można wprowadzić go do cząsteczki związku organicznego, zastępując nim atomy wodoru, bez znaczącego zwiększenia jej wymiarów. Wiązanie węgiel-fluor, którego energia wynosi 485 kJ·mol⁻¹, jest najmocniejszym wiązaniem w chemii organicznej. Ze względu na ten fakt, fluorowanie powszechnie stosowanych chemikaliów powoduje znaczne zwiększenie ich stabilności nawet w ekstremalnych warunkach. Obecnie fluor zawarty jest w wielu cząsteczkach wykorzystywanych między innymi w chemii medycznej, agrochemikaliach, biologii chemicznej czy chemii materiałowej [1], [2].

Dużą grupę obecnie rozwijanych fluorowanych cząsteczek stanowią leki, gdzie ponad 20% używanych substancji posiada w swojej strukturze atomy fluoru [3]. Zastosowanie fluoru powoduje znaczny wzrost stabilności metabolicznej, zwiększoną możliwość penetracji błon komórkowych oraz zwiększenie powinowactwa w terapiach celowanych [1]. Przyłączenie atomów fluoru do białek i peptydów nadaje im interesujące właściwości. Stwierdzono, że białka i peptydy zawierające fluorowane aminokwasy, takie jak leucyna i fenyloalanina, mają znacznie lepszą stabilność termiczną i chemiczną w porównaniu z ich niefluorowanymi odpowiednikami [4], [5]. Fluor, w przypadku białek oraz peptydów, może również skutecznie wpływać na ich parametry, takie jak kształt struktury, możliwość uporządkowania w przestrzeni, bioaktywność oraz właściwości mechaniczne [6], [7]. Ze względu na brak atomów fluoru w organizmach, chemikalia i materiały zawierające fluor mogą być stosowane jako środki kontrastowe do rezonansu magnetycznego. Jądro fluoru posiada spin 1/2 i porównywalny stosunek żyromagnetyczny z jądrem ¹H (40,08 do 42,58 MHz·T⁻¹), ale znacznie większą dyspersję przesunięcia chemicznego (>350 do ~10 ppm) [8] oraz wysoką wrażliwość na otaczające środowisko [9].

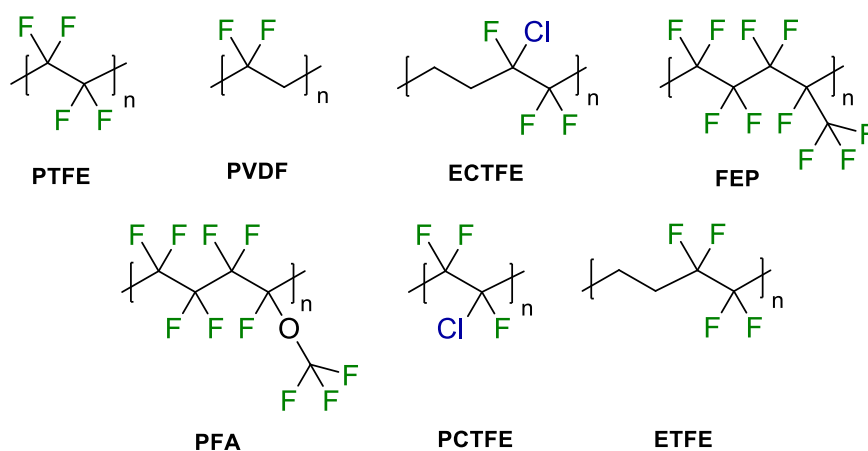
2. Fluorowane polimery – początki

W 1938 roku w laboratorium firmy DuPont w New Jersey Roy J. Plunkett wytworzył pierwszy polimer zawierający w swojej strukturze fluor – poli(tetrafluoroetylen). Dwadzieścia lat później firma DuPont opatentowała

¹ Mariusz.Zalewski@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/rch/>

metodę syntezy tego polimeru oraz zastrzegła produkt znakiem towarowym – Teflon – używanym powszechnie do dziś [10]. Od tego momentu fluorowane polimery (FP) stały się przedmiotem badań naukowców z całego świata, a możliwości ich zastosowania poszerzają się z każdym kolejnym rokiem.

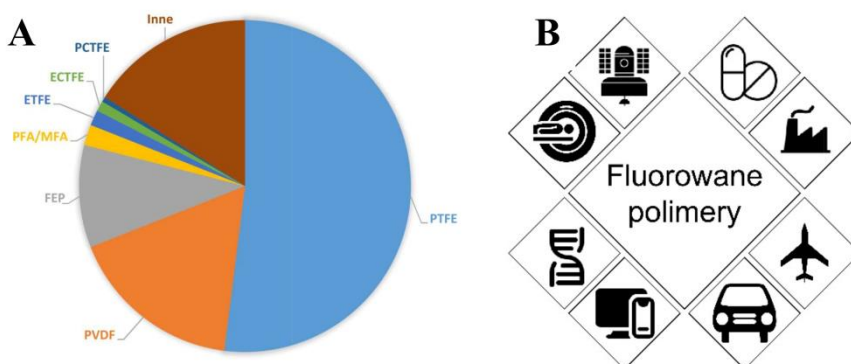
Fluorowane polimery wykorzystywane są niemal w każdej dziedzinie życia (Rysunek 2B). Począwszy od branży samochodowej i lotniczej, gdzie ze względu na swoje właściwości (odporność zarówno na wysokie temperatury oraz na czynniki chemiczne) stosowane są jako elementy z tworzywa sztucznego. Właściwości optyczne, odporność na działanie ognia oraz niskie powinowactwo do zanieczyszczeń sprawiają, że elementy zbudowane z FP używane są w branżach telekomunikacyjnej, elektronicznej oraz chemicznej.



Rysunek 1. Struktury najważniejszych, wytwarzanych na skalę przemysłową FP [opracowanie własne]

Wprowadzenie fluoru do polimerów generuje wiele materiałów o wysokich parametrach użytkowych, tj. politetrafluoroetylen (PTFE, Teflon, Rysunek 1) i polifluorek winylidenu (PVDF, Rysunek 1) [11]. Dzięki silnemu wiązaniu C–F są odporne na kwasy, zasady, utlenianie, korozję i ciepło [12]. Wyróżniają się również niskim współczynnikiem załamania światła, niską palnością oraz niską energią powierzchniową [13]. Fluoropolimery mają różne struktury, od półkryształicznych do amorficznych, i mogą prowadzić do powstania tworzyw termoplastycznych, duroplastów i elastomerów [14]. Aby uzyskać powierzchnie superhydrofobowe i odporne chemicznie zostały one przetworzone w różne nanostruktury na powierzchni podłoża, [15], [16]. Powierzchnie te są trudne do zwilżania wodą i niefluorowanymi rozpuszczalnikami dzięki czemu mogą być stosowane w instalacjach do zbierania wody, do ochrony przed porostami oraz do powlekania powierzchni samooczyszczających. PTFE jest najważniejszym fluoropolimerem i stanowi ponad 50% całego rynku tych polimerów (Rysunek 2A) [17]. W 2019 roku wartość wyprodukowanych fluoropolimerów wynosiła 7,7

mln dolarów, a prognozy przewidują wzrost wartości rynku do około 12 mln dolarów w 2027 [18].



Rysunek 2 A) udział poszczególnych FP w rynku, B) główne zastosowania FP [opracowanie własne na podstawie [7], [8]]

2.1. Perfluorowane węglowodory

Perfluorowane węglowodory (PFC) są cząsteczkami inertnymi oraz nietoksycznymi dla organizmu, mającymi szerokie zastosowanie w medycynie [19]. Ze względu na niską polarność i słabe oddziaływania van der Waalsa, PFC charakteryzują się wysoką prężnością par, niską lepkością i niskim współczynnikiem tarcia. Cechują się one również wysokim powinowactwem do cząsteczek gazów, między innymi tlenu, dzięki czemu mogą służyć jako nośniki dostarczające gaz. Używane były w przeszłości jako substytut krwi, który dzięki szybkiemu napowietrzeniu organów pozwalał uniknąć niedotlenienia oraz niedokrwienia [20]. Ze względu na niską międzycząsteczkową siłę przyciągania i wysoką prężność par, PFC były szeroko stosowane jako kontrasty do obrazowania ultradźwiękowego [21], jako lubrykanty do zastosowań samoczyszczących i przeciwporostowych [22] oraz inhalatory do leków oddechowych [23]. PFC mogą być usuwane z organizmu przez układ siateczkowo-śródbłonkowy i wydychanie.

W ciągu ostatniej dekady wytworzono znaczną liczbę rozpuszczalnych w wodzie fluoropolimerów do zastosowań biomedycznych. Polimery te zastosowano jako nośniki do dostarczania genów, białek błonowych, leków i terapii fotodynamicznej (PDT), a także jako środki kontrastowe ^{19}F MRI oraz materiały przeciwporostowe/przeciwbakteryjne.

3. Metody polimeryzacji

Polimery powstają w wyniku reakcji polimeryzacji. Podczas jej przeprowadzania związki chemiczne o niskiej masie cząsteczkowej (lub ich mieszanina), czyli monomery, reagują ze sobą tworząc cząsteczki o wielokrotnie większej masie cząsteczkowej. Reakcja ta zachodzi do momentu, w którym

wyczerpią się wolne grupy funkcyjne. Najczęściej używane są monomery zawierające wiązania wielokrotne (podwójne lub potrójne), ale możliwe jest również przeprowadzenie polimeryzacji przy użyciu nietrwałych związków o budowie cyklicznej, takich jak tlenki alkilenów, laktony czy bezwodniki. Można wyróżnić dwa główne rodzaje polimeryzacji: polimeryzację łańcuchową oraz stopniową (polikondensację).

3.1. Polimeryzacja łańcuchowa

Polimeryzacja łańcuchowa, jako proces syntetyczny, umożliwił produkcję materiałów, które ułatwiają życie milionom ludzi. Szczególnie ważnym rodzajem polimeryzacji łańcuchowej jest polimeryzacja wolnorodnikowa. Była ona napędzana postępowaniem technologicznym, a jej komercjalizacja często wyprzedzała naukowe zrozumienie. Na przykład polistyren i poli(metakrylan metylu) były w produkcji komercyjnej, zanim zrozumiano wiele aspektów procesu polimeryzacji łańcuchowej [24].

Polimeryzacja wolnorodnikowa (podobnie jak wszystkie polimeryzacje łańcuchowe) przebiega poprzez mechanizm łańcuchowy, który zasadniczo składa się z czterech różnych typów reakcji z udziałem wolnych rodników [24]:

- (1) generowanie rodników z form nierodnikowych (inicjacja),
- (2) addycja rodnikowa do podstawionego alkeny (propagacja),
- (3) reakcje przeniesienia atomu i abstrakcji atomu (przeniesienie łańcucha i terminacja przez dysproporcjonowanie),
- (4) reakcje rekombinacji rodnikowo-rodnikowej (terminacja przez kombinację).

Cechą charakterystyczną dla tego rodzaju polimeryzacji jest to, że każda z powyższych reakcji zachodzi jednocześnie w czasie trwania reakcji. Wynika z tego, że stopień polimeryzacji powstającego polimeru nie zmienia się w czasie trwania reakcji i praktycznie nie zależy od stopnia przereagowania monomerów. W klasycznej polimeryzacji rodnikowej już w pierwszych sekundach reakcji obserwuje się gwałtowny wzrost średniego stopnia polimeryzacji.

Polimeryzacja łańcuchowa często jest dzielona ze względu na rodzaj użytego inicjatora oraz natury centrum aktywnego:

- rodnikowa – proces polimeryzacji obejmuje reakcje addycji wolnych rodników do podwójnego wiązania w cząsteczce monomeru.
- jonowa - inicjowana jest przez katalizator w postaci jonowej. W polimeryzacji kationowej katalizatorem są najczęściej jony wodorowe pochodzące od kwasów, natomiast w polimeryzacji anionowej zasada. Mogą nią być amidki lub wodorki metali I grupy lub związki metaloorganiczne.
- koordynacyjna – centrum aktywne ma charakter związku kompleksowego.
- z przeniesieniem grupy – centrum aktywne odtwarzane jest po każdym akcie propagacji. Ma to miejsce poprzez przeniesienie grupy funkcyjnej z narastającego łańcucha na cząsteczkę monomeru lub inicjatora.

- z przeniesieniem atomu – następuje przeniesienie pojedynczego atomu z narastającego łańcucha. Szczególnym przypadkiem takiej polimeryzacji jest ATRP.
- z otwarciem pierścienia – w tym przypadku monomer nie posiada grup funkcyjnych typowych dla polimeryzacji, a inicjacja zachodzi ze względu na możliwość otwarcia pierścienia. Związki te częściej wykorzystuje się w polimeryzacji stopniowej.

3.2. Polimeryzacja stopniowa

Większość naturalnych polimerów stosowanych we wczesnych latach rozwoju polimerów to polimery kondensacyjne. Synteza pierwszego, prawdziwie syntetycznego materiału polimerowego, czyli bakelitu, została dokonana przez Leo Baekelanda w 1907 roku, poprzez typową, stopniową polimeryzację fenolu i formaldehydu [25]. Pionier nauki o polimerach syntetycznych, Wallace Carothers, jako lider grupy badawczej w DuPont, opracował nowy sposób wytwarzania poliestrów poprzez polimeryzację stopniowego wzrostu. Była to pierwsza reakcja zaprojektowana i przeprowadzona w konkretnym celu wytworzenia cząsteczek polimeru o dużej masie cząsteczkowej, a także pierwsza reakcja polimeryzacji, której wyniki zostały przewidziane przez teorię naukową. Carothers opracował serię równań matematycznych opisujących zachowanie układów polimeryzacji stopniowego wzrostu, które do dziś są znane jako równania Carothersa. We współpracy z Paulem Florym, fizykiem oraz chemikiem, opracowali teorie, które opisują bardziej matematyczne aspekty polimeryzacji stopniowej, w tym kinetykę, stechiometrię i rozkład masy cząsteczkowej. Carothers jest również dobrze znany ze swojego wynalazku jakim jest nylon [26].

Polimeryzacja stopniowa różni się nieco od polimeryzacji łańcuchowej. Podstawowe różnice przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie różnic pomiędzy polimeryzacją stopniową, a łańcuchową

	POLIMERYZACJA STOPNIOWA	POLIMERYZACJA ŁAŃCUCHOWA
Sposób wzrostu łańcucha	Wzrost w całej objętości	Wzrost przez dodanie monomeru tylko na końcu łańcucha
Wykorzystanie monomeru w czasie trwania reakcji	Szybkie przereagowanie monomeru już we wczesnym etapie reakcji	Pewna część monomeru pozostaje nieprereagowana do końca reakcji

Tabela 2 cd. Zestawienie różnic pomiędzy polimeryzacją stopniową, a łańcuchową

Etapy reakcji	Podobne etapy powtarzane w całym procesie reakcji	Różne etapy działają na różnych etapach mechanizmu (inicjacja, propagacja, zakończenie i przeniesienie łańcucha)
Średnia masa cząsteczkowa polimeru	Średnia masa cząsteczkowa rośnie powoli przy niskiej konwersji, a do uzyskania dużej długości łańcucha wymagane jest duże przereagowanie substratu	Masa molowa łańcucha gwałtownie wzrasta na wczesnym etapie reakcji i pozostaje w przybliżeniu taka sama w ciągu całej polimeryzacji
Aktywność łańcucha po etapie terminacji	Brak etapu terminacji (łańcuchy ciągle aktywne i zdolne do narastania)	Utrata reaktywności łańcuchów po etapie terminacji
Inicjator	Brak konieczności użycia inicjatora	Konieczność użycia inicjatora

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [27]]

Podstawowe różnice między polimeryzacją łańcuchową, a stopniową obejmują odmienny przyrost stopnia polimeryzacji, czyli uzyskanie średniej masy cząsteczkowej, aktywność łańcucha w fazie terminacji oraz zastosowanie inicjatora. W przypadku polimeryzacji stopniowej następuje wykładniczy przyrost stopnia polimeryzacji wraz z postępem reakcji. Oznacza to, że stopień polimeryzacji zależy od długości prowadzenia reakcji polimeryzacji, a co za tym idzie od stopnia przereagowania monomerów. Dodatkowo nie występuje etap terminacji, przez co wielkość łańcucha wzrasta przez cały czas trwania reakcji polimeryzacji. Polimeryzacja stopniowa, w przeciwieństwie do łańcuchowej, nie wymaga wykorzystania inicjatorów.

3.3. Polimeryzacje używane do wytworzenia polimerów specjalnych

Fluorowane polimery używane, między innymi w biomedycynie muszą charakteryzować się odmiennymi właściwościami od wielkotonazowych polimerów, Główną cechą jest dobra rozpuszczalność w wodzie, odpowiednia masa cząsteczkowa oraz dyspersyjność. Klasyczne polimery fluorowane są w dużej części hydrofobowe. Z tego względu należy zastosować monomery wspomagające rozpuszczalność, takie jak metakrylan eteru metylowego oligo(glikolu etylenowego) (OEGMEA) [28], akrylan eteru metylowego glikolu

polietylenowego (PEGMEA) [29], 2-oksazolina [30] czy metakrylan 2-dimetyloaminoetylu (DMAEMA) [31].

Wśród metod polimeryzacji pozwalających otrzymać pożądane właściwości, prócz podstawowej rodnikowej [32], wyróżnić można:

- fotokontrolowaną polimeryzację rodnikową [33],
- polimeryzację odwracalnego przeniesienia łańcucha addycyjno-fragmentacyjnego (RAFT) [34],
- polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (ATRP) [35],
- polimeryzację otwierającą pierścień N-karboksybezwodnika (NCA-ROP) [36],
- polimeryzację przez metatezę z otwarciem pierścienia (ROPM) [37],
- polimeryzację jodo-enową [38],

Przykładem może być synteza wysoce rozpuszczalnych w wodzie fluoropolimerów (akrylanu 2,2,2-trifluoroetylu (TFEA) i MSEA) o zawartości fluoru do 19,3% wag. zsyntetyzowanych przy pomocy metody RAFT [39]. Fluoropolimery składające się z poli(oligo(etylenu) metakrylan eteru glikolu)metylowego (POEGMEMA) i poli(2,2,2-akrylan eteru metylowego trifluoroetylu) (PTFEMA) zsyntetyzowano za pomocą ATRP [40]. Fluoropolimery syntetyzowano również przez bezpośrednie addycje Michaela lub reakcje amino-oksiranowe między aminami i odczynnikami sieciującymi zawierającymi wiele epoksydów lub grupy akrylowych [41].

Rozpuszczalne w wodzie fluoropolimery można również otrzymać przez bezpośrednią polimeryzację wysoce rozpuszczalnych w wodzie monomerów fluorowych. Polimeryzacja RAFT N-(2-((2,2,2-trifluoroetylo)sulfinylo)etylo)akrylamidu (FSAM) pozwoliła na uzyskanie wysoce rozpuszczalnych fluoropolimerów o zawartości fluoru do 25% wag [42].

Większość fluoropolimerów nie ulega degradacji i według doniesień akumuluje się w organizmie, co może stanowić zagrożenie dla środowiska i zdrowia. W celu rozwiązania tego problemu, wytworzono fluoropolimery z degradowalnym szkieletem lub łańcuchami bocznymi. Dobrym przykładem mogą być degradowalne kopolimery zawierające fluor, które zostały wytworzone przez katalizowaną metalem polimeryzację rodnikową przy użyciu monomerów, takich jak OEGMEMA, metakrylanów perfluoroalkilu oraz cyklicznego acetalu ketenu 5,6-benzo-2-metyleno-1,3-dioksapanu (BMDO) [43]. Za zapewnienie dobrej rozpuszczalności w roztworach wodnych odpowiada w tym przypadku OEGMEMA podczas gdy BMDO ulega otwarciu pierścienia z monomerami winylowymi, które włączają do szkieletu polimeru degradowalne wiązania estrowe.

Innym przykładem może być synteza rozgałęzionych kopolimerów fluorowanych z monomerem sieciującym, takim jak dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA) [29] czy *N,N'*-bis(akryloilo)cystamina (BAC) [44]. Silnie rozgałęzione polimery fluorowe składające się z OEGMEMA i akrylanu trifluoroetlowego (TFEA) wytworzono metodą samokondensującej kopolimeryzacji winylowej (SCVP) przy użyciu techniki RAFT.

4. Specjalistyczne polimery do zastosowań biomedycznych

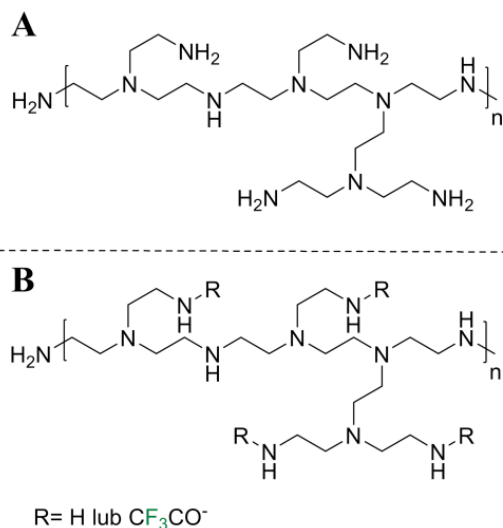
4.1. Fluoropolimery w terapiach dostarczania genów

Terapia genowa okazała się bardzo obiecująca w leczeniu różnych chorób, zwłaszcza chorób dziedzicznych. Jednak kliniczną translację genetycznych środków terapeutycznych utrudnia brak wydajnych i bezpiecznych nośników genów [45], [46]. W ostatnim czasie zaproponowano nośniki, w tym wirusy, lipidy, nanomateriały i polimery, które mogłyby pełnić rolę nośników do przenoszenia materiałów genetycznych do komórek docelowych, ale każdy z nich wykazywał pewne słabości w dostarczaniu genów eliminujące go z możliwości zastosowania [47], [48].

Podczas badań zauważono, że fluorowanie zmniejsza dawkę polimeru wymaganą do transfekcji genu. Większość polimerów wykorzystywanych do dostarczania genów to polimery kationowe [49], [50]. Polimery te stabilizują połączenie ujemnie naładowanych materiałów genowych w polikompleksy poprzez oddziaływania elektrostatyczne [48], [51]. Ponieważ polipleksy są łatwo destabilizowane przez sole, polianiony i białka surowicy zawarte w bogatym w nie środowisku fizjologicznym, do stabilizacji polipleksów wymagane jest użycie nadmiaru polimerów kationowych [52]. Zbyt duża zawartość polimerów kationowych w preparacie może zniszczyć błony komórkowe i wywołać reakcje zapalne oraz, co gorsze, spowodować śmierć komórki. Zaproponowano również strategię fluorowania polimerów kationowych, aby przewyciężyć to ograniczenie [53].

Fluorowanie polimerów poprawia penetrację tkanek i terapię genową *in vivo*. Fluoropolimery mają dobrą stabilność w surowicy, a zatem mogą osiągnąć wysoką wydajność transfekcji *in vivo*. Właściwości bioobojętne i przeciwporostowe ligandów fluoroalkilowych chronią polipleksy przed destabilizacją powodowaną przez polianiony i białka surowicy podczas krążenia krwi.

Zwiększona stabilność polipleksu *in vivo* może zoptymalizować biodystrybucję leków genowych i poprawić penetrację tkankową nanocząstek. Przykładem mogą być tutaj polipleksy oparte na PEI (Rysunek 3). Ze względu na ich stosunkowo duży rozmiar cząstek, po podaniu dożylnym gromadziły się głównie w płucach. Natomiast polipleksy utworzone przez jego fluorowaną pochodną obserwowano głównie w wątrobie [54]. To sugeruje potencjalne zastosowanie fluoropolimerów w terapii genowej ukierunkowanej na wątrobę.



Rysunek 3 Struktura PEI niefluorowanego (**A**) oraz jego fluorowanej pochodnej (**B**) [opracowanie własne na podstawie [38]]

4.2. Fluoropolimery w wewnątrzkomórkowym dostarczaniu białek i peptydów

Leki białkowe i peptydowe w ostatnich latach zrewolucjonizowały przemysł farmaceutyczny. Należy pamiętać, że ze względu na nieprzepuszczalność błony komórkowej większości białek, wszystkie leki białkowe są opracowywane w oparciu o cele znajdujące się poza komórką. Opracowanie wydajnych materiałów, które są w stanie dostarczać białka do żywych komórek, ma ogromne znaczenie dla poszerzenia różnorodności terapeutyków białkowych [55]. Bezpośrednie dostarczanie białek terapeutycznych do komórek może uniknąć wad terapii genowej, takich jak ryzyko rekombinacji genów i ograniczona wydajność transfekcji w komórkach pierwotnych [56]. Ponadto, obecnie opracowywane techniki biomedyczne, takie jak edycja genomu i immunoterapia, również wymagają metod dostarczania białek, takich jak rybonukleoproteina Cas9 i antygenów nowotworowych do środka komórek [57]. Z tego względu racjonalne projektowanie materiałów do dostarczania białek cytozolowych wzbudza w ostatnich latach spore zainteresowanie [56].

Fluorowanie polimerów promuje wewnątrzkomórkowe dostarczanie białek i peptydów. Polimery kationowe są szeroko stosowane jako nośniki genów w oparciu o mechanizm tworzenia polipleksów i internalizacji komórek wywołanych interakcjami jonowymi. Ujemne ładunki na białkach są znacznie mniejsze niż na kwasach nukleinowych, dlatego obecnie wyzwaniem jest przygotowanie stabilnych kompleksów polimer/białko, które mogą posłużyć do dostarczania tych białek do wnętrza komórki. Ze względu na fakt, że fluoropolimery charakteryzowały się doskonałymi właściwościami

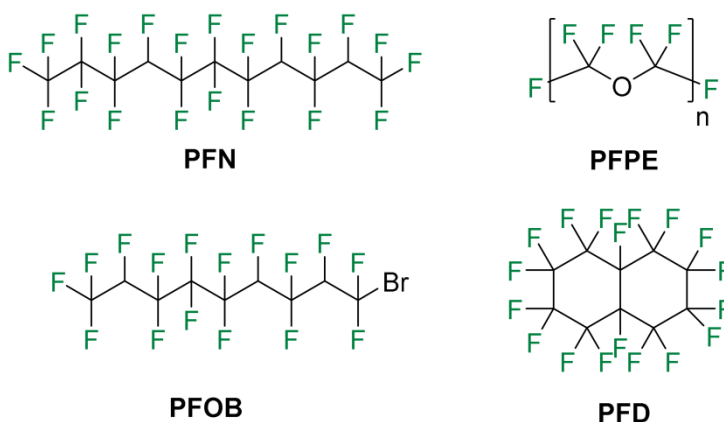
samoorganizującymi w roztworach wodnych, zaproponowano aby współorganizowały się z białkami poprzez oddziaływania jonowe i fluorofilowe.

4.3. Obrazowanie rezonansem magnetycznym z wykorzystaniem jąder ^{19}F

^{19}F MRI to nowa i wygodna technika diagnostyczna. Zapewnia bezinwazyjne obrazowanie, przy wykorzystaniu silnego pola magnetycznego [58]. Jądro ^{19}F ma porównywalną czułość MR do protonów (83% w stosunku do ^1H), jednakże ze względu na nieobecność jąder fluoru wewnątrz organizmu nie występuje tu praktycznie sygnał tła [59]. Z tego względu fluorowane substancje chemiczne mogą być stosowane jako sondy ilościowe do śledzenia komórek *in vitro* i *in vivo* [60], [44].

W przypadku obrazowania MRI, aby uzyskać wysoką czułość, wymagany jest krótki czas relaksacji spin-sieć (T_1) i stosunkowo długi czas relaksacji spin-spin (T_2). Ponieważ ^{19}F MRI zwykle wymaga sumowania wielu akwizycji w celu uzyskania wystarczającego stosunku sygnału do szumu (SNR – *ang. signal to noise ratio*), wysoki T_1 prowadzi do zmniejszonej szybkości akwizycji i SNR w czasie. Z drugiej strony, krótki T_2 może prowadzić do poszerzenia pików sygnałów ^{19}F i pogorszenia SNR. Intensywność sygnału ^{19}F MRI wzrasta proporcjonalnie do stężenia fluoru, a zatem w obszarze obrazowania wymagane jest wysokie stężenie magnetycznie równoważnych atomów fluoru.

Perfluorowane węglowodory (PFC), takie jak perfluorononan (PFN, Rysunek 4), bromek perfluorooktylu (PFOB, Rysunek 4), perfluorodekalina (PFD, Rysunek 4) i perfluoro-15-korona-5-eter (PFCE) zostały opracowywane jako sondy ^{19}F MRI [61], [62].



Rysunek 4 Struktury wybranych PFC [opracowanie własne]

PFC były zwykle wytwarzane w nanoemulsjach przy użyciu różnych środków powierzchniowo czynnych do ^{19}F MRI. Jednak nanoemulsje oparte o PFC mają znaczące wady, w tym słabą stabilność w warunkach fizjologicznych,

niejednorodność, rozszczerzone sygnały ^{19}F NMR (pochodzące od nierównocennych atomów fluoru) i długotrwałą akumulację w organizmie [63]. Sposobem na rozwiązanie tych problemów jest opracowanie środków kontrastowych do ^{19}F MRI opartych na fluoropolimerach.

PFPE (Rysunek 4) ze względu na wysoką zawartość fluoru (ponad 40 atomów fluoru w cząsteczce) oraz stosunkowo krótkie czasy relaksacji T_1 i T_2 jest szeroko stosowany w obrazowaniu ^{19}F MRI. Przykładem może być tu PFPE sprzęgnięty z barwnikami fluorescencyjnymi, a następnie koemulgowany w wodzie z tlenkiem PFPE, niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym Pluronic F-68 oraz PEI. W takim przypadku uzyskano stabilną i nietoksyczną nanoemulsję [64]. Metoda ta jest obecnie uważana za standard do śledzenia komórek *in vivo* za pomocą ^{19}F MRI (CellSense). Umożliwia ilościowy pomiar liczby komórek w danym miejscu, co określa się mianem „cytometrii *in vivo*”. Ponadto preparat został zatwierdzony przez FDA do użytku klinicznego, tj. do znakowania szczepionek przeciwnowotworowych opartych na komórkach dendrycznych [65]. Pomimo tych obiecujących osiągnięć wciąż istnieje wiele możliwości poprawy czułości nanoemulsji opartych na PFPE w rezonansie magnetycznym. W niedawnym badaniu opisano strategię zwiększania czułości MR nanoemulsji opartych na PFPE poprzez znaczne zmniejszenie T_1 dzięki użyciu jonów metali paramagnetycznych [60]. Obecność jonów paramagnetycznych w dużym stopniu wpływa na czas relaksacji T_1 poprzez dobrze znany efekt wzmocnienia relaksacji paramagnetycznej (PRE). Siła efektu PRE maleje wraz ze wzrostem odległości między paramagnetykiem, a jądrem. Dlatego do nanoemulsji opartych na PFPE wprowadzono paramagnetyczne jony metali, takie jak Fe^{3+} i Gd^{3+} .

Oprócz PFPE opracowano inne fluorowane polimery jako środki kontrastowe ^{19}F MRI [38], [66]. Większość fluoropolimerów wykazywała słabą czułość MRI ze względu na niską zawartość fluoru. Jednak zwiększenie zawartości fluoru w polimerze może zmniejszyć jego rozpuszczalność w wodzie, poszerza sygnały ^{19}F , zmniejsza T_2 i SNR poprzez samoorganizację polimeru. Ze względu na powyższe niedogodności zawartość fluoru w kontrastach ^{19}F MRI opartych na innych fluoropolimerach jest zwykle mniejsza niż 5% wag. Jest to wartość znacznie niższa niż w nanoemulsjach opartych na PFC i PFPE, przez co może być niewystarczająca, aby uzyskać odpowiednią czułość obrazowania. Aby rozwiązać ten problem, zaprojektowano rodzaj niejonowego fluoropolimeru PFSAM o wysokiej zawartości fluoru do 25% wag. [42].

Inną możliwością jest zastosowanie środków kontrastowych opartych o dendrymery. Dendrymery są hiperrozgałęzionymi polimerami o regulowanej wielkości i funkcjonalności powierzchni, a zatem stanowią doskonałe rusztowanie do konstruowania fluoropolimerów dla ^{19}F MRI [67]. Fluorodendrymery zawierające do 540 atomów fluoru zostały zsyntetyzowane w sposób wieloetapowy [68]. Dendrymery te mają wysoką gęstość grup trifluorometylowych (CF_3) na powierzchni, a zatem muszą być przetworzone w nanoemulsje do MRI ze względu na ich słabą rozpuszczalność w wodzie. Aby zapewnić rozpuszczalność w wodzie, skonstruowano amfifilowe dendrymery

posiadające zarówno funkcje powierzchniowe CF_3 , jak i oligo(glikol etylenowy) (OEG) [69]. Chociaż fluorodendrimery i hiperrozgałęzione fluoropolimery mogą posiadać wysoką zawartość fluoru, ich czułość MR jest niestety daleka od zadowalającej.

Materiały o zmiennym natężeniu sygnału MR są wysoce pożądane w diagnostyce różnych chorób [69]. Jonizowalne monomery, takie jak DMAEMA, zostały włączone do fluoropolimerów lub nanożeli za pomocą różnych strategii polimeryzacji [34]. Segmenty DMAEMA ulegają protonowaniu przy niższym pH, a tym samym zwiększają hydrofilowość i powodują pęcznienie polimerów lub nanożeli. Osiągnięcie podwyższonego T_2 możliwe byłoby przy zastosowaniu pH o odczynie kwaśnym. Aby poprawić czułość reakcji, do zaprojektowania ultraczułych fluoropolimerów do ^{19}F MRI zastosowano metakrylan 2-(diizopropylamino)etylu (DPA) o wartości pK_a na poziomie 6,1 [69].

Powyższy polimer zsyntetyzowano przez polimeryzację ATRP w reakcji trifluoroetanu (TFE) i DPA przy użyciu makroinicjatora na bazie PEG. Po sprotonowaniu polimeru zwiększona hydrofilowość DPA doprowadziła do rozpadu fluoropolimerów, a to radykalnie zwiększyło ruchliwość elementów fluoroorganicznych oraz intensywność MR. W rezultacie uzyskano 27-krotny wzrost SNR, gdy pH obniżono z 7,4 do 5,0.

Opracowanie fluoropolimerów o powinowactwie do konkretnego miejsca może zwiększyć stężenie fluoru w obrazowanej objętości, a tym samym poprawić czułość MRI [70]. Polimery można łatwo znakować aptamerami [71], galaktozą [72], mannozą i glukozą [73]. Przykładem może być hiperrozgałęziony fluoropolimer oparty na PFPE koniugowany z aptamerem peptydowym (SPWPRPTY) w celu ukierunkowania na raka. Aptamer może być ukierunkowany na białko szoku cieplnego 70 (Hsp70) ulegające nadekspresji w różnych komórkach nowotworowych [71]. W przypadku raka piersi akumulacja fluoropolimeru koniugowanego z aptamerem była 2,8-krotnie wyższa niż akumulacja nieukierunkowanego polimeru. Ponadto, w wyciętych guzach oznaczono wysoki czas relaksacji T_2 (107,3 ms) docelowego fluoropolimeru, co sugeruje możliwość dużej ruchliwości łańcuchów fluorowych w tkankach nowotworowych.

4.4. Inne zastosowania fluorowanych polimerów w medycynie

Fluoropolimery mają doskonałe właściwości samoorganizujące w roztworach wodnych, a złożone nanostruktury można dostosować do enkapsulacji cząsteczek zarówno hydrofobowych, jak i hydrofilowych [74]. Wiadomo, że prawie 25% sprzedawanych leków zawiera atomy fluoru, a leki zawierające fluor mają zwykle słabą rozpuszczalność w wodzie. Leki te mogą być kapsułkowane w fluoropolimerach poprzez połączenie efektu fluorofilowego i oddziaływań hydrofobowych [75].

PDT jest obiecującą metodą leczenia zmian nowotworowych w oparciu o naświetlanie światłem fotosensybilizatora, który przekształca tlen w ROS

(reaktywne formy tlenu), taki jak tlen singletowy ($^1\text{O}_2$). Pozwala na kontrolę terapii, a tym samym umożliwia uniknąć systematycznej toksyczności tradycyjnych leków chemioterapeutycznych. Chociaż kilka fotouczulaczy zostało zatwierdzonych do leczenia niektórych nowotworów, szerokie zastosowania PDT w badaniach klinicznych są ograniczone z powodu kilku wyzwań. Jednym z głównych wyzwań jest to, że sukces terapii PDT zależy od ilości tlenu. Skuteczność terapeutyczna jest więc ograniczona przez niedotlenione mikrośrodowisko w pobliżu guzów litych. Z tego powodu opracowano różne strategie w celu złagodzenia niedotlenienia guza [76]. Perfluorowane węglowodory były szeroko stosowane jako nośniki dostarczania tlenu ze względu na wysoką elektroujemność atomów fluoru i niskie międzycząsteczkowe siły przyciągania. Kilka perfluorowanych węglowodorów lub ich emulsji zostało zatwierdzonych do zapobiegania niedotlenienia lub niedokrwienia tkanek podczas operacji lub leczenia ostrej niewydolności oddechowej [20].

5. Podsumowanie

Jako materiały, fluoropolimery okazały się przydatne w różnych zastosowaniach przemysłowych, medycznych i w gospodarstwie domowym. Podstawowe właściwości jakimi się charakteryzują, czyli duża odporność chemiczna, odporność na wodę i zabrudzenia, wysoka trwałość oraz ulepszone właściwości optyczne oraz elektroniczne sprawiły, że fluoropolimery są preferowanym materiałem do wielu specjalistycznych zastosowań. W przemyśle fluoropolimerów dominują fluoroplastiki, a PTFE nadal znajduje się na pierwszym miejscu w wielkości produkcji i zastosowań pośród polimerów fluorowanych. Rynek fluoropolimerów rośnie obecnie w stałym tempie 5–8 % rocznie.

Fluoropolimery są również szeroko stosowane w biomedycynie, począwszy od dostarczania genów, białek i leków po MRI, substancje przeciwporostowe i przeciwbakteryjne. Zaproponowano różne metody, takie jak polimeryzacja rodnikowa, RAFT i ATRP, aby zsyntetyzować rozpuszczalne w wodzie fluoropolimery. Chociaż w tych zastosowaniach osiągnięto zauważalny postęp, nadal istnieje kilka wyzwań. Po pierwsze, powinniśmy zwrócić większą uwagę na toksyczność i kwestie środowiskowe fluoropolimerów.

Oprócz zdolności do degradacji polimeru, dla oczyszczenia organizmu zasadnicze znaczenie ma masa cząsteczkowa i długość łańcucha fluoroalkilowego. Wyznaczono, że wielkość cząsteczki odpowiedniej do szybkiego wydalenia z organizmu przez nerki wynosi poniżej 30 kDa. W niektórych przypadkach, zwłaszcza przy użyciu rozgałęzionych dendrymerów, masa cząsteczkowa znacznie przekracza barierę 30 kDa.

Chociaż w wielu badaniach zbadano relacje między strukturą a aktywnością fluoropolimerów w wyżej przytoczonych zastosowaniach, większość uwagi skupiono na chemii polimerów, a mniej na złożoności struktury. Tej kwestii należy poświęcić więcej uwagi w przyszłych badaniach. Na podstawie opisanych badań można założyć, że z czasem ilość zastosowań fluoropolimerów będzie

rosła, a większa uwaga będzie przyłożona do bardziej rozbudowanych i specyficznych polimerów zawierających fluor do specyficznych terapii celowanych.

Literatura

1. I. Ojima, "Exploration of Fluorine Chemistry at the Multidisciplinary Interface of Chemistry and Biology," *J. Org. Chem.*, vol. 78, no. 13, pp. 6358–6383, Jul. 2013.
2. M. A. Miller and E. M. Sletten, "Perfluorocarbons in Chemical Biology," *ChemBioChem*, vol. 21, no. 24, pp. 3451–3462, Dec. 2020.
3. K. Muller, C. Faeh, and F. Diederich, "Fluorine in Pharmaceuticals: Looking Beyond Intuition," *Science (80-.)*, vol. 317, no. 5846, pp. 1881–1886, Sep. 2007.
4. B. C. Buer, J. L. Meagher, J. A. Stuckey, and E. N. G. Marsh, "Structural basis for the enhanced stability of highly fluorinated proteins," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, no. 13, pp. 4810–4815, Mar. 2012.
5. E. N. G. Marsh, "Fluorinated Proteins: From Design and Synthesis to Structure and Stability," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 10, pp. 2878–2886, Oct. 2014.
6. C. Yuvienco, H. T. More, J. S. Haghpanah, R. S. Tu, and J. K. Montclare, "Modulating supramolecular assemblies and mechanical properties of engineered protein materials by fluorinated amino acids," *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 8, p. 2273–2278, 2012.
7. J. A. Loureiro *et al.*, "Fluorinated beta-sheet breaker peptides," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 16, pp. 2259–2264, Mar. 2014.
8. I. Tirotta *et al.*, "¹⁹F Magnetic Resonance Imaging (MRI): From Design of Materials to Clinical Applications," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 2, pp. 1106–1129, 2015.
9. J. J. Kasper *et al.*, "A Library of Fluorinated Electrophiles for Chemical Tagging and Materials Synthesis," *J. Org. Chem.*, vol. 81, no. 17, pp. 8095–8103, Sep. 2016.
10. "The History of Teflon™ Fluoropolymers." [Online]. Available: <https://www.teflon.com/en/news-events/history>.
11. C. M. Friesen and B. Améduri, "Outstanding telechelic perfluoropolyalkylethers and applications therefrom," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 81, pp. 238–280, Jun. 2018.
12. S. A. Mohammad, S. Shingdilwar, S. Banerjee, and B. Ameduri, "Macromolecular engineering approach for the preparation of new architectures from fluorinated olefins and their applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 106, p. 101255, Jul. 2020.
13. H. Peng, "Synthesis and Application of Fluorine-Containing Polymers with Low Surface Energy," *Polym. Rev.*, vol. 59, no. 4, pp. 739–757, Oct. 2019.
14. B. Améduri, B. Boutevin, and G. Kostov, "Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 105–187, Feb. 2001.
15. X. Zeng *et al.*, "Inspired by Stenocara Beetles: From Water Collection to High-Efficiency Water-in-Oil Emulsion Separation," *ACS Nano*, vol. 11, no. 1, pp. 760–769, Jan. 2017.
16. H. Wang, W. Li, and Z. Li, "Preparation of fluorinated PCL porous microspheres and a super-hydrophobic coating on fabrics via electrospraying," *Nanoscale*, vol. 10, no. 39, pp. 18857–18868, 2018.
17. B. Améduri, "The Promising Future of Fluoropolymers," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 221, no. 8, p. 1900573, Apr. 2020.
18. "Fluoropolymers Market by Product Type (PTFE, FEP, PVDF, Fluoroelastomer, PVF, PFA, ETFE, and Others), Application (Film, Tube, Sheet, Pipe, Membrane, Sealant, Roofing, Additives, and Others), and End-Use Industry (Transportation

- Equipment, Electrical & El.” [Online]. Available: <https://www.alliedmarketresearch.com/fluoropolymers-market>.
19. T. Zhang, Q. Zhang, J.-H. Tian, J.-F. Xing, W. Guo, and X.-J. Liang, “Perfluorocarbon-based nanomedicine: emerging strategy for diagnosis and treatment of diseases,” *MRS Commun.*, vol. 8, no. 2, pp. 303–313, Jun. 2018.
 20. J. G. Riess and M. P. Krafft, “Fluorinated materials for in vivo oxygen transport (blood substitutes), diagnosis and drug delivery,” *Biomaterials*, vol. 19, no. 16, pp. 1529–1539, Aug. 1998.
 21. S. Houvenagel *et al.*, “Comb-Like Fluorophilic-Lipophilic-Hydrophilic Polymers for Nanocapsules as Ultrasound Contrast Agents,” *Biomacromolecules*, vol. 19, no. 8, pp. 3244–3256, Aug. 2018.
 22. A. K. Epstein, T.-S. Wong, R. A. Belisle, E. M. Boggs, and J. Aizenberg, “Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, no. 33, pp. 13182–13187, Aug. 2012.
 23. B. Bharatwaj, L. Wu, J. A. Whittum-Hudson, and S. R. P. da Rocha, “The potential for the noninvasive delivery of polymeric nanocarriers using propellant-based inhalers in the treatment of Chlamydial respiratory infections,” *Biomaterials*, vol. 31, no. 28, pp. 7376–7385, Oct. 2010.
 24. K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization (Google eBook)*. 2003.
 25. V. Powers, “The Bakelizer,” *Am. Chem. Soc. Natl. Hist. Chem. Landmarks*, pp. 1–6, 1993.
 26. M. R.L., “The first nylon plant,” *Am. Chem. Soc.*, pp. 1–8, 1995.
 27. S. E. M. Selke, J. D. Culter, and R. J. Hernandez, *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*. Hanser Pub., 2004.
 28. S. S. Moonshi *et al.*, “A unique ^{19}F MRI agent for the tracking of non phagocytic cells: In vivo,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 17, pp. 8226–8239, 2018.
 29. K. J. Thurecht *et al.*, “Functional Hyperbranched Polymers: Toward Targeted *in Vivo* ^{19}F Magnetic Resonance Imaging Using Designed Macromolecules,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 15, pp. 5336–5337, 2010.
 30. O. Sedlacek, D. Jirak, M. Vit, N. Ziołkowska, O. Janouskova, and R. Hoogenboom, “Fluorinated Water-Soluble Poly(2-oxazoline)s as Highly Sensitive ^{19}F MRI Contrast Agents,” *Macromolecules*, vol. 53, no. 15, pp. 6387–6395, 2020.
 31. L. Nurmi, H. Peng, J. Seppälä, D. M. Haddleton, I. Blakey, and A. K. Whittaker, “Synthesis and evaluation of partly fluorinated polyelectrolytes as components in ^{19}F MRI-detectable nanoparticles,” *Polym. Chem.*, vol. 1, no. 7, pp. 1039–1047, 2010.
 32. Z. Feng *et al.*, “Superhydrophilic fluorinated polymer and nanogel for high-performance ^{19}F magnetic resonance imaging,” *Biomaterials*, vol. 256, 2020.
 33. H. Gong, Y. Zhao, X. Shen, J. Lin, and M. Chen, “Organocatalyzed Photocontrolled Radical Polymerization of Semifluorinated (Meth)acrylates Driven by Visible Light,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 57, no. 1, pp. 333–337, Jan. 2018.
 34. K. Wang, H. Peng, K. J. Thurecht, S. Puttick, and A. K. Whittaker, “Biodegradable core crosslinked star polymer nanoparticles as ^{19}F MRI contrast agents for selective imaging,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 5, pp. 1760–1771, 2014.
 35. M. Xu, C. Guo, G. Hu, S. Xu, and L. Wang, “Organic Nanoprobes for Fluorescence and ^{19}F Magnetic Resonance Dual-Modality Imaging,” *Chinese J. Chem.*, vol. 36, no. 1, pp. 25–30, 2018.

36. D. Gao *et al.*, "Ultrasound-Triggered Phase-Transition Cationic Nanodroplets for Enhanced Gene Delivery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 24, pp. 13524–13537, Jun. 2015.
37. W. James Feast and E. Khosravi, "Synthesis of fluorinated polymers via ROMP: a review," *J. Fluor. Chem.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 117–125, Dec. 1999.
38. J. A. Jaye and E. M. Sletten, "Modular and Processable Fluoropolymers Prepared via a Safe, Mild, Iodo–Ene Polymerization," *ACS Cent. Sci.*, vol. 5, no. 6, pp. 982–991, Jun. 2019.
39. C. Fu *et al.*, "Enhanced Performance of Polymeric ¹⁹F MRI Contrast Agents through Incorporation of Highly Water-Soluble Monomer MSEA," *Macromolecules*, vol. 51, no. 15, pp. 5875–5882, Aug. 2018.
40. J. D. Wallat *et al.*, "Optical and Magnetic Resonance Imaging Using Fluorous Colloidal Nanoparticles," *Biomacromolecules*, vol. 18, no. 1, pp. 103–112, Jan. 2017.
41. J.-H. Gong *et al.*, "Biocompatible fluorinated poly(β -amino ester)s for safe and efficient gene therapy," *Int. J. Pharm.*, vol. 535, no. 1–2, pp. 180–193, Jan. 2018.
42. C. Fu *et al.*, "Low-Fouling Fluoropolymers for Bioconjugation and In Vivo Tracking," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 59, no. 12, pp. 4729–4735, Mar. 2020.
43. J. H. Ko, T. Terashima, M. Sawamoto, and H. D. Maynard, "Fluorous Comonomer Modulates the Reactivity of Cyclic Ketene Acetal and Degradation of Vinyl Polymers," *Macromolecules*, vol. 50, no. 23, pp. 9222–9232, Dec. 2017.
44. C. Fu *et al.*, "Fluorinated Glycopolymers as Reduction-responsive ¹⁹F MRI Agents for Targeted Imaging of Cancer," *Biomacromolecules*, vol. 20, no. 5, pp. 2043–2050, 2019.
45. W. Shen *et al.*, "Green Tea Catechin Dramatically Promotes RNAi Mediated by Low-Molecular-Weight Polymers," *ACS Cent. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 1326–1333, Oct. 2018.
46. I. Lostalé-Seijo and J. Montenegro, "Synthetic materials at the forefront of gene delivery," *Nat. Rev. Chem.*, vol. 2, no. 10, pp. 258–277, Oct. 2018.
47. B. Yang *et al.*, "In Situ Loading and Delivery of Short Single- and Double-Stranded DNA by Supramolecular Organic Frameworks," *CCS Chem.*, vol. 1, no. 2, pp. 156–165, Jun. 2019.
48. H. Chang, J. Zhang, H. Wang, J. Lv, and Y. Cheng, "A Combination of Guanidyl and Phenyl Groups on a Dendrimer Enables Efficient siRNA and DNA Delivery," *Biomacromolecules*, vol. 18, no. 8, pp. 2371–2378, Aug. 2017.
49. X. Liu *et al.*, "A Fluorinated Bola-Amphiphilic Dendrimer for On-Demand Delivery of siRNA, via Specific Response to Reactive Oxygen Species," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 47, pp. 8594–8603, Dec. 2016.
50. W. Shen *et al.*, "Natural Polyphenol Inspired Polycatechols for Efficient siRNA Delivery," *CCS Chem.*, vol. 2, no. 3, pp. 146–157, Jun. 2020.
51. H. Wang, W. Miao, F. Wang, and Y. Cheng, "A Self-Assembled Coumarin-Anchored Dendrimer for Efficient Gene Delivery and Light-Responsive Drug Delivery," *Biomacromolecules*, vol. 19, no. 6, pp. 2194–2201, Jun. 2018.
52. E. Mastrobattista and W. E. Hennink, "Charged for success," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 10–12, Jan. 2012.
53. M. Wang, H. Liu, L. Li, and Y. Cheng, "A fluorinated dendrimer achieves excellent gene transfection efficacy at extremely low nitrogen to phosphorus ratios," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3053, May 2014.
54. L. Li *et al.*, "Artificial Virus Delivers CRISPR-Cas9 System for Genome Editing of Cells in Mice," *ACS Nano*, vol. 11, no. 1, pp. 95–111, Jan. 2017.

55. L. Ren, J. Lv, H. Wang, and Y. Cheng, "A Coordinative Dendrimer Achieves Excellent Efficiency in Cytosolic Protein and Peptide Delivery," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 59, no. 12, pp. 4711–4719, Mar. 2020.
56. J. Lv, Q. Fan, H. Wang, and Y. Cheng, "Polymers for cytosolic protein delivery," *Biomaterials*, vol. 218, p. 119358, Oct. 2019.
57. S. Zhang, J. Shen, D. Li, and Y. Cheng, "Strategies in the delivery of Cas9 ribonucleoprotein for CRISPR/Cas9 genome editing," *Theranostics*, vol. 11, no. 2, pp. 614–648, 2021.
58. J. Zhu *et al.*, "Peptidic Monodisperse PEG 'Comb' as Multifunctional 'Add-On' Module for Imaging-Traceable and Thermo-Responsive Theranostics," *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 9, no. 3, p. 1901331, Feb. 2020.
59. Y. Takaoka *et al.*, "Self-assembling nanoprobe that display off/on ¹⁹F nuclear magnetic resonance signals for protein detection and imaging," *Nat. Chem.*, vol. 1, no. 7, pp. 557–561, Oct. 2009.
60. A. A. Kisluhkin, H. Xu, S. R. Adams, K. H. Narsinh, R. Y. Tsien, and E. T. Ahrens, "Paramagnetic fluorinated nanoemulsions for sensitive cellular fluorine-19 magnetic resonance imaging," *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 662–668, Jun. 2016.
61. B. P. Barnett *et al.*, "Use of perfluorocarbon nanoparticles for non-invasive multimodal cell tracking of human pancreatic islets," *Contrast Media Mol. Imaging*, vol. 6, no. 4, pp. 251–259, 2011.
62. S. H. Shin *et al.*, "Tracking Perfluorocarbon Nanoemulsion Delivery by ¹⁹F MRI for Precise High Intensity Focused Ultrasound Tumor Ablation," *Theranostics*, vol. 7, no. 3, pp. 562–572, 2017.
63. Z.-X. Jiang, X. Liu, E.-K. Jeong, and Y. B. Yu, "Symmetry-Guided Design and Fluorous Synthesis of a Stable and Rapidly Excreted Imaging Tracer for ¹⁹F MRI," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 26, pp. 4755–4758, Jun. 2009.
64. J. M. Janjic, M. Srinivas, D. K. K. Kadayakkara, and E. T. Ahrens, "Self-delivering Nanoemulsions for Dual Fluorine-19 MRI and Fluorescence Detection," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 9, pp. 2832–2841, Mar. 2008.
65. E. T. Ahrens, B. M. Helfer, C. F. O'Hanlon, and C. Schirda, "Clinical cell therapy imaging using a perfluorocarbon tracer and fluorine-19 MRI," *Magn. Reson. Med.*, vol. 72, no. 6, pp. 1696–1701, Dec. 2014.
66. I. K. Tennie and A. F. M. Kilbinger, "Polymeric ¹⁹F MRI Contrast Agents Prepared by Ring-Opening Metathesis Polymerization/Dihydroxylation," *Macromolecules*, vol. 53, no. 23, pp. 10386–10396, 2020.
67. M. T. McMahon and J. W. M. Bulte, "Two decades of dendrimers as versatile MRI agents: a tale with and without metals," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, vol. 10, no. 3, p. e1496, May 2018.
68. X. Yue, M. B. Taraban, L. L. Hyland, and Y. B. Yu, "Avoiding Steric Congestion in Dendrimer Growth through Proportionate Branching: A Twist on da Vinci's Rule of Tree Branching," *J. Org. Chem.*, vol. 77, no. 20, pp. 8879–8887, Oct. 2012.
69. Y. Zhang *et al.*, "A Versatile Theranostic Nanoemulsion for Architecture-Dependent Multimodal Imaging and Dually Augmented Photodynamic Therapy," *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 28, p. 2003128, Jul. 2020.
70. S. Temme *et al.*, "Noninvasive Imaging of Early Venous Thrombosis by ¹⁹F Magnetic Resonance Imaging With Targeted Perfluorocarbon Nanoemulsions," *Circulation*, vol. 131, no. 16, pp. 1405–1414, Apr. 2015.

-
71. C. Zhang *et al.*, "High F-Content Perfluoropolyether-Based Nanoparticles for Targeted Detection of Breast Cancer by ¹⁹F Magnetic Resonance and Optical Imaging," *ACS Nano*, vol. 12, no. 9, pp. 9162–9176, 2018.
 72. Z. Guo *et al.*, "Superfluorinated PEI Derivative Coupled with ^{99m}Tc for ASGPR Targeted ¹⁹F MRI/SPECT/PA Tri-Modality Imaging," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 28, pp. 5898–5906, Jul. 2016.
 73. C. Fu *et al.*, "Fluorinated Glycopolymers as Reduction-responsive ¹⁹F MRI Agents for Targeted Imaging of Cancer," *Biomacromolecules*, vol. 20, no. 5, pp. 2043–2050, 2019.
 74. X. Li *et al.*, "Magnetite-loaded fluorine-containing polymeric micelles for magnetic resonance imaging and drug delivery," *Biomaterials*, vol. 33, no. 10, pp. 3013–3024, Apr. 2012.
 75. H. Wang, J. Hu, X. Cai, J. Xiao, and Y. Cheng, "Self-assembled fluorodendrimers in the co-delivery of fluorinated drugs and therapeutic genes," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 13, pp. 2319–2322, 2016.
 76. Y. Cheng *et al.*, "Perfluorocarbon nanoparticles enhance reactive oxygen levels and tumour growth inhibition in photodynamic therapy," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 8785, Dec. 2015.

Fluorowane polimery w przemyśle i medycynie

Słowa kluczowe: Fluoropolimery, biomedycyna, polimeryzacja

Streszczenie:

Celem pracy było omówienie podstawowych właściwości fluoropolimerów produkowanych przemysłowo, a także przegląd możliwości ich zastosowania w medycynie. Obecnie, fluorowane polimery, cieszą się dużym zainteresowaniem zarówno przemysłu jak i naukowców. Dzięki większej wytrzymałości w stosunku do ich niefluorowanych odpowiedników zapewniają lepsze parametry niezbędne do pracy w trudnych warunkach w motoryzacji, przemyśle czy elektrotechnice. Polimery te otrzymane mogą być na drodze klasycznych polimeryzacji łańcuchowej lub stopniowej, jednak aby uzyskać lepsze parametry stosuje się także ich modyfikacje pozwalające na lepszą kontrolę reakcji. Specjalistyczne polimery mogą być użyte w wielu dziedzinach medycyny, takich jak terapia genowa, dostarczanie białek i leków do komórek oraz przy detekcji i leczeniu zmian nowotworowych.

Fluorinated polymers in industry and medicine

Keywords: Fluoropolymers, biomedicine, polymerization

Abstract:

The aim of the work was to discuss the basic properties of industrially produced fluoropolymers, as well as to review the possibilities of their application in medicine. Currently, fluorinated polymers are of great interest to both industry and scientists. Thanks to their greater durability compared to their non-fluorinated counterparts, they provide better parameters necessary to work in difficult conditions in automotive, industry and electrical engineering. These polymers can be obtained by classical chain or step-by-step polymerization, but to obtain better parameters and to allow easier control of the reaction, their modifications are also used. Specialized polymers can be used in many fields of medicine, such as gene therapy, delivery of drugs and proteins to cells or in the detection and treatment of neoplastics.