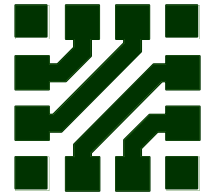




**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ**

**ΛΑΜΙΑΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ**



# Νανοτεχνολογία και εφαρμογές

**ΛΟΥΡΟΥ ΣΤΑΥΡΟΥΛΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΚΑΝΑΠΙΤΣΑΣ

ΛΑΜΙΑ, 2012



## Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία παρουσιάζεται εκτενώς η έννοια της επιστήμης Νανοτεχνολογίας, καθώς και κάποιοι από τους κυριότερους τομείς εφαρμογής της. Ως Νανοτεχνολογία ορίζεται ο επιστημονικός κλάδος που ασχολείται με δομές μεγέθους μερικών νανομέτρων, τα νανοϋλικά, και με τις εφαρμογές τους. Ο απαραίτητος εξοπλισμός για τη μελέτη των νανοϋλικών περιλαμβάνει πολύπλοκες απεικονιστικές διατάξεις, που παρουσιάζονται συνοπτικά, όπως τα μικροσκόπια ανίχνευσης ή μετάδοσης ηλεκτρονίων. Οι κύριες κατηγορίες νανοϋλικών είναι αυτά με βάση τον άνθρακα, τα δενδριμερή και τα σύνθετα υλικά, ενώ οι κύριες μέθοδοι κατασκευής νανοϋλικών, όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικά, μπορούν να συνοψιστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τη Bottom-Up και την Top-Down τεχνική. Ένας από τους σημαντικότερους τομείς εφαρμογής της Νανοτεχνολογίας είναι ο τομέας της Νανοηλεκτρονικής, όπου αναπτύσσονται γρηγορότερες επικοινωνίες, νέα πολύ ισχυρά συστήματα αποθήκευσης πληροφορίας, μικρότερα μεγέθη υπολογιστικών συστημάτων, συστήματα έξυπνων αισθητήρων κλπ. Την πρόοδο στον τομέα της Νανοηλεκτρονικής ακολούθησαν οι εξελίξεις και στον τομέα της Νανοϊατρικής, με διαγνωστικές και θεραπευτικές εφαρμογές, καθώς και εφαρμογές αποκατάστασης ιστών. Τέλος, όσον αφορά ενεργειακές εφαρμογές της Νανοτεχνολογίας, παρουσιάζονται οι τομείς παραγωγής, αποθήκευσης και εξοικονόμησης ενέργειας, με εφαρμογές στα φωτοβολταϊκά συστήματα, στις κυψέλες καυσίμων, στα θερμοηλεκτρικά συστήματα, στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στις κυψέλες υδρογόνου, στους υπερπυκνωτές και σε αποδοτικότερη μόνωση κατοικιών.

## Λέξεις-Κλειδιά

Νανοτεχνολογία, μικροσκόπια σάρωσης και μετάδοσης ηλεκτρονίων, τεχνικές Bottom Up και Top Down, φουλερένια, δενδριμερή, νανοσύνθετα, νανοϊατρική, νανοηλεκτρονική, ενεργειακές εφαρμογές.

## **Abstract**

In this paper, the definition of Nanotechnology is thoroughly demonstrated, as well as the main areas of Nanotechnology's applications. Nanotechnology is the scientific field that occupies with the study, development and applications of materials and devices, sized to a few nanometers. The necessary equipment for the study of these nanomaterials includes complex imaging devices, such as transmission and scanning electron microscopes which are briefly presented in the following paper. The main categories of nanomaterials include carbon-based materials, dendrimers and composites, whereas all the production techniques can be summarized within two main categories; the Bottom-Up and the Top-Down approach. The most important field of application of Nanotechnology is the field of Nanoelectronics, with fastest communications, new powerful information storage systems, smaller computing systems, smart sensors etc. The progress in the field of Nanoelectronics was followed by high progress in the development of Nanomedicine with diagnostic and therapeutic applications, as well as tissue reconstruction applications. Finally, considering energy aspects of Nanotechnology, the areas of production, storage and energy savings are described in great details, with applications such as photovoltaic systems, fuel cells, thermoelectric systems, rechargeable batteries, hydrogen cells, super capacitors, and high performance insulation of buildings.

## **Key-Words**

Nanotechnology, transmission and scanning electron microscope, Bottom Up and Top Down techniques, fullerenes, dendrimers, nanocomposites, nanomedicine, nanoelectronics, energy applications

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	2
Abstract.....	3
Ευρετήριο εικόνων.....	7
<b>Κεφάλαιο 1: Η έννοια της Νανοτεχνολογίας .....</b>	<b>9</b>
1.1 Εισαγωγή: Νανοτεχνολογία .....	9
1.2 Η Νανοτεχνολογία στη φύση .....	9
1.2.1 Ανόργανες νανοδομές στη φύση .....	10
1.2.2 Οργανικά μόρια-Νανομηχανές.....	13
1.2.3 Νανοϋλικά σε οργανισμούς.....	15
1.3 Ιστορική αναδρομή.....	17
<b>Κεφάλαιο 2: Εξοπλισμός, νανοϋλικά και μέθοδοι κατασκευής τους .....</b>	<b>19</b>
2.1 Εξοπλισμός και υποδομές .....	19
2.1.1 Ανιχνευτές σάρωσης .....	19
2.1.2 Μικροσκόπιο μετάδοσης ηλεκτρονίων .....	22
2.1.3 Οπτικά τσιμπιδάκια .....	22
2.1.4 Λείζερ ακτίνων Χ ελεύθερων ηλεκτρονίων .....	24
2.2 Τεχνικές παραγωγής νανοϋλικών.....	25
2.2.1 Bottom up τεχνικές.....	29
2.2.2 Top down τεχνικές.....	31
2.2.3 Nano-wet και Nano-dry τεχνικές.....	34
2.3 Κατηγορίες νανοϋλικών-Εισαγωγή.....	35
2.4 Ορισμός των νανοϋλικών .....	36
2.4.1 Υλικά με βάση τον άνθρακα .....	38
2.4.2 Μεταλλικά νανοϋλικά .....	40
2.4.3 Δενδριμερή .....	41
2.4.4 Σύνθετα νανοϋλικά.....	43
<b>Κεφάλαιο 3: Νανοηλεκτρονική.....</b>	<b>46</b>
3.1 Εισαγωγή.....	46

3.2	Συσκευές στερεάς κατάστασης και μονού ηλεκτρονίου .....	47
3.2.1	Κβαντικές τελείες (quantum dots).....	47
3.2.2	Συσκευές συντονισμού σήραγγας .....	48
3.2.3	Τρανζίστορ μονού ηλεκτρονίου(Single-Electron Transistor,SET) .....	49
3.3	Συσκευές μοριακής ηλεκτρονικής.....	50
3.3.1	Μοριακά καλώδια .....	51
3.3.2	Μοριακά ηλεκτρονικά κυκλώματα .....	52
3.3.3	Μοριακή Οπτοηλεκτρονική .....	53
<b>Κεφάλαιο 4: Νανοτεχνολογία και υγεία .....</b>		<b>54</b>
4.1	Εισαγωγή.....	54
4.2	Διαγνωστική ιατρική .....	54
4.2.1	Βιοαισθητήρες .....	54
4.2.2	Μοριακή απεικόνιση .....	55
4.3	Θεραπευτική ιατρική.....	56
4.4	Παραδείγματα νανοϋλικών στη διαγνωστική και θεραπευτική ιατρική .....	57
4.5	Νανοχειρουργική.....	59
4.6	Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στην καρδιολογία .....	60
4.7	Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη θεραπεία του καρκίνου.....	60
4.8	Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στην αναδόμηση και αντικατάσταση των ιστών.....	61
<b>Κεφάλαιο 5: Νανοτεχνολογία στην ενέργεια και το περιβάλλον .....</b>		<b>62</b>
5.1	Εισαγωγή.....	62
5.2	Νανοτεχνολογία και ηλιακή οικονομία.....	64
5.2.1	Ηλιακή ενέργεια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: τεχνολογία των φωτοβολταϊκών .....	65
5.2.2	Ηλιακή ενέργεια για την παραγωγή υδρογόνου: τεχνητή φωτοσύνθεση....	69
5.3	Νανοτεχνολογία και οικονομία υδρογόνου.....	70
5.3.1	Η παραγωγή υδρογόνου .....	70
5.3.2	Μεταφορά και αποθήκευση υδρογόνου .....	71
5.3.3	Μετατροπή του υδρογόνου: κυψέλες καυσίμου (fuel cells) .....	72
5.4	Βιώσιμη αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας.....	74
5.4.1	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (Rechargeable batteries).....	74

5.4.2 Ηλεκτροχημικοί πυκνωτές (supercapacitors).....	75
5.5 Θερμοηλεκτρικά και Θερμοφωτοβολταϊκά συστήματα .....	78
5.6 Εξοικονόμηση ενέργειας.....	83
5.6.1 Μόνωση.....	83
5.6.2 Αποδοτικός φωτισμός .....	85
5.7 Νανοτεχνολογία: προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος .....	86
5.7.1 Καθαρισμός υδάτινων, αέριων ρύπων και εδάφους.....	87
5.7.2 Αφαλάτωση .....	88
<b>Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και κίνδυνοι .....</b>	<b>89</b>
6.1 Κίνδυνοι .....	89
6.1.1 Κίνδυνοι για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον .....	89
6.1.2 Ζητήματα ηθικής και κοινωνικοοικονομικές αναταράξεις .....	90
6.2 Συμπεράσματα.....	92
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>95</b>

## Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1.2-1: Οι νιφάδες του χιονιού .....	10
Εικόνα 1.2-2: Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου .....	11
Εικόνα 1.2-3: Το ριβόσωμα .....	14
Εικόνα 1.3-1: Η κούπα του Λυκούργου (α) φωτισμένη εξωτερικά (β) φωτισμένη εσωτερικά .....	18
Εικόνα 2.1-1: Απεικόνιση λειτουργίας σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγας.....	20
Εικόνα 2.1-2: Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης .....	21
Εικόνα 2.1-3: Η αρχή λειτουργίας της οπτικής παγίδας σε αναλογία με την ταλάντωση ενός ελατηρίου .....	23
Εικόνα 2.1-4: Στο εσωτερικό του επιταχυντή XFEL.....	25
Εικόνα 2.2-1: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής νανοδομών με Bottom-up και Top-down τεχνικές .....	26
Εικόνα 2.2-2: Ολοκληρωμένο σύστημα νανοκατασκευής.....	33
Εικόνα 2.2-3: Ιστορική καταγραφή της σύγκλισης των Top-down και bottom-up τεχνικών στην παραγωγή νανοδομών νανοκλίμακας μικρότερης των 100nm .....	33
Εικόνα 2.3-1: Τομείς εφαρμογής νανοϋλικών .....	35
Εικόνα 2.4-1: (α) Φουλερένιο C-60 με 60 άτομα άνθρακα (β) Φουλερένιο C-70... 38	
Εικόνα 2.4-2: Δομή ενδοεδρικού φουλερενίου .....	39
Εικόνα 2.4-3: Τύποι νανοσωλήνων άνθρακα.....	39
Εικόνα 2.4-4: (α) Νανοσκόνη νικελίου (β) Νανοσκόνη κοβαλτίου.....	40
Εικόνα 2.4-5: Τυπικό δενδριμερές με τις διακριτές περιοχές του.....	42
Εικόνα 2.4-6: Ανάπτυξη γενεών δενδριμερούς.....	42
Εικόνα 2.4-7: Δενδριμερές ως φορέας φαρμάκων και γονιδιακού υλικού με τους κατάλληλους υποδοχείς του .....	43
Εικόνα 2.4-8: Σύνθετο νανοϋλικό για ανοδικά ηλεκτρόδια από νανοξείδιο μαγγανίου και νανοσωλήνες άνθρακα .....	45
Εικόνα 3.2-1: (α) Δίοδος συντονισμού σήραγγας (RTD) (β) Τρανζίστορ συντονισμού σήραγγας (RTT) .....	49
Εικόνα 3.3-1: Σχηματική αναπαράσταση ενός μοριακού καλωδίου .....	52
Εικόνα 3.3-2: Σχηματική αναπαράσταση ενός μοριακού LED .....	53
Εικόνα 5.1-1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας έως το 2100 .....	62



Εικόνα 5.1-2: Η εξέλιξη των εφαρμογών ενέργειας για το σπίτι και το αυτοκίνητο στον 21 <sup>ο</sup> αιώνα .....	64
Εικόνα 5.2-1: Πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών.....	66
Εικόνα 5.2-2: Δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών .....	66
Εικόνα 5.2-3: Νανοδομημένες ηλιακές κυψέλες .....	67
Εικόνα 5.2-4: Δομή των εύκαμπτων ηλιακών κυψελών .....	69
Εικόνα 5.3-1: Κυψέλη καυσίμου υδρογόνου .....	72
Εικόνα 5.4-1: Παραδείγματα νανοδομημένων υλικών άνθρακα .....	77
Εικόνα 5.5-1: Η εμφάνιση διαφοράς δυναμικού στα άκρα μεταλλικού αγωγού από την κίνηση των ηλεκτρονίων με μεγαλύτερη ενέργεια λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας .....	80
Εικόνα 5.5-2: Θερμοηλεκτρική γεννήτρια.....	81
Εικόνα 5.5-3: Αντλία θερμότητας.....	81
Εικόνα 5.5-4: Θερμοβοταϊκό σύστημα .....	83
Εικόνα 5.6-1: Μονωτικά νανοϋλικά από την έρευνα μέχρι την εμπορική τους διάθεση.....	85
Εικόνα 5.6-2: Αναλυτική τυπική δομή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLEDs).....	86

# Κεφάλαιο 1: Η έννοια της Νανοτεχνολογίας

## 1.1 Εισαγωγή: Νανοτεχνολογία

Ως *νανοτεχνολογία* ορίζεται το πεδίο των εφαρμογών της μηχανικής που χρησιμοποιεί δομές μεγέθους μορίου. [1] Η κλίμακα μέτρησης των δομών αυτών είναι η νανοκλίμακα και αποδίδει τα μεγέθη τους σε νανόμετρα (nm), δηλαδή σε πολλαπλάσια του ενός δισεκατομμυριοστού του μέτρου. [2] Ως επί το πλείστον, στο πεδίο της νανοτεχνολογίας οι δομές ενδιαφέροντος συνήθως έχουν μέγεθος μικρότερο των 300nm. Συγκριτικά, η διατομή μιας ανθρώπινης τρίχας είναι περίπου 60.000nm, ενός μορίου DNA από 2 έως 2,5 nm, και ενός μορίου νερού σχεδόν 0,3nm. Οι δράσεις της νανοτεχνολογίας περιλαμβάνουν το σχεδιασμό και την κατασκευή των υλικών στο επίπεδο του μορίου και το άτομο, καθώς και τις ποικίλες εφαρμογές των υλικών αυτών. Η ύλη, στα επίπεδα που την εξετάζει η νανοτεχνολογία, εμφανίζει ιδιότητες κβαντικής φύσεως, τελείως διαφορετικές από τις ιδιότητες των μακροσκοπικών μεγεθών που περιτριγυρίζουν τον άνθρωπο στην καθημερινότητα του. [3] Συνεπώς, η νανοτεχνολογία έχει χαρακτήρα διεπιστημονικό, αφού συνδυάζεται άριστα με τις υπόλοιπες επιστήμες των οποίων οι δομές που τις απαρτίζουν μετρώνται και αυτές στην ίδια κλίμακα (νανοκλίμακα), όπως η κβαντική φυσική, η χημεία, η βιολογία, η πληροφορική και μικροηλεκτρονική κτλ.

Οι δυνατότητες εξέλιξης που προσφέρουν τα εργαλεία της νανοτεχνολογίας αφενός υπόσχονται να επιλύσουν πολλές παγκόσμιες προκλήσεις που απασχολούν τον άνθρωπο, όπως ζητήματα βιομηχανικής παραγωγής, προστασίας του περιβάλλοντος, επικοινωνίας, ιατρικής κτλ. Αφετέρου όμως, εγείρουν πολλά ερωτήματα σχετικά με το κατά πόσο είναι απόλυτα εφικτή η υπεύθυνη ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας στα πλαίσια της καθημερινότητας του ανθρώπου χωρίς την ύπαρξη ηθικά αμφιλεγόμενων εφαρμογών της.

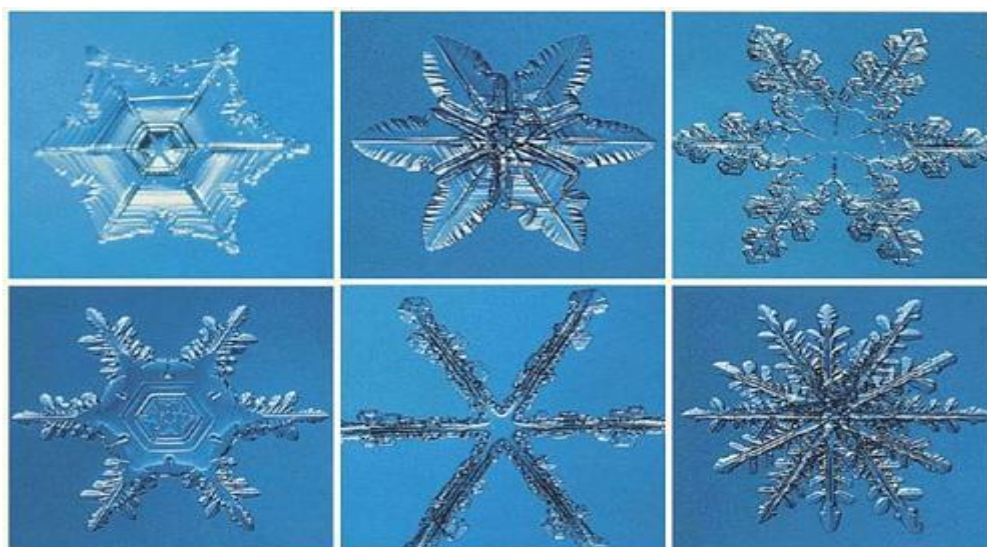
## 1.2 Η Νανοτεχνολογία στη φύση

Ο φυσικός κόσμος που αντιλαμβανόμαστε έμβιος ή αβιοτικός αυτοοργανώθηκε και ανέπτυξε πολυπλοκότητα με διαδικασίες φυσικοχημικές και βιολογικές που θα τις χαρακτηρίζαμε ως bottom-up διαδικασίες. Από τα στοιχειώδη σωματίδια της ύλης στα άτομα και στα μόρια και σε περίπλοκες κρυσταλλικές δομές στην άβια φύση. Οι δομές αυτές δημιούργησαν τις κατάλληλες συνθήκες για την

σύνθεση άλλων πολύπλοκων μορίων από απλά πρωτομόρια. Τα λειτουργικά αυτά μόρια – μηχανές, ικανά να αντιγράφονται και να μεταφέρουν πληροφορία ή να επιτρέπουν την ανταλλαγή ενέργειας και ύλης με το περιβάλλον, στήριξαν στη συνέχεια άλλες βιολογικές δομές αυτορυθμιζόμενες, όπως τα κύτταρα. Τέλος, εξελικτικά η φύση επέλεξε και διατήρησε τις δομές εκείνες που ήταν λειτουργικές και βιώσιμες για τους οργανισμούς εφαρμόζοντας αρχές διατήρησης της ενέργειας, της ύλης, του φορτίου, νόμους θερμοδυναμικής και υπακούοντας τόσο σε μακροεπιταγές όσο και σε κβαντικά φαινόμενα. Η επιστημονική κοινότητα που ασχολείται με την νανοτεχνολογία επιστρέφει πάντα στον φυσικό κόσμο για να μελετήσει και να μιμηθεί τεχνουργήματα της φύσης που άντεξαν στον χρόνο και δίνουν λειτουργικές λύσεις στην επιβίωση των οργανισμών και στη δόμηση του περιβάλλοντος χώρου τους.

### 1.2.1 Ανόργανες νανοδομές στη φύση

Χαρακτηριστικό παράδειγμα νανοδομής που αυτοδιατάσσεται στον χώρο με τέλεια συμμετρία είναι οι νιφάδες του χιονιού. Το 1611 ο αστρονόμος Γιοχάνες Κέπλερ που μελέτησε τις νιφάδες του χιονιού δημοσίευσε την εργασία του σχετικά με την κανονικότητα της σχηματομορφής των νιφάδων του χιονιού και ισχυρίστηκε ότι οφείλεται στο ότι *απαρτίζονται από απλά, ομοιόμορφα δομικά στοιχεία*. [4]

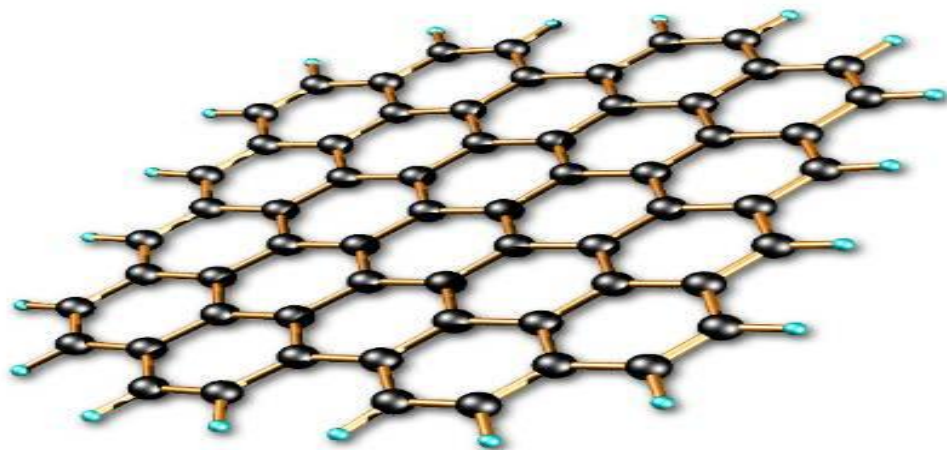


*Εικόνα.1.2-1:Οι νιφάδες του χιονιού[5]*

Έτσι, η ιδέα του ατόμου που εισήγαγε πρώτος ο Δημόκριτος πριν 2.400 χρόνια επανήλθε στην επιστημονική σκέψη τον 17<sup>ο</sup> αιώνα. Σήμερα, βέβαια, οι

ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις υδρογόνου ανάμεσα στα ηλεκτρικά δίπολα μόρια του νερού και ο τρόπος με τον οποίο αυτές με τις κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας διατάσσουν τα μόρια του νερού σε υπερσυμμετρικά σχήματα έχουν μελετηθεί.

Ένα άλλο παράδειγμα αποτελούν τα κρυσταλλογραφικά συστήματα των ορυκτών κρυστάλλων που καθορίζουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες της ύλης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ορυκτών είναι ο γραφίτης και το διαμάντι. Άτομα άνθρακα διαταγμένα σε δομές μεγαλύτερης εσωτερικής ενέργειας δίνουν την ξεχωριστή σκληρότητα και φωτοανάκλαση στο διαμάντι σε σχέση με την σταθερότερη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα τον γραφίτη. Βασιζόμενοι, λοιπόν, στο παραπάνω φυσικό μοντέλο οι επιστήμονες Αντρέ Γκέιμ και Κονσταντίν Νοβοσέλοφ δημιούργησαν με τεχνικές νανοτεχνολογίας το 2004 στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ στην Αγγλία μία δισδιάστατη δομή ατόμων άνθρακα, που αποτελεί την κρυσταλλική δομή του γραφένιου, και κέρδισαν το Νομπέλ Φυσικής 2010. Αυτό το καινούργιο νανοϋλικό, που δεν υπάρχει αυτόνομο στη φύση, διαθέτει ιδιότητες τόσο ελπιδοφόρες ώστε μπορεί να φέρει την επανάσταση στην ηλεκτρονική και σε άλλες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας. [6]



*Εικόνα 1.2-2: Η κρυσταλλική δομή του γραφένιου [7]*

Μία άλλη φυσική διεργασία που φαίνεται να είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας είναι η βιοανοργανοποίηση (Biomineralization). Η βιοανοργανοποίηση είναι η διαδικασία με την οποία οι ζωντανοί οργανισμοί παράγουν ανόργανα άλατα, συχνά για να σκληρύνουν τους ιστούς τους ή να

προκαλέσουν ακαμψία στους υπάρχοντες ιστούς. Τέτοιοι ιστοί ονομάζονται ανοργανοποιημένοι ιστοί. Είναι ένα εξαιρετικά διαδεδομένο φαινόμενο στη φύση. Και στα έξι βασίλεια ταξινόμησης των όντων υπάρχουν είδη που είναι σε θέση να σχηματίσουν ορυκτά. Έχουν εντοπιστεί πάνω από 60 διαφορετικά ορυκτά σε οργανισμούς. [8][9][10]

Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν πυριτικά άλατα σε φύκη και σε διάτομα, ανθρακικά άλατα σε ασπόνδυλα, και φωσφορικά άλατα ασβεστίου και ανθρακικά άλατα σε σπονδυλωτά. Αυτές οι ουσίες αποτελούν συχνά διαρθρωτικά χαρακτηριστικά, όπως στα θαλάσσια όστρακα και στα οστά των θηλαστικών και των πουλιών. Οι οργανισμοί έχουν παράγει ανοργανοποιημένους σκελετούς για τα τελευταία 550 εκατομμύρια χρόνια. Άλλα παραδείγματα περιλαμβάνουν εναποθέσεις χαλκού, σιδήρου και χρυσού σε βακτήρια. Βιολογικά σχηματισμένα ορυκτά έχουν συχνά ειδικές χρήσεις, όπως μαγνητικοί αισθητήρες σε βακτήρια magnetotactic ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), αισθητήρες βαρύτητας ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ) και αποθήκευση και μεταφορά σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  στη πρωτεΐνη φεριτίνη). [10]

Οι δομές των υλικών αυτών κατά την βιοσύνθεση τους ελέγχονται με μηχανισμούς νανοκλίμακας στο μακροσκοπικό επίπεδο, με αποτέλεσμα να προκύπτουν πολύπλοκες αρχιτεκτονικές που παρέχουν πολυλειτουργικές ιδιότητες. Επειδή αυτό το εύρος του ελέγχου της ανάπτυξης ορυκτών είναι επιθυμητό για τα νανοϋλικά σε μηχανολογικές εφαρμογές, υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον για την κατανόηση και αποσαφήνιση των μηχανισμών της βιολογικά ελεγχόμενης βιοανοργανοποίησης (biomineralization). [11] [12]

Οι περισσότερες παραδοσιακές τεχνικές της σύνθεσης υλικών νανοκλίμακας είναι χαμηλής ενεργειακής απόδοσης, που απαιτούν ακραίες συνθήκες (π.χ., υψηλή θερμοκρασία, πίεση ή pH) και συχνά παράγουν τοξικά υποπροϊόντα. Επιπλέον, οι ποσότητες που παράγονται είναι μικρές, και το παραγόμενο υλικό είναι συνήθως μη αξιοποιήσιμο λόγω της δυσκολίας ελέγχου της βιοδόμησης. [13]

Αντιθέτως, τα υλικά που παράγονται από οργανισμούς έχουν ιδιότητες που ξεπερνούν συνήθως εκείνες ανάλογων συνθετικών υλικών με παρόμοια σύνθεση. Τα βιολογικά υλικά συναρμολογούνται σε υδατικό περιβάλλον κάτω από ήπιες συνθήκες με τη χρήση μακρομορίων. Τα βιολογικά μακρομόρια συλλέγουν και μεταφέρουν τις πρώτες ύλες και συγκεντρώνουν αυτά τα υποστρώματα σε μικροδιατάξεις και μακροδιατάξεις με ακρίβεια και ομοιομορφία. Ο στόχος της νανοτεχνολογίας είναι να

μιμηθεί το φυσικό τρόπο παραγωγής μετάλλων, όπως οι απατίτες (φωσφορικό ορυκτό του ασβεστίου [14]). Πολλοί τεχνητοί κρύσταλλοι απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και πυκνά χημικά διαλύματα ενώ οι οργανισμοί έχουν εδώ και καιρό τη δυνατότητα να καθορίζουν την εκπόνηση δομών ορυκτών σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Συχνά η φάση του ορυκτού δεν είναι αμιγής, αλλά σύνθετη που συνεπάγεται ένα οργανικό μέρος, συχνά πρωτεΐνη, η οποία λαμβάνει μέρος και ελέγχει την βιοανοργανοποίηση.

Στο Πανεπιστήμιο του Ρέγκενσμπουργκ μελετήθηκαν τα περίτεχνα κελύφη των διατόμων και ανακαλύφθηκε ότι οι πολυαμίνες, οι οποίες είναι παραλλαγές γνωστής ομάδας πρωτεϊνών, σε κατάλληλη δόση διαλύματος πυριτικού οξέος μπορούν να παράγουν νανοσφαιρίδια με ελεγχόμενη διάμετρο, μεταξύ 50 και 900 νανομέτρων, καθοδηγούμενες από δυνάμεις αυτοσυγκρότησης. [15]

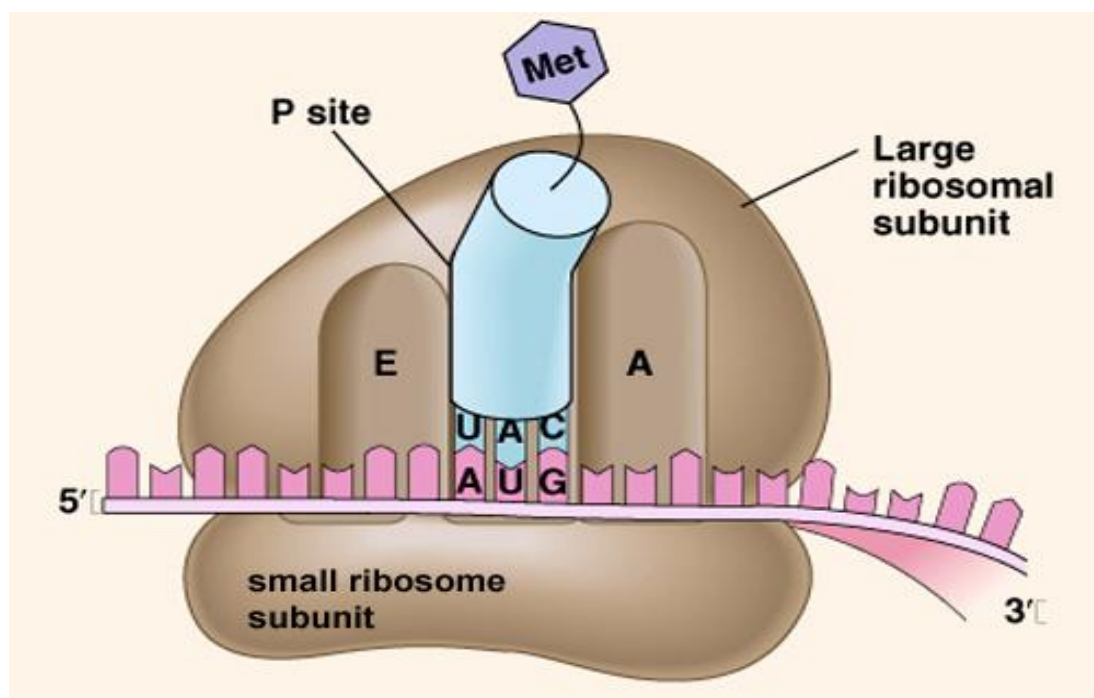
Ένα ακόμη παράδειγμα μελέτης του φυσικού κόσμου για την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας είναι ο αστερίας *Ophiocoma Wendtil*, το σύστημα όρασης του οποίου βοήθησε στην ανάπτυξη των μικροφακών όρασης. Αυτό το πλάσμα, από το θωρακισμένο σώμα του οποίου προεξέχουν πέντε πόδια, βιάζεται να κρυφτεί στο παραμικρό πλησίασμα οποιουδήποτε ενδεχόμενου εχθρού, παρόλο που δεν διαθέτει μάτια. Αυτά τελικά βρέθηκαν επάνω στο θωρακισμένο του κέλυφος, το οποίο είναι γεμάτο από τέλειες φακοειδείς μικροκοιλότητες που μετατρέπουν ολόκληρο το σώμα του σε ένα πολύπλοκο μάτι.

Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο οι ανεξάρτητοι φακοί έχουν κρυσταλλοποιηθεί κατά τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η ιδιότητα του ανθρακίτη να δημιουργεί διπλό είδωλο δεν επηρεάζει – έλεγχος κρυσταλλοποίησης στο επίπεδο του νανόμετρου. Οι φακοί έχουν επίσης υποστεί διόρθωση σφαιρικού σφάλματος με μικρή πρόσθεση μαγνησίου, έτσι ώστε να αποφεύγονται οι πιθανοί κροσσοί χρωμάτων. [15]

### **1.2.2 Οργανικά μόρια- Νανομηχανές**

Η λειτουργία της στοιχειώδους δομικής μονάδας της ζωής, του κυττάρου, στηρίζεται σε οργανικά μόρια (πρωτεΐνες, ένζυμα, RNA, DNA) και σε κυτταρικά οργανίδια (μιτοχόνδρια, χλωροπλάστες, ριβοσώματα) που έχουν αναπτύξει έναν ιδιαίτερο βαθμό εξειδίκευσης στην λειτουργία που επιτελούν. Οι μηχανισμοί αυτοί έχουν όλα τα γνωρίσματα μηχανών σε επίπεδο νανοκλίμακας. Χαρακτηριστικά

αναφέρονται τα ριβοσώματα, κυτταρικά οργανίδια που παράγουν όλα τα πιθανά μόρια πρωτεϊνών σύμφωνα με τις οδηγίες του γενετικού υλικού DNA.



Εικόνα 1.2-3: Το ριβόσωμα [16]

Η τάξη μεγέθους του ριβοσώματος είναι 20 nm. Μέρη της δομής του ριβοσώματος έχουν πλέον καθοριστεί μέχρις επιπέδου μεμονωμένων ατόμων. Οι πρώτοι καρποί αυτού του είδους νανοβιοτεχνολογίας είναι νέα φάρμακα που δεσμεύουν τα ριβοσώματα βακτηρίων. [15] Τα ριβοσώματα είναι νανομηχανές συναρμολόγησης των πρωτεϊνών με πρώτες ύλες τα 20 αμινοξέα και με συγκεκριμένη αλληλουχία.

Τα ένζυμα είναι πρωτεϊνικά μόρια με συγκεκριμένη στερεοδιάταξη που επιτελούν μηχανικές λειτουργίες στα κύτταρα. Αποτελούν τα νανοεργαλεία των κυττάρων. Συγκολλούν μόρια, τεμαχίζουν μόρια σε συγκεκριμένες θέσεις, μεταφέρουν συστατικά, παγιδεύουν και αποδομούν άχρηστες ουσίες και εισβολείς του κυττάρου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το ένζυμο νουκλεάση, το οποίο «ξεκλειδώνει» στην κατάλληλη θέση το DNA για την αντιγραφή και μεταγραφή του. Άλλα επιδιορθωτικά ένζυμα θα κάνουν στην συνέχεια έλεγχο ποιότητας του παραγόμενου DNA ή RNA αντικαθιστώντας τα σημεία που αντιγράφηκαν λάθος.

Ένας νανοροοστάτης της φύσης είναι η αντλία ιόντων καλίου-νατρίου. Ενσωματωμένη στις κυτταρικές μεμβράνες των νευρικών κυττάρων μετατρέπει κάθε ερέθισμα σε ηλεκτρική διαφορά δυναμικού που θα μεταδοθεί στο νεύρο. Η περιστροφή του πρωτεϊνικού μορίου επιτρέπει την μεταφορά ιόντων καλίου και νατρίου έτσι ώστε να διαταραχθεί το δυναμικό ισορροπίας ανάμεσα στο νευρικό κύτταρο και το περιβάλλον του. [17]

Τα μιτοχόνδρια είναι τα νανοεργοστάσια παραγωγής ενέργειας των κυττάρων. Η νανοτεχνολογία μελετά τρόπους παραγωγής ενέργειας με νανοκυψέλες όπου η εσωτερική ενέργεια των χημικών μορίων ελευθερώνεται και επαναδεσμεύεται σε αξιοποιήσιμη μορφή με μηχανισμούς αυτών των οργανιδίων.

Οι χλωροπλάστες και η λειτουργία της φωτοσύνθεσης που επιτελούν είναι η πιο αξιοθαύμαστη και περίπλοκη διαδικασία της φύσης. Η δέσμευση της ηλιακής ενέργειας, η αναδιάταξη της ανόργανης ύλης (νερό και διοξείδιο του άνθρακα) για την παραγωγή τροφής - γλυκόζης και η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται αυτή αποτελούν προκλήσεις για τους νανοτεχνολόγους. Η παραγωγή φτηνής ενέργειας από την διάσπαση του νερού, η διάδοση πληροφορίας με τεράστιες ταχύτητες, η παραγωγή φτηνής τροφής είναι θέματα που εξερευνώνται διεθνώς με την χρήση φωτοσυνθετικών διατάξεων φυτικών κυττάρων. [18]

### **1.2.3 Νανοϋλικά σε οργανισμούς**

Οι εταιρείες Νανοτεχνολογίας για να μετατρέψουν τα νανοσωματίδια σε χρήσιμα και εμπορεύσιμα προϊόντα, μελετάνε τη Μητέρα Φύση και την χρησιμοποιούν ως πρότυπο καθώς η φύση είναι εξειδικευμένη στο να κατασκευάζει οργανικές δομές νανοκλίμακας.

Καλύτερο και πιο γνωστό παράδειγμα μιας αυτοκαθαριζόμενης επιφάνειας είναι το λεγόμενο φαινόμενο του λωτού. Το φαινόμενο του λωτού οφείλει την ονομασία του στον τρόπο καθαρισμού των φύλλων του άνθους του λωτού. Ανακαλύφθηκε από τους βοτανολόγους Wilhelm Barthlott και Christoph Neinhuis από το Πανεπιστήμιο της Βόννης στη Γερμανία. Τα άνθη του λωτού είναι επικαλυμμένα με μικροσκοπικά υδρόφοβα σωματίδια.

Κατά την επαφή του νερού με αυτά τα σωματίδια, δεν υγραίνονται τα φύλλα και το νερό κυλάει απλά μακριά, παίρνοντας μαζί του κάθε ακαθαρσία στο πέρασμά του. Για να μεταφερθεί το φαινόμενο του λωτού σε επιστρώσεις, είναι απαραίτητο να



δημιουργηθεί μια υδρόφοβη επιφάνεια με πολύ χαμηλή επιφανειακή τάση, σε συνδυασμό με την κατάλληλη νανοδομή. Με την τεχνολογία αυτή επινοούνται προϊόντα με νέες και έξυπνες ιδιότητες.

Σκαθάρια, μύγες, αράχνες, σαύρες γκέκο αποκάλυψαν τα μυστικά τους στο Ινστιτούτο Μεταλλογνώσιας Max-Planck, στη Στουτγάρδη. Προσφύονται με τριχίδια, τα οποία σχηματίζουν με το υπόβαθρο δεσμούς Van der Waals. Όσο βαρύτερο είναι το ζώο, τόσο λεπτότερα και πολυπληθέστερα τα τριχίδια. Παρατηρώντας σ' ένα απλό μικροσκόπιο τα πόδια μιας σαύρας γκέκο, διακρίνονται επάνω τους εκατοντάδες πτυχώσεις. Παρατηρώντας ακόμα πιο κοντά, με ένα πιο ισχυρό μικροσκόπιο, διαπιστώνεται ότι, σε κάθε πτύχωση υπάρχουν εκατομμύρια δεσμίδες, που αποτελούνται από πολύ μικρά τριχίδια, τόσο μικρά που μπορούν να υπολογιστούν μόνο στη νανοκλίμακα. Οι επιστήμονες παρατήρησαν ότι τα πόδια της σαύρας κολλάνε και ξεκολλάνε εύκολα και γρήγορα σε λείες ή τραχιές επιφάνειες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο νανόκοσμο κυριαρχούν δυνάμεις με την ονομασία Van Der Waals. Εξαιτίας των δυνάμεων αυτών τα υλικά και τα αντικείμενα στο νανόκοσμο εύκολα κολλάνε και ξεκολλάνε μεταξύ τους. Οι δυνάμεις αυτές υπάρχουν και στο δικό μας κόσμο, αλλά για να μπορέσουμε να τις αντιληφθούμε, πρέπει οι δύο επιφάνειες που έρχονται σε επαφή να έχουν νανοδιαστάσεις, αλλιώς δεν γίνονται αντιληπτές. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμη σε διάφορες κατηγορίες επαγγελματών, όπως είναι οι ορειβάτες και οι καθαριστές τζαμιών σε ουρανοξύστες.

Τέλος, το ινστιτούτο Fraunhofer IFAM στην Βρέμη διενεργεί έρευνα σε τροποποιημένες κόλλες μυδιών, με σκοπό να είναι δυνατόν να συγκολλούνται λεπτότατες πορσελάνες ικανές να αντέχουν στο πλύσιμο σε πλυντήριο πιάτων. Το δίκτυο ειδικών στα «Νέα Υλικά και Βιοϋλικά» στο Ρόστοκ και στο Γκράιφσβαλντ μελετά επίσης τα μύδια. Όταν το μύδι θέλει να προσκολληθεί σε βράχο ανοίγει τις θυρίδες του και προωθεί τον πόδα του προς τον βράχο, κυρτώνει τον πόδα ώστε να σχηματίζει βεντούζα και μέσω μικροσκοπικών αγωγών, εκκρίνει σφαιρίδια συγκολλητικής ύλης, που ονομάζεται μικκύλιο, στο κοίλωμα υποπίεσης. Εκεί τα σφαιρίδια διαρρηγνύονται και απελευθερώνουν ισχυρή μέσα στο νερό συγκολλητική ύλη, η οποία αμέσως σχηματίζει μικρά μαξιλάρια αφρού. Σε αυτόν τον απορροφητή κραδασμών αγκυροβολεί το μύδι με ελαστικά νημάτια βύσσου, έτσι ώστε να κλυδωνίζεται από το κύμα χωρίς επιπτώσεις. [15]

### 1.3 Ιστορική αναδρομή

Η έννοια της νανοτεχνολογίας εισήχθηκε το 1959 από τον φυσικό Richard Feynman κατά τη διάρκεια μίας διάλεξης του στην Αμερικανική Φυσική Εταιρεία (American Physical Society). Η ομιλία του βασιζόταν στην ιδέα ότι υπήρχε η δυνατότητα οι επιστήμονες να χειρίζονται κάθε υλικό σε ατομικό επίπεδο έτσι ώστε να αποθηκεύονται τεράστιες ποσότητες πληροφορίας σε πολύ μικρό χώρο ή να κατασκευαστούν πολύ μικρές σε μέγεθος συσκευές, οι οποίες θα παράγουν και θα αποθηκεύουν ενέργεια. [19] Επιπλέον, όσο πιο μικρές θα ήταν οι συσκευές αυτές, ιδιότητες της ύλης όπως οι ελκτικές δυνάμεις Van Der Waals και οι επιφανειακές τάσεις δε θα θεωρούνταν πια αμελητέες σε αντίθεση με τη βαρύτητα. [20]

Ο όρος «νανοτεχνολογία» εισήχθηκε από τον ερευνητή και συγγραφέα Eric Drexler το 1986 στο βιβλίο του «Οι Μηχανές της Δημιουργίας» (“Engines of Creation”). Με τον όρο «νανοτεχνολογία» περιγραφόταν ουσιαστικά η ανάπτυξη συσκευών σε επίπεδο νανοκλίμακας. Πριν από αυτό, όμως, ο Eric Drexler καθιέρωσε κάποιες από τις βασικές αρχές του μοριακού σχεδιασμού και της νανομηχανικής. [20]

Στα τέλη της δεκαετίας του '80 και στις αρχές της δεκαετίας του '90 η νανοτεχνολογία ξεφεύγει από τα εργαστήρια των πανεπιστημίων και οι πρώτες εταιρείες αρχίζουν να διεξάγουν έρευνες πάνω στη νανοεπιστήμη ενώ τη δεκαετία του '00 αρχίζουν να αναπτύσσονται και οι πρώτες εμπορικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας.

Παραδείγματα νανοϋλικών εμφανίζονται πολύ πριν, από τον μεσαίωνα ακόμη. Τότε, οι τεχνίτες επεξεργάζονταν τον χρυσό και άλλα υλικά. Η διαδικασία που ακολουθούσαν ήταν εμπειρική. Η χρήση της φωτιάς για την επεξεργασία αυτών των υλικών ήταν συνηθισμένη για να παράγουν υλικά με πρωτοφανείς για την εποχή ιδιότητες. Ένα διάσημο παράδειγμα είναι η κούπα του Λυκούργου, η οποία με τη βοήθεια κολλοειδούς χρυσού και αργύρου παίρνει χρώμα πράσινο όταν φωτίζεται απ' έξω, ενώ παίρνει χρώμα κόκκινο όταν φωτίζεται από μέσα. [21] Η παρασκευή χρυσών νανοκουκκίδων επίσης χρησιμοποιήθηκε από Βικτωριανές και μεσαιωνικές εκκλησίες, οι οποίες ήταν διάσημες για τα βιτρό που τις διακοσμούσαν. [22] Ενώ και αρχαίοι πολιτισμοί όπως αυτοί των Μάγιας και των Αιγυπτίων φαίνεται να είχαν τη δυνατότητα να δημιουργούν συνθετικά υλικά σε εργαστήρια της εποχής τους. Οι Αιγύπτιοι παρήγαγαν συνθετικές ουσίες που χρησιμοποιούνταν στην καθημερινή τους κοσμετολογία και φαρμακολογία και κύριο γνώρισμα τους ήταν ότι παρέμεναν

αναλλοίωτες στον χρόνο. Χαρακτηριστικός είναι επίσης ο ειδικός χρωματισμός του «μπλε των Μάγιας», ο οποίος χρησιμοποιούνταν σε αγάλματα, σκεύη και σε άλλους τομείς της καθημερινότητάς τους, κύριο γνώρισμα του οποίου είναι επίσης η αντοχή του στο πέρασμα των αιώνων.[23]



(α)



(β)

*Εικόνα 1.3-1: Η κούπα του Λυκούργου (α) φωτισμένη εξωτερικά (β) φωτισμένη εσωτερικά [21]*

## **Κεφάλαιο 2: Εξοπλισμός, νανοϋλικά και μέθοδοι κατασκευής τους**

### **2.1 Εξοπλισμός κι υποδομές**

Η ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας στα σημερινά επίπεδα, καθώς και οι μελλοντικές της προοπτικές δε θα μπορούσε να επιτευχθεί χωρίς κάποια απαραίτητα εργαλεία. Απαιτείται εξοπλισμός που επιτρέπει στους επιστήμονες να βλέπουν με ακρίβεια, να ελέγχουν και να κατασκευάζουν υλικά και συσκευές κατηγορίας νανοκλίμακας. Μικροσκόπια μετάδοσης, ανίχνευσης ηλεκτρονίων και ακτινών X κτλ, αποτελούν στοιχειώδη μέρη της υποδομής αυτής.

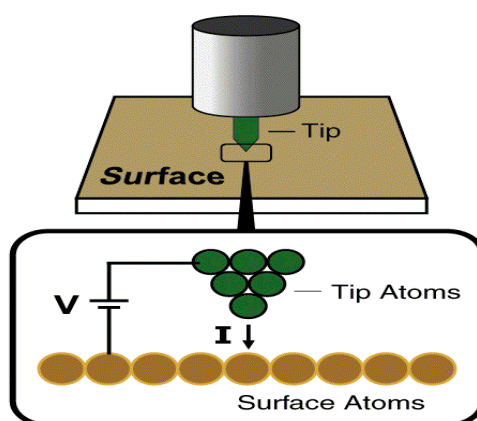
#### **2.1.1 Ανιχνευτές σάρωσης**

Η οικογένεια των ανιχνευτών σάρωσης ηλεκτρονίων, βασίζεται στον πρώτο τύπο, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (Scanning Electrons Microscopy – SEM). Η λειτουργία του βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφάνεια ενός στερεού, συνήθως σε περιβάλλον κενού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων επιταχύνεται, και στη συνέχεια σαρώνει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος. Οι πληροφορίες για το δείγμα λαμβάνονται ανιχνεύοντας ηλεκτρόνια ή ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες που εκπέμπονται δευτερογενώς από την επιφάνειά του. Τα σήματα αυτά που λαμβάνονται, συλλέγονται και στη συνέχεια οδηγούνται σε μια απεικονιστική συσκευή (οθόνη καθοδικού σωλήνα) για κατάλληλη ενίσχυση και τροποποίηση στη μορφή των επιθυμητών δεδομένων. Η εικόνα που λαμβάνεται στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα δίνει με εξαιρετική ακρίβεια και λεπτομέρεια το ανάγλυφο της υπό μελέτη επιφάνειας. [24][25]

Το φαινόμενο της σήραγγας (Gamow, 1927) αποτελεί ένα από τα κυριότερα συμπεράσματα των κβαντικών θεωριών στη φυσική. Εν συντομία, το φαινόμενο της σήραγγας εξηγεί τη διαδικασία όπου τα σωματίδια ατομικών διαστάσεων όπως το ηλεκτρόνιο μπορούν να διαπεράσουν φράγματα δυναμικής ενέργειας, κάτι που είναι ενεργειακά απαγορευμένο για τα κλασικά σωματίδια.[24] Στο φαινόμενο αυτό βασίζεται η λειτουργία του σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγας, ενός μικροσκοπίου

ικανού να απεικονίσει με ατομική ακρίβεια μια αγώγιμη επιφάνεια, σαρώνοντας την με μία ακίδα βολφραμίου. [25][26]

Ανάμεσα στην ακίδα και στο προς εξέταση δείγμα μετακινούνται ηλεκτρόνια, δημιουργώντας ένα ρεύμα του οποίου η εμφάνιση εξηγείται από το φαινόμενο σήραγγας, και που εξαρτάται από την απόλυτα ρυθμιζόμενη απόσταση μεταξύ ακίδας - δείγματος. Καθώς η ακίδα μετακινείται από και προς το δείγμα με τρόπο ώστε το ρεύμα να παραμένει σταθερό, οι μετακινήσεις αυτές καταγράφονται, προσφέροντας μια ακριβέστατη απεικόνιση σε υπολογιστή της τοπογραφικής πληροφορίας των ατόμων που απαρτίζουν το δείγμα.



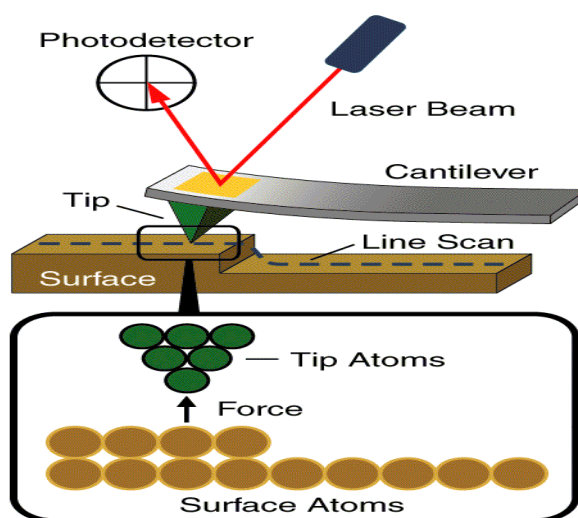
Εικόνα 2.1-1: Απεικόνιση λειτουργίας σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγας [27]

Η τοπογραφική πληροφορία συνάγεται από το ρεύμα σήραγγας που ρέει ανάμεσα στο εργαλείο και το δείγμα χωρίς μηχανική επαφή. Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM) δεν περιορίζεται απλώς σε αποτυπώσεις του τοπίου των ατόμων του δείγματος ενδιαφέροντος, αλλά προσφέρει και τη δυνατότητα χρήσης της ακίδας για τοποθέτηση μορίων και ατόμων σε συγκεκριμένες θέσεις, κατασκευάζοντας έτσι κάποια επιθυμητή δομή. [28]

Στη λειτουργία του STM βασίστηκαν όλες οι κατηγορίες των μετέπειτα ιδιαίτερα εξελιγμένων ανιχνευτών σάρωσης. Γενικά, η αρχή λειτουργίας των ανιχνευτών σάρωσης περιλαμβάνει πιεζοκρυστάλλους υπεύθυνους για την οδήγηση της ακίδας σε απειροελάχιστες μετατοπίσεις και σε διατήρηση της απόστασης της από το υπό σάρωση δείγμα μικρότερης από τη διάμετρο του ατόμου.

Το πιο αντιπροσωπευτικό μέλος της οικογένειας των ανιχνευτών σάρωσης αποτελεί το μικροσκόπιο ατομικής ισχύος (Atomic Force Microscopy - AFM), το οποίο μπορεί να εξετάσει και μη αγώγιμα υλικά. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα

ευρύ φάσμα δειγμάτων, αγωγίμων και μη: πλαστικό γυαλί, βιολογικά δείγματα. Σε αντίθεση με το STM που ανιχνεύει το ρεύμα και ουσιαστικά την ύπαρξη του φαινομένου σήραγγας, το AFM μετρά τις δυνάμεις Van der Waals που εμφανίζονται λόγω της αλληλεπίδρασης της ακίδας με το δείγμα, αποκαλύπτοντας δυνητικά μέχρι και τις στοιβάδες ηλεκτρονίων των ατόμων. Αποτελεί συνεπώς ιδανικό εργαλείο για απεικονίσεις και αναλύσεις ιδιαίτερα υψηλής ακρίβειας της τοπογραφικής επιφάνεια που σαρώνονται με ευκρίνεια στο επίπεδο του ατόμου. [29]



Εικόνα 2.1-2: Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης [27]

Στο AFM, η ακίδα είναι προσαρμοσμένη στο ελεύθερο άκρο ενός είδους εύκαμπτης γέφυρας. Ανάλογα με την ύπαρξη ελκτικών ή απωθητικών δυνάμεων, προκύπτει και θετική ή αρνητική παραμόρφωση του σχήματος της γέφυρας, και κατόπιν η παραμόρφωση αυτή ανιχνεύεται από μία ακτίνα λέιζερ που ανακλάται από το πίσω μέρος της γέφυρας. Όμως υπάρχουν ακόμη περιορισμοί στην επίτευξη της ευκρίνειας σε επίπεδο ατόμου, καθώς η ακίδα δεν είναι ιδανικά αιχμηρή, και ως συνέπεια η απεικόνιση που παρέχεται δεν είναι η πραγματική του δείγματος, αλλά κυρίως η αλληλεπίδραση της ακίδας με το δείγμα.

Εκτός από το συμβατικό AFM, έχουν δημιουργηθεί και παραλλαγές κατάλληλες για ιδιαίτερες κατηγορίες δειγμάτων, όπως το κρυογονικό AFM για λειτουργία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, και το μικροσκόπιο θερμικής σάρωσης που είναι ένα AFM με ενσωματωμένο έναν θερμικό αισθητήρα για ανίχνευση τοπικών αλλαγών στις θερμικές ιδιότητες του δείγματος. [29][30]

### 2.1.2 Μικροσκόπιο μετάδοσης ηλεκτρονίων

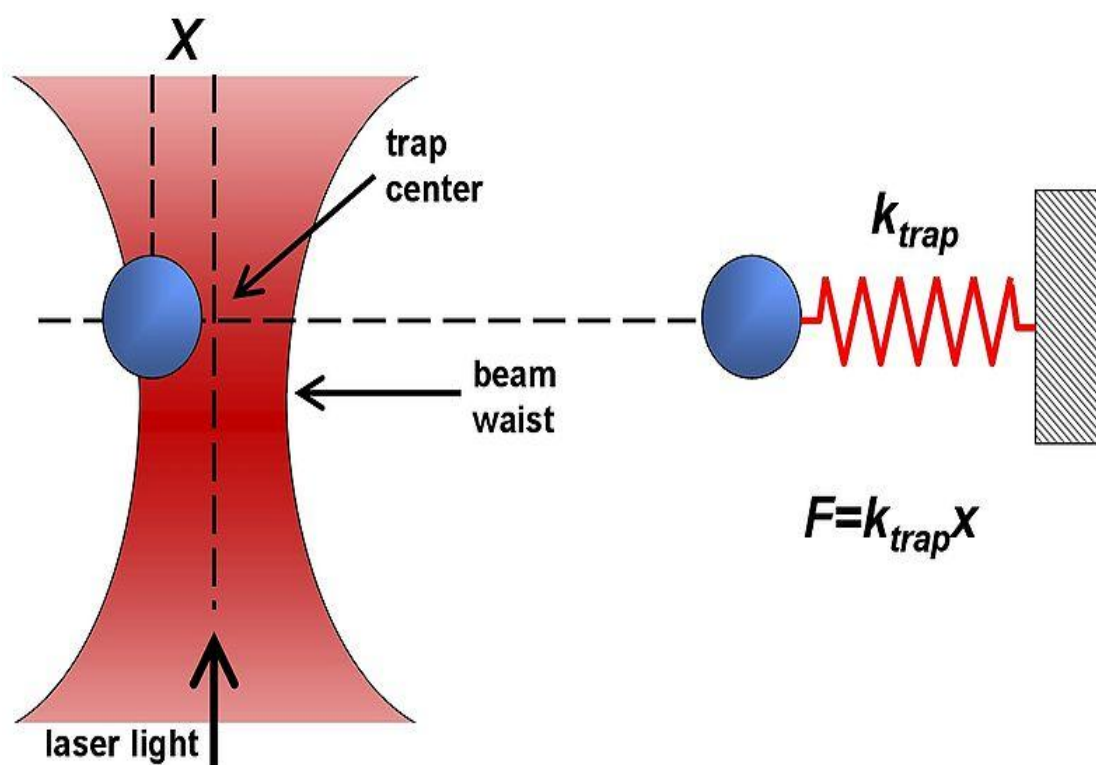
Στην κατηγορία των ανιχνευτών μετάδοσης ηλεκτρονίων, χρησιμοποιείται τεχνική απεικόνισης κατά την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων διαδίδεται μέσα από ένα υλικό, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας εικόνας η οποία μεγεθύνεται και οδηγείται σε κατάλληλη απεικονιστική διάταξη (φωσφορίζουσα οθόνη, φιλμ) για να τροποποιηθεί σε μορφή ορατή για το ανθρώπινο μάτι. [31] Τα ηλεκτρόνια, εκτός από τη σωματιδιακή τους φύση, ως γνωστόν έχουν και κυματική, με μήκος κύματος αντιστρόφως ανάλογο με την ταχύτητα τους, που μπορεί συνεπώς μέσα από κατάλληλες επιταχυντικές διατάξεις να γίνει πολύ μικρό. Επίσης, λόγω του φορτίου τους αλληλεπιδρούν με την ύλη όταν έρχονται σε επαφή με αυτήν, με αποτέλεσμα ανάλογα με τις ιδιότητες της ύλης, τη διάδοση, σκέδαση ή απορρόφηση τους.[29]

Στο TEM (Transmitting Electron Microscopy), ένα δείγμα βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια, ώστε να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις αυτές. Το TEM μπορεί να αποκαλύψει με υψηλή ακρίβεια λεπτομέρειες της εσωτερικής δομής, σε επίπεδο ατόμου. Για κάθε είδος δείγματος, η κύρια απαίτηση είναι το πολύ μικρό πάχος δείγματος (μικρότερο από 1μm), έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί το πλήθος των ηλεκτρονίων που θα το διαπεράσουν. [30] Μια πηγή φωτός (καλώδιο βολφραμίου) εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται πολύ αργά προς το δείγμα, με τη βοήθεια μαγνητικών φακών που τα εστιάζουν προς τη σωστή κατεύθυνση και στρέφουν τη δομή της εικόνας. [32] Για να επιτευχθεί μεγαλύτερη σκέδαση, τοποθετούνται σε συγκεκριμένες θέσεις βαριά άτομα (μόλυβδος, όσμιο, ουράνιο) στο δείγμα. Η ενισχυμένη εκτροπή των ηλεκτρονίων από την ευθεία πορεία της δέσμης ενισχύει την ανάλυση. Τα ηλεκτρόνια που παραμένουν στη δέσμη ανιχνεύονται με φωτογραφικό φιλμ ή οθόνη φθορισμού. Έτσι, οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται εμφανίζονται σκοτεινές στην οθόνη. Ένα ηλεκτρόνιο ή μια ομάδα ηλεκτρονίων που συναντά έναν σκεδαστή όπως τα βαριά άτομα που προαναφέρθηκαν, έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να μην περάσει. Αντιθέτως, εάν δεν συναντήσει έναν τέτοιο σκεδαστή, η ομάδα των ηλεκτρονίων έχει μεγάλη πιθανότητα να διασχίσει το δείγμα, δίνοντας στην απεικονιστική διάταξη που βρίσκεται στην άλλη πλευρά του δείγματος μεγάλη ένταση. [31][32]

### 2.1.3 Οπτικά τσιμπιδάκια

Τα οπτικά τσιμπιδάκια (Optical tweezers) χρησιμοποιούνται για τον χειρισμό διηλεκτρικών νανοσωματιδίων, με τη βοήθεια πολύ μικρών ελκτικών ή απωθητικών

δυνάμεων μέσω μιας ακτίνας λέιζερ υψηλής πυκνότητας και συνήθως το βασικό δομικό τους συστατικό είναι ένα τροποποιημένο οπτικό μικροσκόπιο. [33] Χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιολογικές εφαρμογές, με τα νανοσωματίδια ενδιαφέροντος να είναι ιοί, βακτήρια, κύτταρα, κυτταρικές μεμβράνες ή και μικρά τμήματα DNA. Κύριες εφαρμογές αποτελούν η οργάνωση και ταξινόμηση κυττάρων, η ανίχνευση κινήσεων βακτηρίων και ιών, η άσκηση και μέτρηση δυνάμεων, και η τροποποίηση δομών. Η πιο θεμελιώδης μορφή αυτής της διάταξης περιλαμβάνει μία ακτίνα λέιζερ, εστιασμένη σε ένα σημείο του στο επίπεδο δείγματος. Σε αυτό το σημείο δημιουργείται μία οπτική παγίδα που έχει τη δυνατότητα να φυλακίσει ένα νανοσωματίδιο στο εσωτερικό της. [34]



Εικόνα 2.1-3: Η αρχή λειτουργίας της οπτικής παγίδας σε αναλογία με την ταλάντωση ενός ελατηρίου [35]

Το πιο στενό σημείο αυτής της ακτίνας, περιέχει μία πολύ ισχυρή συνιστώσα ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα τα διηλεκτρικά σωματίδια να έλκονται κατά μήκος της διεύθυνσης της συνιστώσας αυτής, με τελικό προορισμό το κέντρο της ακτίνας. Όταν το φως της ακτίνας έλθει σε επαφή με κάποιο σωματίδιο, κάμπτεται, ανακλάται και σκεδάζεται. Λόγω αυτής της κάμψης των ακτινών, εμφανίζονται

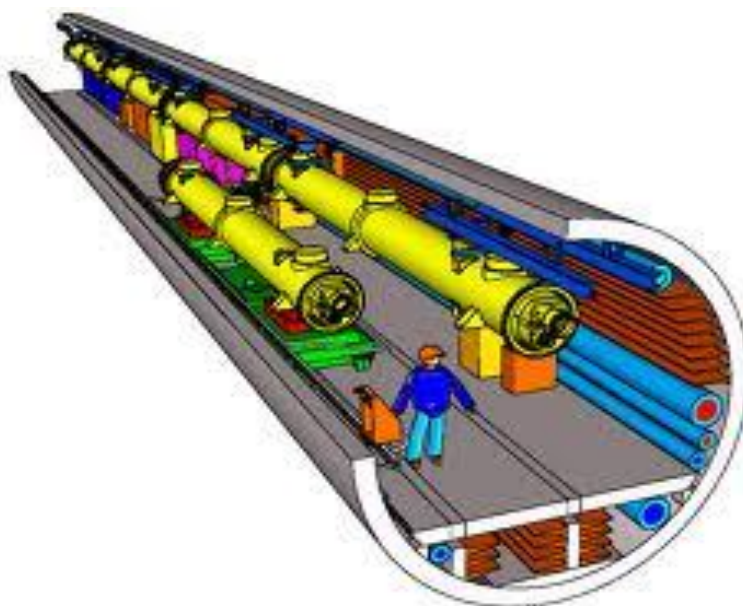


κάποιες δυνάμεις, των οποίων η συνισταμένη δίνεται από δύο συνιστώσες. Η πρώτη είναι μια συνιστώσα σκέδασης κατά μήκος της διεύθυνσης της ακτίνας και επιφέρει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστούν ελαφρά τα σωματίδια από το κέντρο της ακτίνας. Η δεύτερη συνιστώσα λειτουργεί ως δύναμη επαναφοράς που συγκρατεί το σωματίδιο στο κέντρο της ακτίνας, καθιστώντας τις οπτικές αυτές παγίδες να μπορούν να χρησιμοποιηθούν κι έτσι ώστε το εγκλωβισμένο σωματίδιο να μη μπορεί να βγει έξω από αυτές, λειτουργώντας ανάλογα με το μηχανισμό της απλής αρμονικής ταλάντωσης που προκαλεί ένα ιδανικό ελατήριο σε ένα σώμα προσδεμένο στην άκρη του. Συνεπώς, κάθε φορά που το σωματίδιο επιχειρεί πχ ίσως λόγω κάποιας εξωτερικής δύναμης, να εγκαταλείψει την παγίδα, η δύναμη επαναφοράς το εξαναγκάζει να επιστρέψει εκεί. [33][34][35]

#### **2.1.4 Λείζερ ακτινών X ελεύθερων ηλεκτρονίων**

Μια διάταξη που στο μέλλον θα αποτελέσει πολύτιμο εργαλείο για την περαιτέρω εξέλιξη της νανοτεχνολογίας, είναι το υπό κατασκευή τεραστίων διαστάσεων λείζερ ακτινών X ελεύθερων ηλεκτρονίων (XFEL). Αναμενόμενο να ολοκληρωθεί το 2013 στο Αμβούργο, θα επιτρέψει στους επιστήμονες να αποτυπώσουν με πρωτοφανή για τα μέχρι τώρα απεικονιστικά μέσα την ύλη σε επίπεδο ατόμου. Στο σύνολο του, το λείζερ αυτό θα είναι ένας υπόγειος γραμμικός επιταχυντής ηλεκτρονίων μήκους 4,3 χιλιομέτρων. Στο εσωτερικό της διάταξης, ο επιταχυντής θα προσδίδει στα ηλεκτρόνια κοινή ταχύτητα που θα προσεγγίζει την ταχύτητα του φωτός και στη συνέχεια μέσω ισχυρών μαγνητών (κυματογράφοι), θα τα εξαναγκάζει σε αλλαγή της πορείας τους. Η αλλαγή αυτή έχει ως συνέπεια την εκπομπή παλμών ακτινών X, οι οποίοι μέσω ανάδρασης πλέον, αυξάνουν περισσότερο την ένταση ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα ηλεκτρόνια, καθιστώντας την μεγαλύτερη κατά πολλές τάξεις μεγέθους από τις εντάσεις της ακτινοβολίας που παρέχεται από υπάρχουσες πηγές ακτινών X. Αφότου ολοκληρωθεί αυτή διαδικασία βρόχου ενίσχυσης της ακτινοβολίας, οι παλμοί λείζερ ακτινών X θα βομβαρδίζουν το προς εξέταση δείγμα για να αποκαλύψουν τη σύσταση του. Οι παλμοί ακτινοβολίας του XFEL θα διαρκούν μόλις 100 femtoseconds ( $10^{-15}$  δευτερόλεπτα), επιτρέποντας για πρώτη φορά την παρακολούθηση μοριακών κινήσεων και χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν σχεδόν ακαριαία. Ειδικά στο επίπεδο της βιοχημείας και βιοτεχνολογίας, τα πλεονεκτήματα που θα προσφέρει η διάταξη αυτή είναι

ανεκτίμητα, καθώς μέχρι τώρα η μελέτη βιομορίων με ακτίνες X απαιτούσε το σχηματισμό των αντίστοιχων βιοκρυστάλλων τους, αφήνοντας εκτός μελέτης το τεράστιο πλήθος βιομορίων τα οποία δε γίνεται να κρυσταλλοποιηθούν. [36] [37]



Εικόνα 2.1-4: Στο εσωτερικό του επιταχυντή XFEL [37]

## 2.2 Τεχνικές παραγωγής νανοϋλικών

Τα άτομα αποτελούν τις βασικές δομικές μονάδες της ύλης και συνδυάζοντας τα γίνεται εφικτός ο σχηματισμός πιο σύνθετων δομών, όπως είναι τα μόρια και οι ενώσεις. Δύο είναι οι βασικές μέθοδοι παρασκευής των νανοϋλικών, τα οποία αποτελούν διατάξεις της ύλης σε νανοκλίμακα, είτε «από κάτω προς τα πάνω» (*Bottom-Up*), είτε «από πάνω προς τα κάτω» (*Top-Down*) [38].

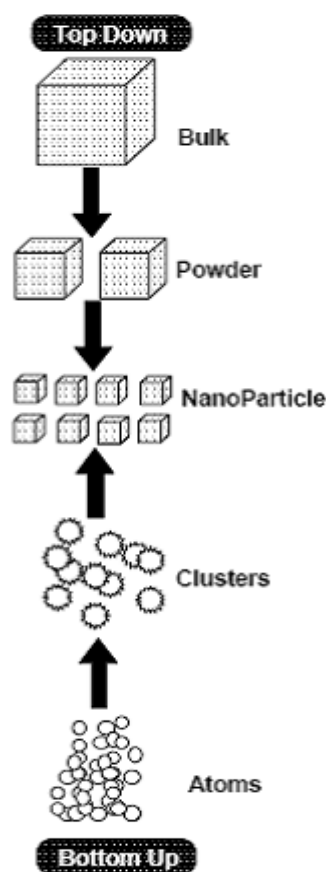
Και οι δύο προσεγγίσεις παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη βιομηχανία και φυσικά στις διαδικασίες της νανοτεχνολογίας. Υπάρχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και στις δύο προσεγγίσεις.

Στην μέθοδο «από κάτω προς τα πάνω» (*Bottom-Up approach*) οι νανοδομές δημιουργούνται με τη σύναξη ατόμων, την λεγόμενη αυτοσύναξη (*self-assembly*). Η αυτοσύναξη αναφέρεται στην τάση ορισμένων υλικών να οργανώνονται και να αποκτούν συγκεκριμένες διατάξεις. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την αυθόρμητη διάταξη των διαφορετικών ατόμων, μορίων ή νανοϋλικών μετά από την ανάμειξη

τους και τον σχηματισμό σταθερών, καθορισμένων δομών γεγονός που οφείλεται στις μοναδικές γεωμετρικές και ηλεκτρονικές δομές τους.

Από την άλλη μεριά, η «από πάνω προς τα κάτω» μέθοδος (*Top-Down approach*) αναφέρεται στην παρασκευή των νανοϋλικών με επιθυμητό μέγεθος ή σχήμα, μέσω διαδικασιών και μηχανισμών σμίκρυνσης συμπαγών υλικών. [20]

Συνεπώς, δύο είναι οι τρόποι παραγωγής των νανοϋλικών. Ο πρώτος τρόπος ξεκινάει με υλικό μεγάλων διαστάσεων που στη συνέχεια τεμαχίζεται σε μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιώντας μηχανική, χημική ή άλλη μορφή ενέργειας (*Top-Down*). Μια αντίθετη προσέγγιση είναι να συντεθεί το υλικό από το ατομικό ή μοριακό επίπεδο της ύλης μέσω χημικών αντιδράσεων, επιτρέποντας στα στοιχειώδη σωματίδια να μεγαλώνουν σε μέγεθος (*Bottom-Up*).



Εικόνα 2.2-1: Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής νανοδομών με *Bottom-Up* και *Top-Down* τεχνικές [39].

Και οι δύο προσεγγίσεις μπορεί να πραγματοποιηθούν σε αέρια, υγρή, στερεή ή υπερκρίσιμα υγρή φάση, ή σε κενό αέρος (*wet-nano*, *dry-nano* and *vacuum*

methods). Στη συνέχεια αναφέρονται συνοπτικά οι συνηθέστερες εργαστηριακές τεχνικές για την παραγωγή νανοϋλικών με τις δυο προαναφερθείσες προσεγγίσεις:

**Τεχνική της κολλοειδούς γέλης (Sol-Gel):** Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει τη μετάβαση ενός συστήματος από ένα υγρό κολλοειδές διάλυμα σε μια στερεά φάση πηκτωμάτων, για κατασκευή κεραμικών ή υλικών γυαλιού σε μια ευρεία ποικιλία μορφών (κεραμικές ίνες, μικροπορώδη υλικά, σκόνες κτλ)

**Τεχνικές Μικροκατεργασίας:** Την βασικότερη τεχνική μικροκατεργασίας αποτελεί η λιθογραφία, η διαδικασία αποτύπωσης μέσω ακτινοβολίας ορισμένων γεωμετρικών δομών πάνω σε κάποια επιφάνεια. Η αποτύπωση γίνεται πάνω σε μια πρότυπη μάσκα, η οποία να έχει αποτυπωμένη πάνω της μια μήτρα αυτών των δομών. Ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται, η λιθογραφία διακρίνεται σε οπτική λιθογραφία, λιθογραφία με ακτίνες X και λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης. Κατά την οπτική λιθογραφία, η αποτύπωση γίνεται με τη διέλευση φωτός μέσα από τη μάσκα, η οποία είναι κατασκευασμένη από χαλαζία ή πλαστικό. Η λιθογραφία ακτίνων X αποτελεί επέκταση της οπτικής λιθογραφίας ώστε να κατασκευαστούν μικρότερες δομές. Οι μάσκες είναι κατασκευασμένες από λεπτές μεμβράνες πυριτίου κι απαιτεί τη χρήση κάποιας πηγής ακτίνων X. Στην ηλεκτρονική λιθογραφία η αποτύπωση γίνεται με κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων, πολύ μικρής διαμέτρου. Με αυτό τον τρόπο είναι εφικτή η επίτευξη πολύ μικρών δομών και η κύρια χρήση της είναι η κατασκευή μασκών που χρησιμοποιούνται στην οπτική λιθογραφία. Η λιθογραφία συνήθως ακολουθείται από τεχνικές εγχάραξης και αφαίρεσης των περιττών υλικών, όπου το υλικό που δεν καλύπτεται από τη μάσκα διαλύεται με χάραξη ιόντων ή αερίων, ή με βύθιση σε χημικό διάλυμα, ώστε να αποκαλυφθεί το επιθυμητό καλούπι για το οποίο χρησιμοποιήσαμε τη μάσκα, και τέλος, μέσω δέσμησης υποστρωμάτων, δημιουργούνται οι απαραίτητες αγώγιμες οδοί για τη σύνδεση των διαφορετικών υλικών μεταξύ τους.

**Τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών:** Σε αυτές τις διαδικασίες, το αρχικό προς επεξεργασία υπόστρωμα (μάσκα) τοποθετείται μέσα σε έναν αντιδραστήρα στον οποίο διοχετεύονται διάφορα αέρια, τα οποία αντιδρούν χημικά μεταξύ τους, με προϊόν ένα στερεό συμπυκνωμένο υλικό που εναποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η τεχνολογία πλάσματος (σύνολο θετικών ιόντων και ηλεκτρονίων μέσα σε πλήθος ουδέτερων ατόμων) περιλαμβάνει την επικάλυψη μέσω ατμών των αγώγιμων ή μεταλλικών νανοϋλικών στο τελικό στάδιο επεξεργασίας τους ή την χημική εγχάραξη όπως περιγράφηκε παραπάνω αλλά μέσα σε περιβάλλον πλάσματος

που εξασφαλίζει χαμηλές θερμοκρασίες. Η τεχνική της επίταξης, στην οικογένεια της χημικής εναπόθεσης ατμών, επιτρέπει την προσθήκη επιπλέον στρωμάτων πάνω από τη μάσκα. [40]

Και οι δυο τεχνικές Bottom-Up και Top-Down εξελίσσονται ώστε να βελτιστοποιήσουν την δυνατότητα ελέγχου:

- α) του μεγέθους των σωματιδίων
- β) του σχήματος των σωματιδίων
- γ) της κατανομής του μεγέθους
- δ) της σύνθεσης των σωματιδίων
- ε) του βαθμού σύναξης των σωματιδίων. [39]

Αυτοί οι δυο όροι (Top-Down και Bottom-Up approaches) εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά στον τομέα της νανοτεχνολογίας από το Ινστιτούτο Προοπτικής Διερεύνησης το 1989 προκειμένου να γίνει διάκριση μεταξύ μοριακής σύνθεσης για την μαζική παραγωγή νανοϋλικών με ακρίβεια ατομικής κλίμακας και της συμβατικής παραγωγής νανοδομών χωρίς ακρίβεια ατομικής κλίμακας.

Οι Bottom-Up τεχνικές επιδιώκουν να οργανώσουν την ύλη από το ατομικό ή μοριακό επίπεδο της σε σύνθετες δομές, ενώ οι Top-Down τεχνικές επιδιώκουν να δημιουργήσουν δομές νανοκλίμακας με τη χρήση μεγαλύτερων και εξωτερικά ελεγχόμενων μηχανισμών που κατευθύνουν τη συναρμολόγησή τους.

Οι Bottom-Up τεχνικές φαίνεται να έχουν την δυναμική, καθώς ο εξοπλισμός και οι συσκευές ανίχνευσης του μικρόκοσμου εξελίσσονται ραγδαία, να επικρατήσουν των παραδοσιακών Top-Down τεχνικών. Αυτό προϋποθέτει την σύνθεση αντίστοιχων νανοϋλικών μικρότερου κόστους και φυσικά οι δυνατότητες της αυτοπεριορίζονται όταν το μέγεθος και η πολυπλοκότητα του νανοϋλικού αυξάνει.

Δύο άλλες προσεγγίσεις παραγωγής νανοϋλικών χρησιμοποιούνται επίσης αλλά δεν είναι ευρέως γνωστές. Αυτές οι τεχνικές είναι οι:

**Λειτουργική προσέγγιση (Functional approaches):** Η λειτουργική προσέγγιση χρησιμοποιείται για την κατασκευή νανοδομών, με κύριο στόχο την επίτευξη λειτουργικών χαρακτηριστικών, ανεξάρτητα από τον τρόπο συναρμολόγησής τους. Η Μοριακή ηλεκτρονική και οι συνθετικές χημικές τεχνικές είναι παραδείγματα της λειτουργικής προσέγγισης.

Η μοριακής κλίμακας ηλεκτρονική επιδιώκει να αναπτύξει μόρια με χρήσιμες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Αυτά θα μπορούσαν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν ως ένα μονομοριακό συστατικό σε μια συσκευή νανοηλεκτρονικής. [41]

Οι μέθοδοι χημικής σύνθεσης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία συνθετικών μοριακών κινητήρων, όπως τα λεγόμενα nanocars.

**Βιομιμητική προσέγγιση** (Biomimetic approaches): Η Βιομιμητική προσέγγιση χρησιμοποιεί τις βιολογικές μεθόδους και τα φυσικά συστήματα που βρίσκονται στη φύση, για τη μελέτη και το σχεδιασμό των συστημάτων μηχανικής και της σύγχρονης τεχνολογίας. Η βιοανοργανοποίηση (biomineralization) είναι ένα παράδειγμα της Βιομιμητικής τεχνικής. Η νανοβιοτεχνολογία είναι η χρήση των βιομορίων για εφαρμογές στον τομέα της νανοτεχνολογίας, συμπεριλαμβανομένης και της χρήσης ιών. [42]

### 2.2.1 Bottom Up τεχνικές

Ο συνθετικός προγραμματισμός των Bottom Up τεχνικών που στοχεύει στην οργάνωση μικρών τεμαχίων στερεής ύλης (π.χ. άτομα ή μόρια) για τη δημιουργία μεγαλύτερων ειδών ή δομών, χρησιμοποιείται κυρίως από τη φύση σε βιολογικά συστήματα ή από χημικούς για την κατασκευή μεγαλύτερων αντικειμένων με το συνδυασμό μορίων. Στην Bottom Up προσέγγιση, τα διαφορετικά μικροϋλικά και μικροσυσκευές κατασκευάζονται από δομικά μοριακά συστατικά της δικής τους ύλης, στα οποία δεν επιβάλλεται να συγκεντρωθούν και οργανωθούν με εξωτερική παρέμβαση.

Η χημική συγγένεια των πρωτογενών συστατικών μέσω διαμοριακών δυνάμεων (όπως δυνάμεις Van der Waals, δυνάμεις υδρογόνου, ηλεκτροστατικές έλξεις, δισουλφονικοί δεσμοί) τους επιτρέπει να αλληλεπιδρούν, για την σύνθεση ενός νέου μορίου ή μοριακού συμπλέγματος. Αξιοποιούνται δηλαδή οι δυνατότητες της μοριακής αυτοοργάνωσης ή/και μοριακή αναγνώρισης (self assembly) καθώς και οι τεχνικές δυνατότητες της υπερμοριακής χημείας (supramolecular chemistry).

Χαρακτηριστικά παραδείγματα στη φύση είναι η αντιγραφή και μετάφραση της έλικας του DNA με αυτοσυναρμολόγηση των αζωτούχων βάσεων αδενίνης-θυμίνης και γουανίνης-κυτοσίνης, καθώς και η μοριακή σύζευξη ενζύμου-υποστρώματος των ενζυμικών αντιδράσεων.

Οι Bottom-Up τεχνικές εφαρμόζονται σε διάφορους τομείς για την παραγωγή νανοϋλικών. Αναφέρονται ενδεικτικά τέτοιες τεχνικές όπως:

- Στην DNA νανοτεχνολογία που χρησιμοποιεί την ιδιαιτερότητα των συμπληρωματικών βάσεων Watson-Crick για την κατασκευή σαφώς καθορισμένων δομών από DNA και άλλα νουκλεϊνικά οξέα.
- Στην ιατρική και φαρμακολογία και αποσκοπεί στο σχεδιασμό μορίων με σαφώς καθορισμένο σχήμα (π.χ. διπεπτίδια ) με προσεγγίσεις από το χώρο της «κλασικής» χημικής ανόργανης και οργανικής σύνθεσης .
- Μέσω της μοριακής αυτοοργάνωσης (molecular self assembly) επιδιώκει να χρησιμοποιήσει έννοιες της υπερμοριακής χημείας και μοριακή αναγνώρισης, ώστε να προκαλέσει από μοριακά συστατικά την οργάνωση περίπλοκων νανοδομών με συγκεκριμένη χωροδιάταξη και επιλεκτικές ιδιότητες .
- Η Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση μιας χημικής ουσίας σε μια επιφάνεια σε ένα επιθυμητό πρότυπο μέσω μιας «κεφαλής εγγραφής νανοκλίμακας» σε μια διαδικασία αποκαλούμενη dip pen nanolithography. Η τεχνική αυτή εντάσσεται στο μεγάλο πεδίο τεχνικών της νανολιθογραφίας (nanolithography). [43]

Αν και οι Bottom-Up τεχνικές αναφέρονται ως κατεξοχήν νέες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας, δεν αποτελούν μια νέα έννοια. Πέρα από την παρουσία της στην φύση για την εξέλιξη και δημιουργία της ζωής, έχει και βιομηχανική χρήση για πάνω από έναν αιώνα. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν την παραγωγή αλατιού και νιτρικού στη χημική βιομηχανία. Παρά το γεγονός ότι οι Bottom Up προσεγγίσεις δεν είναι κάτι νέο, αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο σήμερα στην κατασκευή και επεξεργασία των νανοδομών. Υπάρχουν αρκετοί λόγοι γι 'αυτό και η εξήγηση είναι η εξής: Όσο οι δομές εμπίπτουν σε μικρότερη νανομετρική κλίμακα, οι top-down τεχνικές είναι λιγότερο εφαρμόσιμες καθώς όλα τα εργαλεία που έχουμε στην διάθεση μας είναι πολύ μεγάλα για την αντιμετώπιση αυτών των μικροσκοπικών ενεργειών. Επιπλέον οι Bottom-Up τεχνικές υπόσχονται ένα καλύτερο αποτέλεσμα για την απόκτηση νανοδομών με λιγότερα ελαττώματα και πιο ομοιογενή χημική σύσταση. Αντίθετα, οι Top-Down τεχνικές επιφέρουν στο επεξεργαζόμενο υλικό εσωτερικές αλλοιώσεις, ελαττώματα στην επιφανειακή δομή του και ανεπιθύμητες προσμείξεις.

### 2.2.2 Top Down τεχνικές

Μια γενική προσέγγιση που πηγαίνει από μεγάλα είδη στα μικρά, το αντιδιαμετρικό των Bottom Up τεχνικών. Με μια λιθογραφική έννοια σημαίνει να παράγονται μικροδομές της νανοκλίμακας χρησιμοποιώντας μακροσκοπικά εργαλεία. Η Top-Down προσέγγιση χρησιμοποιεί συχνά το παραδοσιακό εργαστήριο ή μεθόδους μικροκατασκευαστικής (microfabrication) όπου εξωτερικά ελεγχόμενα εργαλεία χρησιμοποιούνται για την κοπή, άλεση και σχηματοποίηση των υλικών σε επιθυμητά σχήματα και διατάξεις. Στις Top-Down τεχνικές οι εξωτερικές παρεμβάσεις στις μεγαλύτερες οντότητες κατά την παραγωγή των νανοϋλικών και των νανοαντικείμενων δεν διαταράσσουν την ύλη σε επίπεδο ατομικών αντιδράσεων όπως συμβαίνει συνήθως στις Bottom-Up τεχνικές. Τέτοιες τεχνικές μικρομοντελοποίησης (micropatterning), όπως η φωτολιθογραφία και εκτύπωση inkjet ανήκουν στην κατηγορία αυτή. Η πιο κοινή μέθοδος είναι η φωτολιθογραφία, που είναι ικανή να παράγει χαρακτηριστικά σε υπο-100nm νανοκλίμακα. Η μικρομοντελοποίηση (micropatterning) είναι η τέχνη της μικρογράφησης μοντέλων (προτύπων). Ειδικά χρησιμοποιείται για την ηλεκτρονική, και η τεχνική αυτή έχει γίνει πρόσφατα πρότυπο στην μηχανική βιοϋλικών και στη βασική έρευνα της κυτταρικής βιολογίας με την έννοια της ήπιας λιθογραφίας (soft lithography). [44] Η μικρομοντελοποίηση εφαρμόζει τεχνικές φωτολιθογραφίας ενώ έχουν ανακαλυφθεί και άλλες τεχνικές που εξυπηρετούν τις εφαρμογές που προαναφέρθηκαν. Η τεχνική Aerosol Micropatterning για βιοϋλικά χρησιμοποιεί ψεκασμό μικροσκοπικής ύλης για την απόκτηση ημιτυχαίων προτύπων που είναι ιδιαίτερα καλά προσαρμοσμένα για βιοϋλικά. Άλλα παραδείγματα είναι η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίου (ΛΔΗ) και η λιθογραφία μέσω σάρωσης (ΛΜΣ).

Οι τεχνικές top-down επεκτάθηκαν στον τομέα της νανοτεχνολογίας εφαρμόζοντας παλαιότερες τεχνικές αφού βελτιώθηκαν με τα κατάλληλα εργαλεία και εξοπλισμό. Παρακάτω αναφέρονται χαρακτηριστικά παραδείγματα:

Πολλές τεχνολογίες που εφαρμόστηκαν από τις συμβατικές μεθόδους «στερεάς κατάστασης πυριτίου» (solid-state silicon) για την κατασκευή μικροεπεξεργαστών είναι πλέον ικανές να δημιουργήσουν διατάξεις μικρότερες από 100 nm, που εμπίπτουν στον ορισμό της νανοτεχνολογίας. Με την τεχνική της ατομικής απόθεσης στρώματος (atomic layer deposition - ALD) έχουν παραχθεί σκληροί δίσκοι γιγάντιας μαγνητοαντίστασης (Giant magnetoresistance-based hard drives) και βρίσκονται ήδη στην αγορά. Οι Peter Grunberg και Albert Fert έλαβαν το



Βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2007 για την ανακάλυψη της γιγάντιας μαγνητοαντίστασης και της εισφοράς της στον τομέα της σπιντρονικής (spintronics).

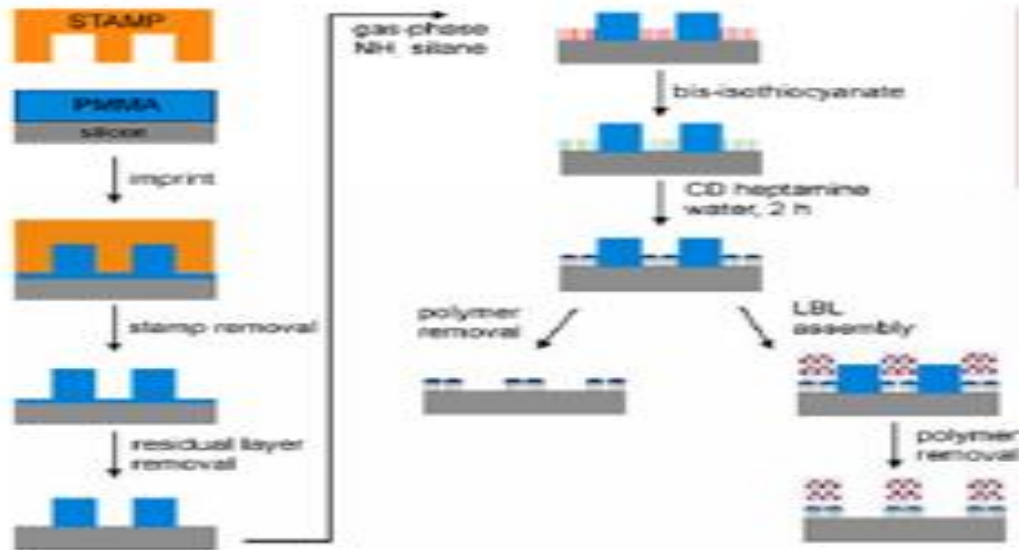
Οι τεχνικές στερεάς κατάστασης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν συσκευές που είναι γνωστές ως nanoelectromechanical συστήματα ή NEMs, που σχετίζονται με microelectromechanical συστήματα ή MEMS. [45]

Εστιασμένες δέσμες ιόντων μπορούν να αφαιρέσουν άμεσα υλικό, ή ακόμα και να αποθέσουν υλικό όταν κατάλληλος προ-κένσορας (pre-cursor) αερίων εφαρμόζεται την ίδια στιγμή. Για παράδειγμα, η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για τη δημιουργία δειγμάτων υλικών υπο-100 nm κλίμακας για ανάλυση τους στο μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων.[45]

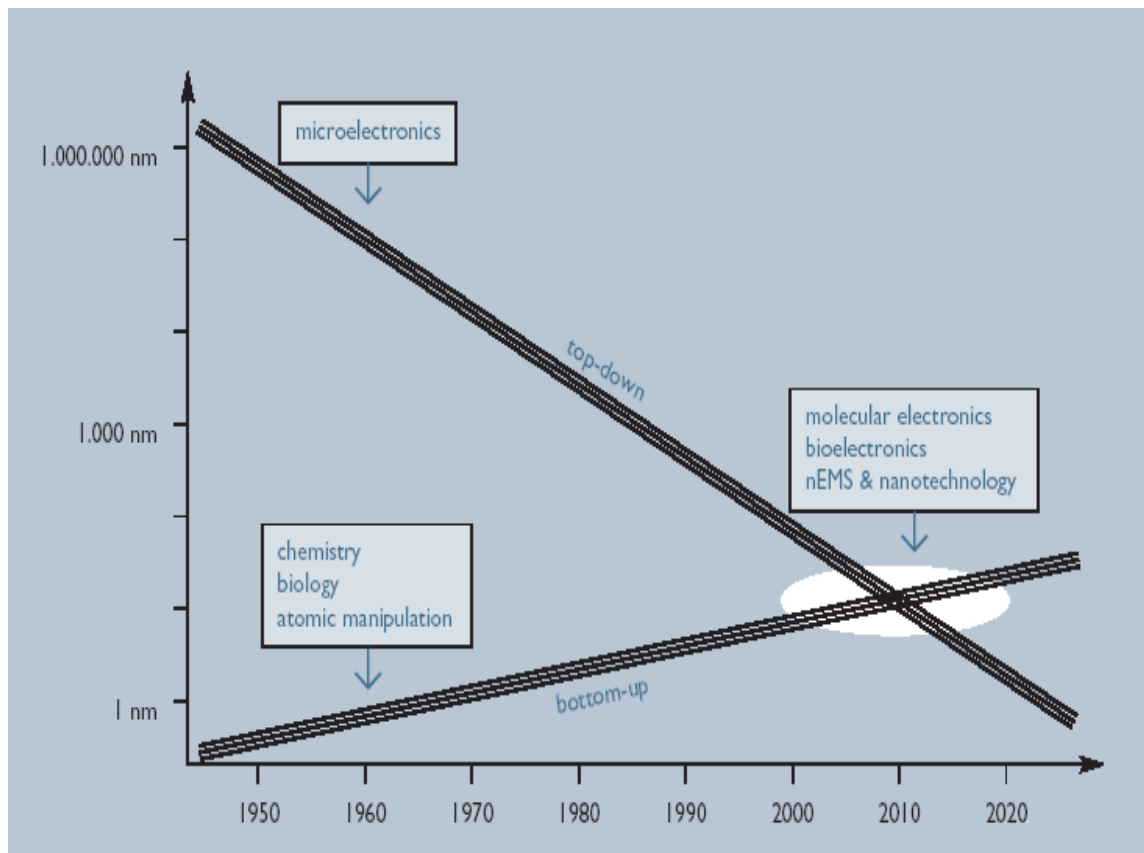
Η Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση μιας αντίστασης μέσω μιας κεφαλής εγγραφής νανοκλίμακας η οποία στη συνέχεια ακολουθείται από μια χαρακτηριστική διαδικασία για να αφαιρεθεί υλικό σε από πάνω προς τα κάτω μέθοδο.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα των top-down τεχνικών είναι οι ατέλειες στη δομή της επιφάνειας και οι σημαντικές κρυσταλλογραφικές βλάβες στα επεξεργασμένα πρότυπα. Αυτές οι ατέλειες όμως οδηγούν σε επιπλέον προκλήσεις στο σχεδιασμό και την κατασκευή των κατάλληλων συσκευών και διατάξεων. Αλλά αυτή η τεχνική εφαρμόζεται σήμερα στο μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής νανοϋλικών. Ανεξάρτητα από τα μειονεκτήματα της top-down τεχνικής θα συνεχίσει να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των νανοδομών.[46]

Στις μελλοντικές τεχνικές παραγωγής νανοδομών φαίνεται να συνδυάζονται οι δυο τεχνικές για να αντιμετωπιστούν τα μειονεκτήματα κάθε μιας χωριστά. Στην Εικόνα 2.3.2-1 παρουσιάζεται σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα νανοκατασκευής πώς συνδυάζονται η λιθογραφία μικρομοντελοποίησης με την από κάτω προς τα πάνω στρωματική αυτοσύναξη (self assembly) με την χρήση καταλυτών και μοριακής επισήμανσης ώστε να επιτευχθεί ανάπτυξη της νανοδομής προς μια κατεύθυνση.



Εικόνα 2.2-2: Ολοκληρωμένο σύστημα νανοκατασκευής[46]



Εικόνα 2.2-3: Ιστορική καταγραφή της σύγκλισης των top-down και bottom-up τεχνικών στην παραγωγή νανοδομών νανοκλίμακας μικρότερης των 100nm. [46]

### 2.2.3 Nano-wet και Nano-dry τεχνικές

Με τους όρους nano-wet και nano-dry τεχνικές αναφέρονται δύο διαφορετικές προσεγγίσεις που ακολουθούν τόσο η top-down όσο και η μέθοδος bottom-up με στόχο την δημιουργία ενός νανοσυναρμολογητή νανοτεχνολογίας.

Η nano-wet προσέγγιση αναφέρεται συνήθως στην αυτοοργάνωση για να επιτευχθούν δομές που μπορούν να μιμούνται τη βιολογική συμπεριφορά κατά τον σχεδιασμό των νανοϋλικών τους. Άλλοι επιμένουν ότι ο καλύτερος τρόπος για να καταλήξουν σε έναν υψηλής λειτουργικότητας και με ακρίβεια ατομικής κλίμακας μοριακό νανοσυναρμολογητή είναι να εργασθούν σε κενό αέρος, η οποία ονομάζεται nano-dry τεχνική.

Αυτό που είναι ξεκάθαρο είναι ότι όλες οι προαναφερθείσες τεχνικές εργάζονται για τον ίδιο τελικό σκοπό και όσο δεν είναι ακόμα σαφές εάν μία ή η άλλη από αυτές είναι ο καλύτερος τρόπος προσέγγισης, στην πραγματικότητα έρχονται πιο κοντά στη σύγκλιση. [47]

Το 1986 στο βιβλίο του, «The Engines of Creation», ο Eric Drexler καθόρισε το μακροπρόθεσμο στόχο της νανοτεχνολογίας για τη δημιουργία ενός συναρμολογητή (assembler), μιας μικροσκοπικής συσκευής, ενός ρομπότ, που θα μπορούσε να κατασκευάζει ακόμη μικρότερες συσκευές από μεμονωμένα άτομα και μόρια.

Για τις δύο τελευταίες δεκαετίες, οι ερευνητές οι οποίοι έχουν αναγνωρίσει τις δυνατότητες μιας τέτοιας προσέγγισης έχουν κάνει ελάχιστα βήματα προς έναν τέτοιο nanoassembler. Εκείνοι που ερευνούν τις Top-Down προσεγγίσεις με τις δυνατότητες χειρισμού των ατόμων με την Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM), θεωρούν ως μια λύση μια μηχανή που θα μπορεί να παρατηρεί και να χειρίζεται άτομα. Όσοι πάλι εργάζονται με bottom-up τεχνικές, χρησιμοποιούν την χημεία για να συνθέσουν μοριακές μηχανές.

Ωστόσο, ούτε οι top-down ούτε οι Bottom-Up προσεγγίσεις δεν έχουν ακόμα εκπληρώσει την προφητεία Drexler για λειτουργικά nanorobots που θα μπορούν να κατασκευάσουν άλλες μηχανές σε μια κλίμακα από μόλις λίγα δισεκατομμυριοστά του μέτρου.

Δεν μπορεί να ειπωθεί με βεβαιότητα πόσο σύντομα, αλλά με όλες τις έρευνες που συνεχίζονται σήμερα, φαίνεται σχεδόν βέβαιο ότι desktop nanofactories (ή κάτι ανάλογο) θα παραχθούν μέσα στα επόμενα 10-20 χρόνια. Το Κέντρο CRN (Centre of

Responsible Nanotechnology), εκφράζει ανησυχίες για τις επιπτώσεις μιας τέτοιας τεχνολογίας στη γη και τους κατοίκους της.

Πολλές περιβαλλοντικές, ανθρωπιστικές, οικονομικές, στρατιωτικές, πολιτικές, κοινωνικές, ιατρικές και ηθικές επιπτώσεις της μοριακής κατασκευής θα πρέπει να μελετηθούν και να κατανοηθούν. [25]

### 2.3 Κατηγορίες Νανοϋλικών - Εισαγωγή

Η ραγδαία ανάπτυξη της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας και η ανάγκη για νέα, προηγμένα υλικά και συστήματα με νέες ιδιότητες και συμπεριφορά, οδήγησε στην ταχύτατη παραγωγή και εμπορική διάθεση των νανοϋλικών. Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα νανοϋλικά είναι οι εξής: Αισθητήρες, Βιοτεχνολογία, Ιατρική και Φαρμακολογία, Κοσμετολογία, Μικροηλεκτρονική, Επιφανειακή κατεργασία-προστασία υλικών, Χημικώς ενεργά υλικά (καταλυτικές επικαλύψεις, επικαλύψεις ανθεκτικές στη διάβρωση, κτλ.), Τηλεπικοινωνίες, Οπτοηλεκτρονική, Οπτική (ανακλαστικές, αντι-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ), εφαρμογές μεγάλης κλίμακας (συσκευασία, εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις, επίπεδες οθόνες απεικόνισης, φωτοβολταϊκά στοιχεία) κτλ. [48].



Εικόνα 2.3-1: Τομείς εφαρμογής νανοϋλικών[48]

Στη νανοκλίμακα, οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες των υλικών διαφέρουν εκπληκτικά από τη συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο. Η Νανοτεχνολογία στοχεύει ακριβώς στην κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων και στη δημιουργία νέων, βελτιωμένων υλικών, συσκευών και συστημάτων έχοντας ως γνώμονα αυτές. Ένας από τους σημαντικότερους λόγους για τους οποίους η Νανοτεχνολογία έχει βρεθεί στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος είναι ότι βοηθά να καλυφτεί ένα μεγάλο κενό στην κατανόηση της ύλης. Μέχρι τώρα, η επιστήμη γνωρίζει αρκετά πράγματα για τα υποατομικά σωματίδια αλλά και τη συμπεριφορά μεμονωμένων ατόμων και μορίων με τη συμβολή της Φυσικής και της Χημείας. Επίσης, έχει μελετηθεί πολύ και η συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο. Ωστόσο οι γνώσεις για τη συμπεριφορά συστημάτων ατόμων ή/και μορίων ήταν περιορισμένες. Η Νανοτεχνολογία επέτρεψε την κατανόηση της συμπεριφοράς της ύλης σε αυτές τις διαστάσεις. Ένας άλλος λόγος, εξίσου σημαντικός, είναι ότι τα φαινόμενα της νανοκλίμακας «γεννούν» μεγάλες προσδοκίες για εκπληκτικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα η αρχιτεκτονική εξειδικευμένων μορίων άτομο-προς άτομο [49]

## 2.4 Ορισμός των νανοϋλικών

Σύμφωνα με σύσταση που εξέδωσε η Ευρωπαϊκή Επιτροπή τον Οκτώβρη του 2011, ως νανοϋλικά ορίζονται τα υλικά των οποίων τα κύρια συστατικά έχουν διαστάσεις μεταξύ ενός και 100 δισεκατομμυριοστών του μέτρου. Η αναγγελία αυτή συνιστά σημαντικό βήμα προς την κατεύθυνση μεγαλύτερης προστασίας για τους πολίτες, αποσαφηνίζοντας για ποια υλικά απαιτείται ειδική μεταχείριση με θέσπιση ειδικής νομοθεσίας. [50] Τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται ήδη σε εκατοντάδες εφαρμογές και καταναλωτικά προϊόντα, από τις οδοντόπαστες έως τις μπαταρίες, τις βαφές και τα ενδύματα. Οι καινοτομικές αυτές ουσίες συνιστούν σημαντικό παράγοντα ώθησης της ευρωπαϊκής ανταγωνιστικότητας, ενώ διαθέτουν επίσης σημαντικό δυναμικό προόδου σε πεδία όπως η ιατρική, η περιβαλλοντική προστασία και η ενεργειακή απόδοση. Καθώς όμως παραμένουν αβεβαιότητες ως προς τους κινδύνους που ενέχουν, απαιτείται σαφής ορισμός ώστε να εξασφαλιστεί ότι εφαρμόζονται οι ενδεδειγμένοι κανόνες χημικής ασφάλειας. Ο ορισμός θα βοηθήσει όλους τους ενδιαφερόμενους, δεδομένου ότι αποτελεί συγκερασμό της πληθώρας ορισμών που επί του παρόντος χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς. Ο ορισμός θα

επανεξεταστεί το 2014 υπό το φως της τεχνικής και επιστημονικής προόδου. Ο ορισμός που εγκρίθηκε τον Οκτώβρη του 2011 βασίζεται σε προσέγγιση που εξετάζει το μέγεθος των συστατικών σωματιδίων ενός υλικού και όχι τον κίνδυνο ή την επικινδυνότητα του. Το νανοϋλικό ορίζεται ως *φυσικό, περιστασιακό ή μεταποιημένο υλικό που περιέχει σωματίδια, σε μη δεσμευμένη μορφή ή ως σύμπυγμα ή συσσωμάτωμα και του οποίου ποσοστό τουλάχιστον 50% των σωματιδίων στην αριθμητική κατανομή μεγέθους έχει μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις σε κλίμακα μεγέθους 1 nm – 100 nm*. Ο ορισμός βασίζεται σε επιστημονική σύσταση της Επιστημονικής Επιτροπής για τους Ανακύπτοντες και τους Πρόσφατα Εντοπιζόμενους Κινδύνους για την Υγεία (SCENIHR) και του Κοινού Κέντρου Ερευνών (ΚΚΕΡ). Το σχέδιο του ορισμού υποβλήθηκε σε δημόσια διαβούλευση.[51] Ήδη παράγονται και διατίθενται στην αγορά πολλοί τύποι νανοϋλικών, και μια ποικιλία από άλλα αναμένεται να εμφανιστούν στο άμεσο μέλλον. Κάθε προσπάθεια ταξινόμησης τους για να μην προκαλείται σύγχυση με τις επιστημονικές και εμπορικές ονομασίες τους θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα κριτήρια με τα οποία έγινε η ταξινόμηση αυτή. Αναφέρονται χαρακτηριστικά κριτήρια όπως :

- **Η στερεοδιάταξη τους:**

Σύμφωνα με τον Siegler, [52] τα νανοϋλικά πρέπει να ταξινομούνται με βάση τις διαστάσεις του χώρου που επεκτείνεται η νανοδομή τους. Σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή διακρίνονται σε νανοσωματίδια *μηδενικής διάστασης*, ή αλλιώς κβαντικές τελείες, σε *μονοδιάστατα* σωματίδια διαστάσεων μικρότερων από 100nm (νανοσωλήνες, νανοίνες, νανοςύρματα κλπ), σε *δισδιάστατα* νανοσωματίδια (λεπτά & υπέρλεπτα υμένα, επικαλύψεις, πολυστρωματικές δομές κλπ), και τέλος, σε *τριδιάστατα* σωματίδια (nanowalls) [48]:

- **Η χημική σύνθεση τους:**

Αναφέρονται ενδεικτικά οι κυριότερες κατηγορίες, που περιλαμβάνουν τα φουλερένια και γραφένια, τα ανόργανα νανοσωματίδια, και τα βιολογικά νανοϋλικά.[48]

- **Οι μέθοδοι παραγωγής τους:**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, με βάση αυτή την κατηγοριοποίηση υπάρχουν τα νανοϋλικά της Sol-Gel διαδικασίας, τα νανοϋλικά διάχυσης, τα νανοϋλικά επίταξης και τα DNA νανοϋλικά. [53]

- **Τα πεδία εφαρμογής τους :**

Κατηγορίες των συστημάτων νανοηλεκτρομηχανικής, νανομηχανών, νανοκυκλωμάτων, μαγνητικών νανοϋλικών, νανοαυτοκινήτων, και νανοφωτονικής [54][55][56].

Για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, τα νανοϋλικά στην επιστημονική έρευνα και στις εμπορικές εφαρμογές θα μπορούσαν να ταξινομηθούν στους εξής τέσσερις τύπους: Υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα (Carbon Based Nanomaterials), μεταλλικά υλικά (Metal Based Materials), δενδριμερή (Dendrimers) και τέλος, σύνθετα (Composites). [57]

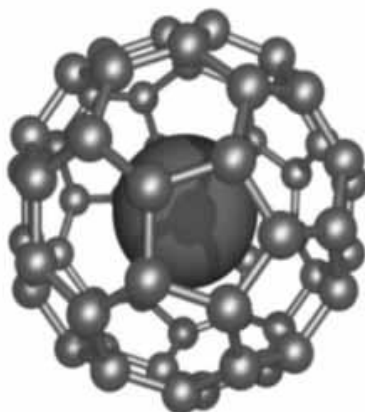
#### 2.4.1 Υλικά με βάση τον άνθρακα

Αυτά τα νανοϋλικά (Carbon Based Nanomaterials - CBN), που αποτελούνται κυρίως από άνθρακα, συνηθέστερα, λαμβάνουν τη μορφή κοίλων σφαιρών, ελλειψοειδών, σωλήνων ή υμενίων. Τα σφαιρικά και ελλειψοειδή νανοϋλικά άνθρακα αναφέρονται ως *φουλερένια* (fullerenes) και αποτελούν αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, η τρίτη πιο γνωστή μετά τον γραφίτη και το διαμάντι.[58] Είναι κλειστές κοίλες αρωματικές ενώσεις που αποτελούνται από άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα (από 32 έως 600) κατανομημένων έτσι ώστε να σχηματίζουν πενταγωνικές και εξαγωνικές έδρες. Το σταθερότερο εξ αυτών των μορίων διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα, ενώ υπάρχουν και μόρια αποτελούμενα από 70 άτομα άνθρακα.



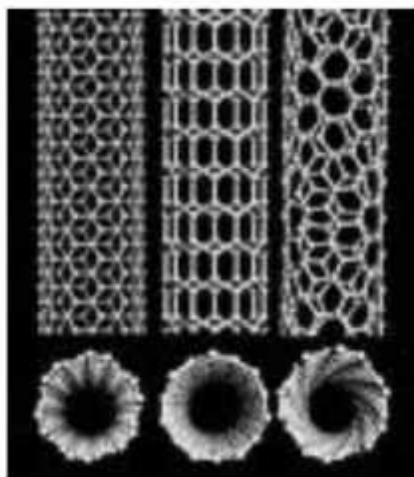
Εικόνα 2.4-1: (α) Φουλερένιο C-60 με 60 άτομα άνθρακα (β) Φουλερένιο C-70[58]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ενδοεδρικά φουλερένια μέσα στα οποία έχουν ενσωματωθεί άτομα ή μόρια, όπως τα μεταλλοφουλερένια (σύνθετα νανοσωματίδια), και τα υδατοδιαλυτά φουλερένια τα οποία φέρουν στην εξωτερική τους επιφάνεια πολικές ομάδες που μειώνουν τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους.



*Εικόνα 2.4-2: Δομή ενδοεδρικού φουλερένιου [58]*

Οι κυλινδρικές δομές του άνθρακα ονομάζονται *νανοσωλήνες* (nanotubes) όπως οι *νανοσωλήνες άνθρακα* ενός ή πολλών τοιχωμάτων (single and multi-wall carbon nanotubes), ή και *νανοϊνες*. Οι *νανοσωλήνες άνθρακα* είναι μοριακοί σωλήνες από γραφίτη και μορφολογικά μπορούν να θεωρηθούν ως φύλλα ατόμων άνθρακα που διπλώνουν σε μια δομή σαν κλωβός.



*Εικόνα 2.4-3: Τύποι νανοσωλήνων άνθρακα[58]*

Αυτοί οι κύλινδροι μπορεί να έχουν μήκος μερικά μικρά ή ακόμα και χιλιοστά, με διάμετρο της τάξης των νανομέτρων ( $10^{-9}$  m). Αποτελούν την απόλυτη ίνα άνθρακα και ως εκ τούτου, έχουν πυροδοτήσει τη φαντασία των επιστημόνων. Ανάλογα με τη λεπτομερή δομή τους (διάμετρος, περιέλιξη, κλπ.), οι *νανοσωλήνες* είναι ηλεκτρικοί αγωγοί ή ημιαγωγοί. Αυτές οι ιδιότητες, σε συνδυασμό με το μέγεθός τους, επιτρέπουν την ανάπτυξη νέων μικροηλεκτρονικών εφαρμογών. Επιπλέον, οι

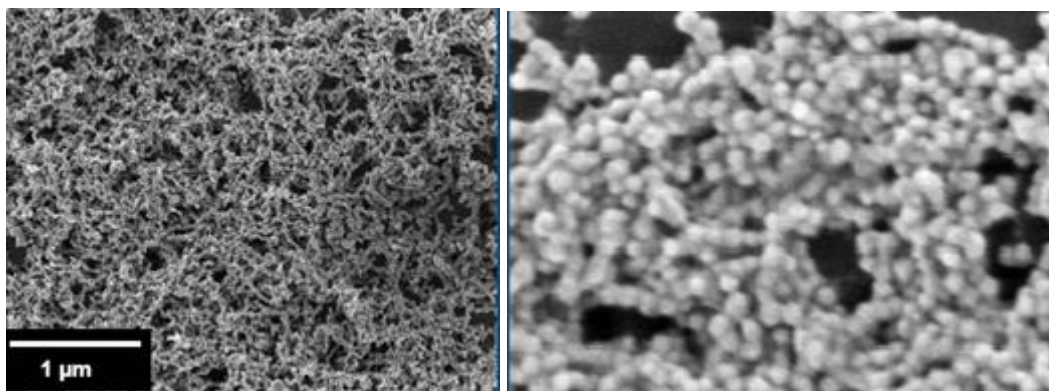


νανοσωλήνες άνθρακα αναμένεται να έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες (είναι εκατό φορές πιο ισχυροί και έξι φορές ελαφρύτεροι από το ατσάλι) και ως εκ τούτου θα μπορούσε να αποτελέσουν τη βάση για ένα πλήθος μελλοντικών υλικών υψηλών επιδόσεων.[59] Επίσης, στην ομάδα των CBN, συμπεριλαμβάνονται οι νανοΐνες και οι επίπεδες δομές των γραφένιων. [60][61]

Τα CBN έχουν πολλές επιθυμητές ηλεκτρικές, μηχανικές, και θερμικές ιδιότητες, χρήσιμες για πολλές δυνατότητες εφαρμογών, όπως η βελτιωμένη παραγωγή υμενίων και επικαλύψεων, ισχυρότερων και ελαφρύτερων υλικών με ποικίλους τρόπους αξιοποίησης τους.

#### 2.4.2 Μεταλλικά νανοϋλικά

Αυτά τα νανοϋλικά (Metal Based Nanomaterials - MBN), περιλαμβάνουν τις κβαντικές τελείες (quantum dots), μεταλλικές νανοσκόνες (metallic nanopowders) όπως νανοχρυσός, νανοάργυρος, νανοκοβάλτιο, νανονικέλιο κλπ, νανοσύρματα πυριτίου και οξειδία και υδροξείδια μετάλλων, όπως το διοξείδιο του τιτανίου, αργιλίου, σιδήρου, ψευδαργύρου κτλ. [62][63]



(α)

(β)

Εικόνα 2.4-4: (α) Νανοσκόνη νικελίου (β) Νανοσκόνη κοβαλτίου [62]

Στην Εικόνα 2.4-4 φαίνονται μεταλλικές νανοσκόνες νικελίου και κοβαλτίου με εφαρμογές στην ηλεκτρονική και στην βιομηχανία βαρέων μετάλλων.[63]

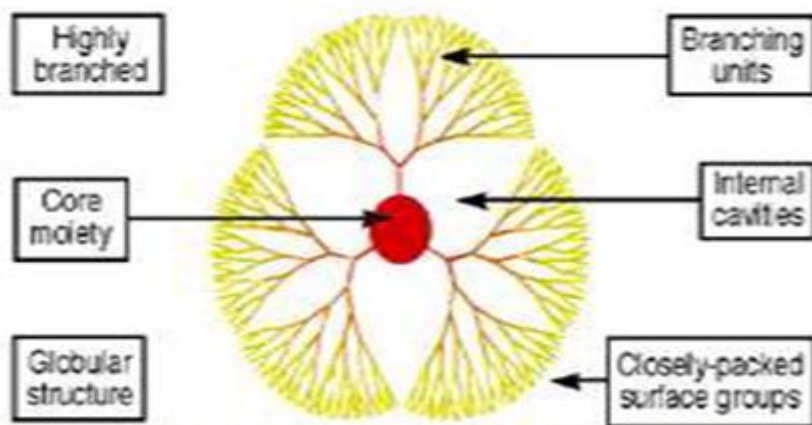
Η κβαντική τελεία είναι ένας υπερπυκνός ημιαγωγός κρύσταλλος που αποτελείται από εκατοντάδες ή χιλιάδες άτομα, (συνήθως καδμίου και σεληνίου) και του οποίου το μέγεθος είναι της τάξης 1-100 nm. Η αλλαγή του μεγέθους των

κβαντικών τελειών αλλάζει τις οπτικές ιδιότητες τους και βρίσκουν εφαρμογές στην ηλεκτρονική και την απεικονιστική ιατρική. [63][64]

### 2.4.3 Δενδριμερή

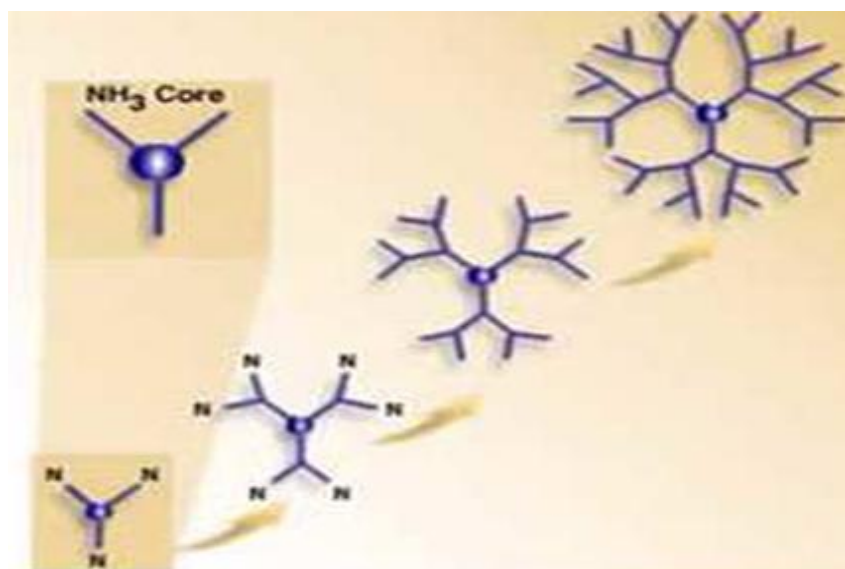
Τα Δενδριμερή (Dendrimers) είναι μια μοναδική κατηγορία τρισδιάστατων συνθετικών διακλαδισμένων μακρομορίων με αρχιτεκτονική νανοκλίμακας διαμέτρου 50-100 nm και με υψηλή λειτουργικότητα, που αποτελούνται από διακλαδισμένες μονάδες και με μοναδικά διαρθρωτικά και τοπολογικά χαρακτηριστικά των οποίων οι ιδιότητες προσελκύουν μεγάλο ενδιαφέρον. Αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν κάνει την εφαρμογή τους στον τομέα της νανοτεχνολογίας και της φαρμακευτικής χημείας ιδιαίτερα ελκυστική. Στην επιφάνεια ενός δενδριμερούς υπάρχουν άκρα μοριακών αλυσίδων, τα οποία μπορούν να συνδεθούν κατάλληλα για την πραγματοποίηση συγκεκριμένων χημικών λειτουργιών. Αυτή η ιδιότητα τους έχει εφαρμογές σε θέματα κατάλυσης. Επίσης, καθώς τα τρισδιάστατα δενδριμερή περιέχουν εσωτερικές κοιλότητες στις οποίες θα μπορούσαν να τοποθετηθούν άλλα μόρια, μελετώνται οι εφαρμογές τους στην στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων. [55]

Η επιστημονική μελέτη των δενδριμερών συνδυάζει την χημική μοριακή σύνθεση και την χημεία πολυμερών καθώς απαιτείται η ελεγχόμενη μοριακή τους σύνθεση βήμα προς βήμα και η επεξεργασία τους ως πολυμερή λόγω της επαναλαμβανόμενης δομής τους από μονομερή. Σε αντίθεση με τα κλασικά πολυμερή, τα δενδριμερή έχουν υψηλό βαθμό μοριακής ομοιομορφίας, μικρή κατανομή μοριακού βάρους, συγκεκριμένο μέγεθος και μορφολογία και μια υψηλής λειτουργικότητας τερματική επιφάνεια. Τα δενδριμερή ολιγονουκλεοτίδια (Dendrimer oligonucleotide) είναι εκπρόσωποι μιας νέας πρόκλησης για την επιστήμη των πολυμερών και συχνά αναφέρονται ως τα "πολυμερή του 21ου αιώνα». [65] Ένα τυπικό δενδριμερές είναι σφαιρικό μακρομόριο νανοκλίμακας που αποτελείται από τρεις διακριτές περιοχές, έναν κεντρικό πυρήνα ο οποίος είναι είτε ένα μόνο άτομο ή μια ομάδα ατόμων, διακλαδώσεις που ξεκινούν από τον πυρήνα και αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μονάδες που ονομάζονται γενιές και οι οποίες αναπτύσσονται ακτινωτά, και πολλές τερματικές λειτουργικές ομάδες που βρίσκονται στο εξωτερικό του μακρομόριου.



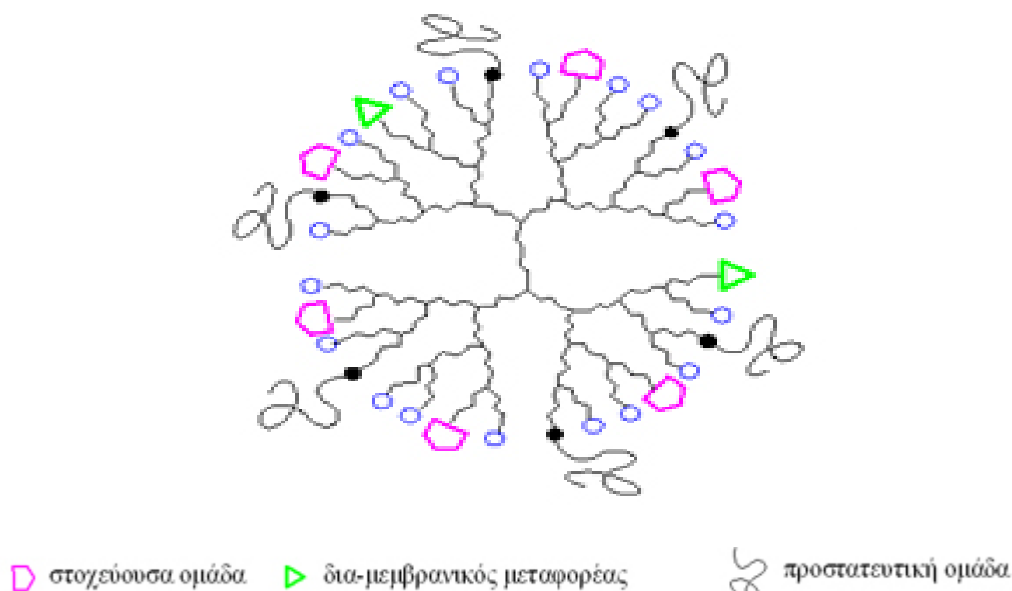
Εικόνα 2.4-5: Τυπικό δενδριμερές με τις διακριτές περιοχές του [65]

Τέτοια τυπικά δενδριμερή δομούνται από ένα αρχικό άτομο, όπως το άζωτο, στο οποίο προστίθενται άτομα άνθρακα και άλλων στοιχείων με μια επαναλαμβανόμενη σειρά χημικών αντιδράσεων και παράγουν μια σφαιρική διακλαδισμένη δομή. Καθώς η διαδικασία επαναλαμβάνεται, οι διαδοχικές στρώσεις προστίθενται για να σχηματίσουν ένα σφαιρικό δενδρομόριο. Η απόδοση αυτών των δενδριμερών εξαρτάται από το μέγεθος, καθώς κάθε γενιά αυξάνει γραμμικά το μέγεθος του δενδριμερούς και εκθετικά τις επιφανειακές λειτουργικές μονάδες.



Εικόνα 2.4-6: Ανάπτυξη γενεών δενδριμερούς [65]

Σε διάφορα εργαστήρια νανοϋλικών οργανωμένης υπερμοριακής δομής πραγματοποιείται πολλαπλή εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια δενδριμερικών και υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (δενδριτικών πολυμερών) με σκοπό την ανάπτυξη πολυλειτουργικών δενδριτικών φορέων για να εφαρμοσθούν ως φορείς φαρμάκων και γονιδιακού υλικού. [66]



*Εικόνα 2.4-7: Δενδιμερές ως Φορέας Φαρμάκων και Γονιδιακού Υλικού με τους κατάλληλους υποδοχείς του [66]*

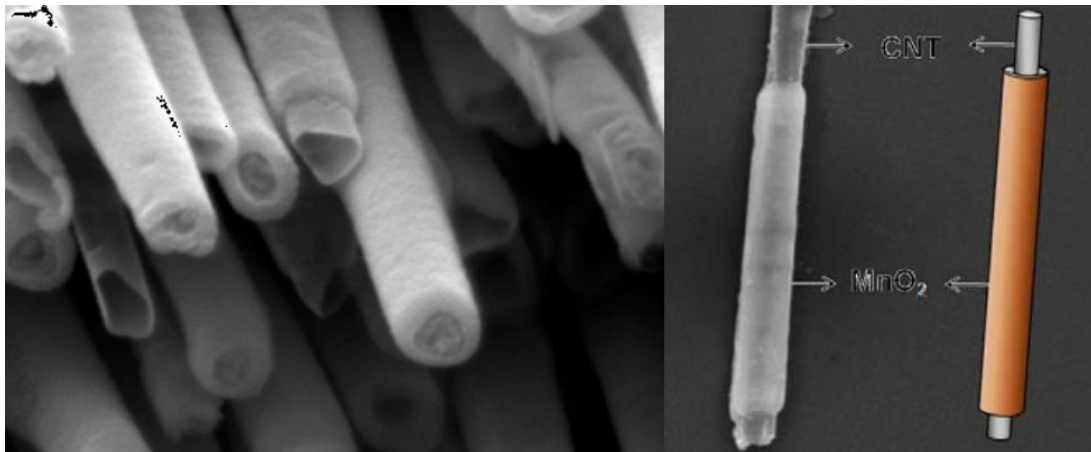
#### 2.4.4 Σύνθετα Νανοϋλικά

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονη ερευνητική δραστηριότητα στη δημιουργία συνθέτων υλικών (Composites Nanomaterials) με συνιστώσα ενίσχυσης διάφορα νανοϋλικά, όπως νανοσωματίδια, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο και άλλα. Τα σύνθετα υλικά, αν και έχουν κάνει την εμφάνισή τους από την αρχαιότητα, απέκτησαν μια τεράστια δυναμική από τη δεκαετία του 1960 λόγω της ανάπτυξης νέων υλικών και της τεχνολογίας. Η Νανοτεχνολογία σημείωσε μια πρωτόγνωρη ανάπτυξη ως επακόλουθο της συσσωρευμένης γνώσης για την ατομική κλίμακα, της προόδου της τεχνολογίας (όπως για παράδειγμα, η ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης), αλλά και σε πολύ μεγάλο βαθμό της ανακάλυψης νέων μορφών του άνθρακα, όπως τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες και το γραφένιο. Στην επιστημονική «διεπιφάνεια» των δύο αυτών κλάδων «άνθισε» τα τελευταία χρόνια μια νέα κατηγορία υλικών, τα Νανοςύνθετα υλικά.[50]

Ένα νανοσύνθετο ορίζεται ως ένα σύνθετο υλικό του οποίου κάποιο από τα συστατικά του έχει τουλάχιστον μία διάστασή του στη νανοκλίμακα. Η πρόκληση και το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νανοσυνθέτων υλικών είναι να βρεθούν τρόποι για να δημιουργηθούν μακροδομές που θα ωφελούνται από τις μοναδικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοδομών που θα υπάρχουν μέσα τους. Φυσικά υλικά όπως τα κόκκαλα και τα δόντια, είναι πολύ καλά παραδείγματα της πετυχημένης εφαρμογής αυτής της ιδέας, προσφέροντας άριστες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές των συστατικών τους. Τέτοια σύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολύ καλά οργανωμένες δομές τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο, όσο και στις νανοδιαστάσεις. Οι επιστήμονες αγωνίζονται να κατανοήσουν αυτά τα υλικά, που είναι η φυσική εκδοχή των νανοσυνθέτων. Συνήθως τα υλικά αυτά αποτελούνται από δύο συστατικά: το υλικό της ενίσχυσης, οι διαστάσεις του οποίου είναι στην νανοκλίμακα και τη μήτρα που φιλοξενεί την ενίσχυση, και η οποία είναι ένα μαλακό υλικό, συνήθως πρωτεϊνικής φύσης. Η ιδέα της ανάπτυξης δομικών και λειτουργικών νανοσυνθέτων υλικών με βελτιωμένη συμπεριφορά βρίσκεται αυτή τη στιγμή στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος για μια ευρεία ποικιλία μεταλλικών, κεραμικών και πολυμερικών μητρών, αν και έμφαση έχει δοθεί κυρίως στα πολυμερή υλικά. Τα υλικά ενίσχυσης μπορούν να είναι είτε οργανικά είτε ανόργανα, με πολύ μεγάλη ποικιλία συνδυασμών και δομών. [50]

Το σύνθετο που προκύπτει γενικά παρουσιάζει πλήθος βελτιωμένων ιδιοτήτων, τόσο ώστε να είναι δύσκολο να το διακρίνουμε σε δομικό ή λειτουργικό. Τέλος, πρέπει να σημειώσουμε ότι στη βιβλιογραφία αντί του όρου *υλικό ενίσχυσης* (reinforcement) πολλές φορές χρησιμοποιείται ο όρος *υλικό πλήρωσης* (filler) χωρίς διακριτή διαφορά. Ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικό ενίσχυσης είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα. Τα σύνθετα νανοϋλικά συνδυάζουν διαφορετικά νανοσωματίδια μεταξύ τους όπως τα ενδοεδρικά φουλερένια και τα φουλερένια ενσωματωμένα σε νανοσωλήνες άνθρακα που προαναφέρθηκαν ή νανοσωματίδια με υλικά μακροσκοπικών διαστάσεων όπως πολυμερή ή ρητίνες. Νανοσωματίδια άργιλου (nanosized clays), καθώς η άργιλος είναι φτηνό υλικό διαθέσιμο στη φύση έχουν ήδη προστεθεί σε προϊόντα που κυμαίνονται από εξαρτήματα αυτοκινήτων έως υλικά συσκευασίας, για να ενισχυθούν οι μηχανικές, θερμικές, μονωτικές, αντικαυστικές ιδιότητες των υλικών.[67] Οι μοναδικές ιδιότητες αυτών των σύνθετων νανοϋλικών που παράγονται από την Νανομηχανική με σκοπό να αποκτήσουν νέες ηλεκτρικές, καταλυτικές, μαγνητικές, μηχανικές, θερμικές, ή

οπτικές ιδιότητες τα κάνουν ιδιαίτερα χρήσιμα για εφαρμογές και εξελίσσεται ταυτόχρονα η ανάπτυξη ακόμα πιο πολύπλοκων νανοδομών και νανοσυστημάτων. Καθώς εντοπίζονται νέες χρήσεις για τα υλικά με αυτές τις ειδικές ιδιότητες, ο αριθμός των προϊόντων που περιέχουν νανοϋλικά, όπως και οι πιθανές εφαρμογές τους συνεχίζει να μεγαλώνει.[68]



*Εικόνα 2.4-8: Σύνθετο νανοϋλικό για ανοδικά ηλεκτρόδια από νανοξείδιο μαγγανίου και νανοσωλήνες άνθρακα [69]*

## Κεφάλαιο 3: Νανοηλεκτρονική

### 3.1 Εισαγωγή

Η Νανοηλεκτρονική είναι ο διάδοχος της Μικροηλεκτρονικής, όπου πλέον οι γνώσεις της Νανοτεχνολογίας συνδυάζονται με γνώσεις από την επιστήμη των Υλικών, την Φυσική, την Χημεία και την Ηλεκτρονική, καθιστώντας τον χώρο της Νανοηλεκτρονικής έναν πολύ ελπιδοφόρο επιστημονικό τομέα. Υπό κάποια έννοια, η σμίκρυνση των ηλεκτρονικών γενικότερα, υπήρξε η κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και τις εφαρμογές της. Σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της Νανοηλεκτρονικής έχει το γεγονός πως η μικροηλεκτρονική των ημιαγωγών τα τελευταία τριάντα χρόνια έχει υποστεί σημαντική εκθετική μείωση στο μέγεθος και στο κόστος παραγωγής, με αντίστοιχη αύξηση της απόδοσης και βαθμού ολοκλήρωσης (ο γνωστός νόμος του Moore). Η Νανοηλεκτρονική χρησιμοποιεί τις επιστημονικές μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί σε ατομική κλίμακα με σκοπό τη μείωση του μεγέθους και των επιφανειών των υλικών και κάνει εφικτή την κατασκευή μικρότερων και γρηγορότερων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, οδηγεί στην δημιουργία νέων διατάξεων, (π.χ. τα νανοτρανζίστορ). Όλα αυτά έχουν πολλαπλές εφαρμογές στην καθημερινή μας ζωή με αποτελέσματα όπως γρηγορότερες επικοινωνίες, νέα πολύ ισχυρά συστήματα αποθήκευσης πληροφορίας, μικρότερα μεγέθη υπολογιστικών συστημάτων, νέες συσκευές πολλαπλών λειτουργιών, συστήματα έξυπνων αισθητήρων, κ.α. [70]

Υπάρχουν δύο πιθανοί τρόποι κατασκευής των νανοηλεκτρονικών αυτών εξαρτημάτων και συσκευών. Η μέθοδος <<από κάτω προς τα πάνω>> (bottom up approach) και η μέθοδος <<από πάνω προς τα κάτω>> (bottom down approach), οι οποίες έχουν αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Έχουν αναπτυχθεί μία σειρά από νανοηλεκτρονικές διατάξεις, οι οποίες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη από αυτές αναφέρεται στις συσκευές κβαντικού φαινομένου στερεάς κατάστασης (solid-state quantum effect) και στις συσκευές μονού ηλεκτρονίου (single-electron). Ενώ η δεύτερη αναφέρεται στις μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές. Η λειτουργία των συσκευών και των δύο παραπάνω κατηγοριών βασίζεται στα διάφορα κβαντικά φαινόμενα που εμφανίζονται στην νανομετρική κλίμακα.

## 3.2 Συσκευές στερεάς κατάστασης και μονού ηλεκτρονίου

Οι συσκευές στερεάς κατάστασης βασίζουν τη λειτουργία τους, όπως αναφέρθηκε καινωρίτερα, στα κβαντικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη νανομετρική κλίμακα. Οι συσκευές αυτές κατασκευάστηκαν για να αντιμετωπιστούν κάποια από τα προβλήματα (ανάπτυξη υψηλών ηλεκτρικών πεδίων, υψηλή διάχυση της θερμότητας στα τρανζίστορ, κ.τ.λ) που εμφανίζονται στα τρανζίστορ που χρησιμοποιούνται ευρέως στις εφαρμογές της ηλεκτρονικής.

Οι νανοηλεκτρονικές συσκευές αποτελούνται από μία πηγή, μία υποδοχή και μία νησίδα. Καθώς εφαρμόζεται μία τάση πόλωσης κατά μήκος της νησίδας ελεύθερα ηλεκτρόνια εισάγονται στη ζώνη αγωγιμότητας της περιοχής της πηγής, τα οποία μέσω της νησίδας προσπαθούν να φτάσουν στην περιοχή της υποδοχής, που βρίσκεται σε χαμηλότερο δυναμικό. Το κυρίαρχο δομικό στοιχείο όλων αυτών των συσκευών είναι η νησίδα, η οποία συνήθως κατασκευάζεται από κάποιον ημιαγωγό ή μέταλλο, μέσα στην οποία τα ηλεκτρόνια μπορούν να περιοριστούν. Αυτή η νησίδα της νανοηλεκτρονικής διάταξης παίζει έναν ρόλο ανάλογο με αυτόν του καναλιού στο παραδοσιακό τρανζίστορ. Ανάλογα, λοιπόν, με το μέγεθος του περιορισμού των ηλεκτρονίων στη νησίδα διακρίνονται τρεις βασικές κατηγορίες νανοηλεκτρονικών συσκευών στερεάς κατάστασης. Η πρώτη κατηγορία είναι οι κβαντικές τελείες (quantum dots), στις οποίες η νησίδα περιορίζει τα ηλεκτρόνια με μηδέν βαθμούς ελευθερίας. Η επόμενη κατηγορία είναι οι συσκευές συντονισμού σήραγγας (resonant tunneling devices), στις οποίες η νησίδα περιορίζει τα ηλεκτρόνια με έναν ή δύο βαθμούς ελευθερίας. Τέλος, η τρίτη κατηγορία αναφέρεται στα τρανζίστορ μονού ηλεκτρονίου (single-electron transistor), στα οποία η νησίδα περιορίζει τα ηλεκτρόνια με τρεις βαθμούς ελευθερίας.

Τα χαρακτηριστικά των διαφόρων νανοηλεκτρονικών συσκευών αυτής της κατηγορίας εξαρτώνται από τη σύνθεση, το σχήμα και το μέγεθος της νησίδας. Μεταβάλλοντας αυτούς τους παράγοντες η συσκευή χρησιμοποιεί τα διάφορα κβαντικά φαινόμενα με διαφορετικούς τρόπους ώστε να ελέγχει το πέρασμα των ηλεκτρονίων από και προς τη νησίδα. [71]

### 3.2.1 Κβαντικές τελείες (quantum dots)

Οι κβαντικές τελείες είναι πολύ μικρές συσκευές, οι οποίες περιέχουν ένα σταγονίδιο από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από 1 έως



100nm. Μία κβαντική τελεία μπορεί να περιλαμβάνει από ένα μόνο ηλεκτρόνιο έως μία συλλογή από χιλιάδες. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα το μέγεθος, το σχήμα και ο αριθμός των ηλεκτρονίων μπορούν να ελεγχθούν με εξαιρετική ακρίβεια. Η νησίδα των κβαντικών τελειών είναι κατασκευασμένη είτε από μέταλλο είτε από ημιαγωγό.

Ένα κύριο χαρακτηριστικό των κβαντικών τελειών είναι η ενέργεια φόρτισής τους, η οποία είναι ανάλογη της ενέργειας ιονισμού ενός ατόμου. Με άλλα λόγια, είναι η ενέργεια που απαιτείται για να προστεθεί ή να αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο από την κβαντική τελεία. Εξαιτίας των αναλογιών που παρουσιάζουν οι κβαντικές τελείες με τα άτομα, συχνά αναφέρονται και ως τεχνητά άτομα.[72]

Οι κβαντικές τελείες βρίσκουν εφαρμογή στις οπτικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, στη κβαντική πληροφορική και στην αποθήκευση πληροφοριών. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά στοιχεία ημιαγωγών, τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή λέιζερ και φωτοανιχνευτών.[73]

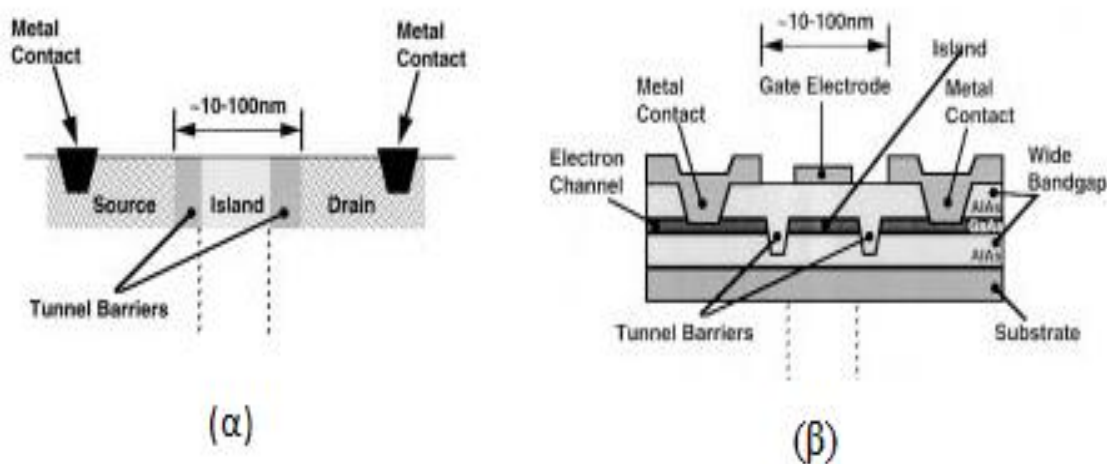
### 3.2.2 Συσκευές συντονισμού σήραγγας

Οι συσκευές συντονισμού σήραγγας χαρακτηρίζονται από μακριές και στενές νησίδες με την μικρότερη από τις διαστάσεις τους να κυμαίνεται μεταξύ των 5-10nm. Για τη λειτουργία των συσκευών αυτών εφαρμόζεται μία τάση πόλωσης στην περιοχή της νησίδας με αποτέλεσμα ελεύθερα ηλεκτρόνια να εισάγονται στη ζώνη αγωγιμότητας της πηγής τα οποία προσπαθούν μέσω της νησίδας να περάσουν στην περιοχή της υποδοχής που βρίσκεται σε χαμηλότερο δυναμικό. Η ενέργεια των κβαντικών καταστάσεων στην περιοχή της νησίδας θα πρέπει να είναι παρόμοια με αυτή της πηγής και της υποδοχής έτσι ώστε να λάβει χώρα το φαινόμενο της σήραγγας.

Πιο συγκεκριμένα, όταν η πόλωση ελαττώσει την ενέργεια μίας μη κατειλημμένης κβαντικής κατάστασης μέσα στο ενεργειακό πηγάδι ώστε να είναι παρόμοια με αυτή της ζώνης αγωγιμότητας της πηγής τότε το κβαντικό πηγάδι «ανοίγει» και τα ηλεκτρόνια μπορούν να διέλθουν μέσα από τη νησίδα. Αντίθετα, υπάρχουν αρκετές κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες στην περιοχή της υποδοχής με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων προς τη νησίδα, δηλαδή ηλεκτρικό ρεύμα.

Μεταβάλλοντας, λοιπόν, την πόλωση στην περιοχή της νησίδας ώστε να ελεγχθεί το ρεύμα σήραγγας δημιουργείται μία συσκευή συντονισμού σήραγγας, η οποία ονομάζεται δίοδος συντονισμού σήραγγας (Resonant Tunneling Diode, RTD).

Ακόμη, μεταβάλλοντας την πόλωση σε μία τρίτη υποδοχή, που ονομάζεται πύλη (gate), κατασκευάζεται ακόμη μία συσκευή συντονισμού σήραγγας, η οποία ονομάζεται τρανζίστορ συντονισμού σήραγγας (Resonant Tunneling Transistor, RTT). Η λειτουργία του τρανζίστορ αυτού είναι παρόμοια με αυτή του MOSFET οπότε μπορεί να λειτουργήσει τόσο σαν διακόπτης όσο και ενισχυτής.[71]



Εικόνα 3.2-1:(α) Δίοδος συντονισμού σήραγγας (RTD), (β) Τρανζίστορ συντονισμού σήραγγας (RTT)[74]

### 3.2.3 Τρανζίστορ μονού ηλεκτρονίου (Single-Electron Transistor, SET)

Ένα SET είναι μία συσκευή με τρεις ακροδέκτες, η δομή του οποίου προσομοιάζει αρκετά με αυτή του MOSFET. Τα SET διαθέτουν, επίσης, μία νησίδα η οποία είναι κατασκευασμένη από μέταλλο. Η νησίδα περιλαμβάνει περίπου ένα εκατομμύριο ελεύθερα ηλεκτρόνια. Οι δυνάμεις Coulomb που εμφανίζονται ανάμεσα στα ηλεκτρόνια εμποδίζουν το φαινόμενο της σήραγγας όταν η τάση πόλωσης είναι χαμηλή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «αποκλεισμός Coulomb».

Για να ελεγχθεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη νησίδα, τοποθετείται δίπλα σε αυτή ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο πύλη. Κάθε φορά που η τάση στην πύλη αυξάνεται περνάει ένα ηλεκτρόνιο από την πηγή στην υποδοχή. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνεχώς με αποτέλεσμα να υπάρχει και πάλι δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος.

Τα τρανζίστορ αυτά μελετώνται για να χρησιμοποιηθούν ως δομικά στοιχεία των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων καθώς είναι πολύ μικρά σε μέγεθος και μπορούν να ανιχνεύουν την κίνηση του κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά. Παρουσιάζουν, βέβαια και κάποια μειονεκτήματα, όπως είναι το χαμηλό κέρδος τάσης, υψηλή αντίσταση εισόδου, κ.τ.λ. οπότε δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη σε εφαρμογές που τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου χρησιμοποιούνται. [75]

### 3.3 Συσκευές μοριακής ηλεκτρονικής

Ο όρος μοριακή ηλεκτρονική χρησιμοποιείται γενικά για να χαρακτηρίσει τις συσκευές αυτές της ηλεκτρονικής των οποίων οι ηλεκτρονικές ιδιότητες προσομοιάζουν την συμπεριφορά των μορίων. Από τη στιγμή που το μέγεθος των μορίων κυμαίνεται από 0.2 έως 20nm, οι μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές πρέπει να διαθέτουν τουλάχιστον μία διάσταση που να βρίσκεται σε αυτή τη νανομετρική κλίμακα. Οι μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές που έχουν ήδη κατασκευαστεί συμπεριλαμβάνουν εκτός των άλλων, μοριακούς αγωγούς, ανορθωτές, τρανζίστορ, διόδους εκπομπής φωτός (LED), κ.τ.λ. Επειδή τα μόρια έχουν χαρακτηριστικά μεγέθη στην νανομετρική κλίμακα, οι ηλεκτρονιακές ενεργειακές του στάθμες είναι κβαντισμένες και διαθέτουν ενεργειακά κενά με μεγάλο φάσμα ενεργειών. Ελέγχοντας, λοιπόν, τα ενεργειακά αυτά κενά το μόριο που κατασκευάζεται διαθέτει συγκεκριμένο ενεργειακό κενό και ηλεκτρονική κατανομή φόρτισης. Οι εφαρμογές της μοριακής ηλεκτρονικής εκμεταλλεύονται ακριβώς αυτόν τον κατακερματισμό ενέργειας που λαμβάνει χώρα στη νανομετρική κλίμακα.[76]

Όλες οι ηλεκτρονικές διαδικασίες στη φύση, από τη φωτοσύνθεση έως τη μετάδοση των σημάτων, λαμβάνουν χώρα στις μοριακές δομές. Για τις ηλεκτρονικές εφαρμογές οι μοριακές δομές εμφανίζουν τέσσερα σημαντικά πλεονεκτήματα. Το πρώτο από αυτά είναι το μέγεθος τους. Το μέγεθος των μορίων κυμαίνεται από 1 έως 100nm, μία κλίμακα που επιτρέπει λειτουργικές νανοδομές που πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών ηλεκτρονικών συσκευών στο κόστος κατασκευής τους, την αποτελεσματικότητά τους και την διάχυση της θερμότητας. Ακόμη ένα πλεονέκτημα είναι ότι χρησιμοποιώντας τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τα μόρια μπορούν να αυτοσυναρμολογηθούν και τροποποιώντας την ηλεκτρονική τους συμπεριφορά μπορούν να φέρουν σε πέρας παραπάνω από μία λειτουργίες. Για παράδειγμα, ένα μόριο μπορεί να λειτουργεί τόσο σαν διακόπτης όσο και σαν αισθητήρας. Επόμενο

πλεονέκτημα που παρουσιάζουν οι μοριακές δομές είναι η δυναμική στερεοχημεία τους. Πολλά μόρια έχουν πολλαπλές ξεχωριστές γεωμετρικές δομές ή ισομερή. Αυτά τα γεωμετρικά ισομερή διαθέτουν ξεχωριστές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Τέλος, η συνθετική τους προσαρμοστικότητα είναι ένα ιδιαίτερο σημαντικό πλεονέκτημα που εμφανίζουν οι μοριακές δομές. Επιλέγοντας τη σύνθεση και τη γεωμετρία του κάθε μορίου, οι μεταφορικές, δομικές και οπτικές ιδιότητες του μεταβάλλονται ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία κατασκευάζονται. Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζουν οι μοριακές δομές είναι η έλλειψη σταθερότητάς τους όταν εφαρμόζονται σε αυτά υψηλές θερμοκρασίες.[77]

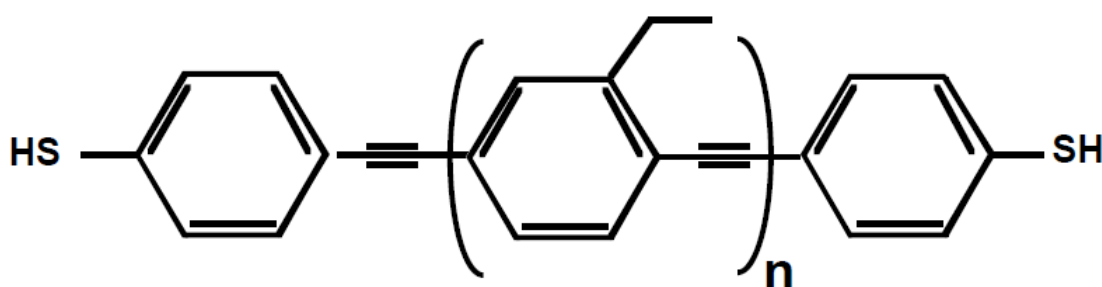
### 3.3.1 Μοριακά καλώδια

Τα μοριακά καλώδια είναι αντικείμενα μοριακής κλίμακας, τα οποία άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Είναι βασικά δομικά συστατικά των μοριακών ηλεκτρονικών συσκευών. Η διάμετρος τους δεν ξεπερνάει τα 3nm ενώ το μήκος τους μπορεί να είναι μερικά cm ή και παραπάνω.

Τα μοριακά καλώδια συντίθενται από επαναλαμβανόμενες μοριακές μονάδες, οι οποίες μπορεί να είναι είτε οργανικές (όπως το DNA) ή ανόργανες. Οι υψηλές αγωγιμότητες παράγονται από συστήματα υψηλής σύζευξης, ενώ οι αλυσίδες της ομάδας των αλκανίων θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικές στην κατανόηση των βασικών φαινομένων μεταφοράς και σήραγγας. Ένα μοριακό καλώδιο που υπάρχει στη φύση είναι το DNA. [78] Τα σημαντικότερα παραδείγματα ανόργανων υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μοριακών καλωδίων είναι το  $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$  [79] και  $\text{Mo}_6\text{S}_9\text{-xI}_x$  [80, 81] και οι ενός μορίου μεταλλικές ατομικές αλυσίδες. [82]

Συγκεκριμένες ιδιότητες θα πρέπει να διαθέτουν τα μοριακά καλώδια ώστε να χρησιμοποιηθούν για τη σύνδεση των διαφόρων μοριακών συσκευών. Κατ' αρχήν οι σύνδεσμοι μεταξύ των μοριακών συσκευών θα πρέπει να διαθέτουν την ικανότητα αυτοσυναρμολόγησης και την ικανότητα να σχηματίζουν αξιόπιστες ηλεκτρικές συνδέσεις μεταξύ τους. Για να αυτοσυναρμολογηθεί ένα πολύπλοκο κύκλωμα, η δομή του οποίου βασίζεται σε ξεχωριστά μόρια, οι σύνδεσμοι θα πρέπει να διαθέτουν αναγνωριστική ικανότητα. Ακόμη, θα πρέπει να μπορούν να συνδέουν ποικίλα υλικά, όπως είναι οι χρυσές μεταλλικές επιφάνειες (για συνδέσεις που αφορούν τον μακρόκοσμο), βιομόρια (για τους νανοαισθητήρες, τα νανοηλεκτρόδια, τους μοριακούς διακόπτες) και κυρίως να επιτρέπουν τη δημιουργία διακλαδώσεων.

Ακόμη, το μήκος και η διάμετρος των συνδέσμων θα πρέπει να είναι προκαθορισμένη. Τα μοριακά καλώδια θα πρέπει να συγκρατούνται από ομοιοπολικούς δεσμούς ώστε να διασφαλιστούν οι ιδιότητες μεταφοράς και σύνδεσης. Τα μοριακά καλώδια μπορούν να ενσωματωθούν, ακόμη, μέσα σε πολυμερή ενισχύοντας τις μηχανικές και αγώγιμες ιδιότητες τους. Η ενίσχυση των ιδιοτήτων αυτών βασίζεται βασίζεται στην ομοιόμορφη διασπορά των καλωδίων στο πολυμερές. [78]



Εικόνα 3.3-1: Σχηματική αναπαράσταση ενός μοριακού καλωδίου. [83]

### 3.3.2 Μοριακά ηλεκτρονικά κυκλώματα

Η κατασκευή μοριακών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων είναι ακόμη ένας αναπτυσσόμενος τομέας της νανοηλεκτρονικής. Οι προτεινόμενες αρχιτεκτονικές κυκλωμάτων, που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα, ασχολούνται με την επίλυση πέντε βασικών ζητημάτων που αφορούν τα μοριακά ηλεκτρονικά κυκλώματα. Κατ' αρχήν, μελετούν τη δυνατότητα κλιμάκωσης των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων στη νανομετρική κλίμακα, την ανοχή τους σε τυχόν κατασκευαστικά ελαττώματα, την εισαγωγή μη παραδοσιακών μεθόδων κατασκευής τους, όπως είναι η χημικά κατευθυνόμενη συναρμολόγηση. Επιπλέον, προσπαθούν να γεφυρώσουν το χάσμα ανάμεσα στις πυκνότητες των συσκευών που είναι δυνατόν να επιτευχθούν στη μοριακή κλίμακα με αυτές που επιτυγχάνονται στην παραδοσιακή λιθογραφία. Τέλος, η απλότητα κατασκευής των κυκλωμάτων αυτών είναι ιδιαίτερα επιθυμητή. [76]

Μία κυρίαρχη δομή κυκλώματος που προέκυψε από τις παραπάνω απαιτήσεις είναι η διασταυρούμενη ράβδος (crossbar) [84], η οποία ουσιαστικά είναι ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα με διακλαδούμενα καλώδια τα οποία περιλαμβάνουν μεμονωμένες μοριακές συσκευές στους διάφορους κόμβους τους. Η διασταυρούμενη ράβδος είναι ένα εξαιρετικά ευέλικτο κύκλωμα το οποίο είναι ιδιαίτερα ανεκτικό στα

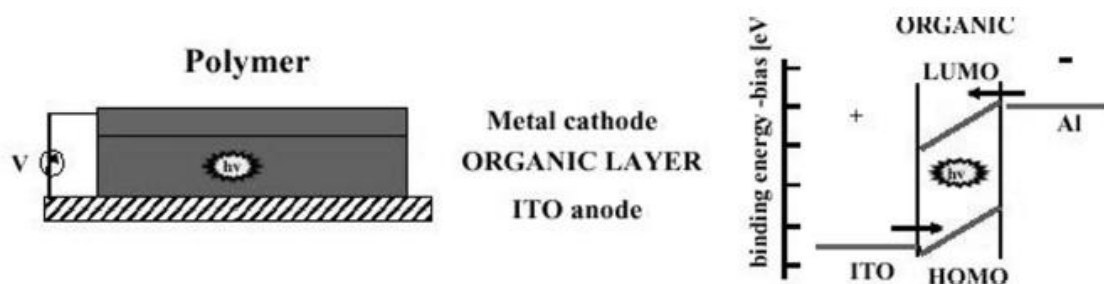
κατασκευαστικά ελαττώματα. Με τη βοήθεια των κυκλωμάτων αυτών έχουν κατασκευαστεί λογικά κυκλώματα και κυκλώματα μνήμης.[85,86] Μία συνεχώς αναπτυσσόμενη περιοχή έρευνας που αφορά την αρχιτεκτονική υπολογιστών προσανατολίζεται στη διασύνδεση πολλών τέτοιων κυκλωμάτων ώστε να δημιουργηθεί μία επαρκής υπολογιστική πλατφόρμα.[87]

### 3.3.3 Μοριακή Οπτοηλεκτρονική

Η μοριακή οπτοηλεκτρονική αναφέρεται στο συνδυασμό των ηλεκτρικών και οπτικών σημάτων μετάδοσης στα μόρια. Τα φαινόμενα που μελετώνται ιδιαίτερα στον τομέα αυτόν περιλαμβάνουν τις ηλεκτρικές και οπτικές διαδικασίες διαμόρφωσης, κατά τις οποίες τα μόρια διεγείρονται από συντονισμένη ακτινοβολία με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η αγωγιμότητά τους ή τα μόρια που βρίσκονται σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλουν τις οπτικές ιδιότητές τους παρέχοντας, συνεπώς, την απαραίτητη διαμόρφωση των οπτικών και ηλεκτρονικών σημάτων.

Η σημαντικότερη εφαρμογή στον τομέα αυτόν είναι μοριακές δίοδοι εκπομπής φωτός (light-emitting diode, LED). Η αρχή λειτουργίας των LED είναι απλή. Τα ηλεκτρόνια εισάγονται από την κάθοδο και οι οπές από την άνοδο. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές διαχέονται μαζί και ξαναενώνονται στο μοριακό κέντρο εκπομπής, το οποίο είναι συνήθως κατασκευασμένο από οργανικά υλικά. Η συνολική κατασκευή δημιουργεί ένα οπτικό σήμα, το οποίο προκαλείται από ένα ηλεκτρονικό ρεύμα.

Τα μοριακά LEDs λειτουργούν σε συχνότητες που καλύπτουν το ορατό και κοντά στο υπεριώδες φάσμα ακτινοβολίας. Οι εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις τους φτάνουν κοντά στο 4% και μπορούν να χρησιμοποιηθούν έως και για το φωτισμό ενός ολόκληρου δωματίου.[76]



Εικόνα 3.3-2: Σχηματική αναπαράσταση ενός μοριακού LED [76]

## **Κεφάλαιο 4: Νανοτεχνολογία και υγεία**

### **4.1 Εισαγωγή**

Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας έχει επηρεάσει θετικά σχεδόν όλους τους τομείς της βιομηχανίας συμπεριλαμβανομένου και της υγείας. Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στον τομέα αυτόν καλείται νανοιατρική. Κύριος σκοπός της νανοιατρικής είναι η βελτίωση της θεραπείας, της διάγνωσης, της απεικόνισης και του ελέγχου των λειτουργιών των βιολογικών συστημάτων, χρησιμοποιώντας τα επιτεύγματα της νανοτεχνολογίας.[88]

Η νανοτεχνολογία είναι κατάλληλη για τη διάγνωση και τη θεραπεία διαφόρων ασθενειών, επειδή τα νανοσωματίδια που κατασκευάζονται μπορούν να αναγνωρίζουν την ασθένεια σε κυτταρικό επίπεδο, να είναι ορατά στις απεικονιστικές μελέτες και να μεταφέρουν θεραπευτικές ουσίες, όπως φάρμακα αλλά ακόμη και γονίδια και πρωτεΐνες σε κατεστραμμένους ιστούς. Μία, ακόμη, εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στην ιατρική είναι η ανάπτυξη χειρουργικών εργαλείων και ρομπότ.

### **4.2 Διαγνωστική ιατρική**

Η διαγνωστική ιατρική αφορά την έγκυρη και έγκαιρη διάγνωση των ασθενειών. Προς αυτήν την κατεύθυνση, έχουν αναπτυχθεί διάφορα διαγνωστικά εργαλεία, κύρια χαρακτηριστικά των οποίων είναι το μικρό τους μέγεθος, η μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται και η παροχή ακριβών βιολογικών δεδομένων μέσω μίας απλής μέτρησης.[89] Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες νανοδομών που αφορούν τη διαγνωστική ιατρική, οι βιοαισθητήρες και οι συσκευές μοριακής απεικόνισης.

#### **4.2.1 Βιοαισθητήρες**

Οι βιοαισθητήρες είναι συσκευές ανάλυσης, οι οποίες μετατρέπουν μία βιολογική αντίδραση σε ένα ανιχνεύσιμο σήμα. Ο αισθητήρας αυτός, διαθέτει ένα στοιχείο, τον βιοδέκτη, που αλληλεπιδρά ή συνδέεται με την αναλυόμενη ουσία και ανάλογα με τον τύπο της βιολογικής απόκρισης του χωρίζεται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες.

Η πρώτη κατηγορία αφορά ένα βιοδέκτη αντιγόνου-αντισώματος, ο οποίος αντιλαμβάνεται την απόκριση μεταξύ ενός αντιγόνου και ενός αντισώματος. Μία

άλλη κατηγορία βιοδέκτη είναι αυτή που βασίζεται στα ένζυμα. Αυτός ο βιοδέκτης ανιχνεύει τα αποτελέσματα μίας ενζυμικής καταλυτικής αντίδρασης. Οι αλληλεπιδράσεις των νουκλεϊνικών οξέων με τις πρωτεΐνες, τα ένζυμα ή το DNA ανιχνεύονται από βιοαισθητήρες DNA, αισθητήρες γονιδίων ή βιοανιχνευτές. Ακόμη, οι βιοαισθητήρες, οι οποίοι στηρίζουν τη λειτουργία τους στην κυτταρική αλληλεπίδραση χρησιμοποιούνται για να ανιχνεύουν γενικές παραμέτρους. Για παράδειγμα, μηχανικά γενετικά βακτήρια μπορούν να ανιχνεύσουν στελέχη κατεστραμμένου DNA ή και ακόμη καταστάσεις άγχους. Τέλος, υπάρχουν βιοαισθητήρες που η λειτουργία τους βασίζεται στην αλληλεπίδρασή τους με άλλα συνθετικά υλικά. Κύριος σκοπός των υλικών αυτών είναι να αναγνωρίζουν και να δεσμεύουν συγκεκριμένους στόχους. Επίσης χρησιμοποιούνται για να επισημάνουν συγκεκριμένες στόχους, όπως είναι η ρευματοειδής αρθρίτιδα, ο καρκίνος του πνεύμονα και άλλες ασθένειες.

Οι βιοαισθητήρες είναι ιδιαίτερα ευέλικτες συσκευές στη διαγνωστική ιατρική. Αυτές οι συσκευές χρησιμοποιούνται για την *in vitro* ανάλυση και ως εκ τούτου δεν εμφανίζουν ανησυχία για την ασφάλεια των ασθενών σε αντίθεση με τις επεμβατικές τεχνικές όπου τα νανοσωματίδια τοποθετούνται μέσα στο σώμα.

#### **4.2.2 Μοριακή απεικόνιση**

Στη θεραπεία κατά του καρκίνου, η μείωση ενός όγκου ως απόκριση στη θεραπεία, ή οι παθολογικές αλλαγές σε ένα όργανο υπολογίζονται σε μακροσκοπικό επίπεδο με τις παραδοσιακές απεικονιστικές τεχνικές. Σε αντίθεση, η μοριακή απεικόνιση βοηθάει στην διάγνωση της εκδήλωσης μίας ασθένειας σε μοριακό επίπεδο, πριν ακόμη από την εκδήλωση των κλινικών συμπτωμάτων της. Ένα απεικονιστικό μόριο το οποίο είναι συνδεδεμένο σε ένα νανοσωματίδιο μπορεί να λειτουργήσει ώστε να στοχεύσει κάποια αισθητήρια όργανα ή συνδέτες ειδικά για κάθε ασθένεια. Από τη στιγμή, που αυτά τα νανοσωματίδια επισημαίνουν μόνο τους κατεστραμμένους ιστούς, αυξάνοντας την αντίθεση μεταξύ των υγιών και των κατεστραμμένων ιστών, η διάγνωση είναι εφικτή πριν την εκδήλωση των συμπτωμάτων.[90]



### 4.3 Θεραπευτική Ιατρική

Στη θεραπευτική ιατρική ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο παίζουν η επιλεκτική μεταφορά φαρμάκων σε ιστούς και όργανα και η ελεγχόμενη απελευθέρωση των φαρμάκων σε κύτταρα για την όσο δυνατόν αποτελεσματικότερη θεραπεία των ασθενειών. Τα φάρμακα μπορούν να αποδεσμευθούν στο ανθρώπινο σώμα είτε με στοματικές μεθόδους, διαμέσου του αναπνευστικού συστήματος, ή με τη βοήθεια εμφυτευμάτων. Όλες αυτές οι μέθοδοι, που αναφέρθηκαν προηγουμένως, έχουν ως κύρια απαίτηση τους καθώς το φάρμακο διαχέεται στον ανθρώπινο οργανισμό να είναι εύκολα και γρήγορα απορροφούμενο από το ανθρώπινο σύστημα έτσι ώστε να παρουσιάζει ταχύτερη δράση στον εκάστοτε στοχευμένο ιστό. Κάποια από τα φάρμακα ή τα θεραπευτικά στελέχη, που έχουν εξεταστεί στο εργαστήριο και φαίνεται να παρουσιάζουν πολύ καλά αποτελέσματα στις εργαστηριακές μελέτες, δε φαίνεται να παράγουν τα ίδια αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται στην κλινική πράξη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός της υποβάθμισης της θεραπευτικής ουσίας πριν αυτή φτάσει στον προκαθορισμένο στόχο. Η χαμηλή διαλυτότητα που παρουσιάζει το φάρμακο καθώς διαχέεται στο ανθρώπινο σώμα, έχει σαν αποτέλεσμα τη χορήγηση υψηλών δόσεων από αυτό το φάρμακο στον ασθενή, που αυτό με τη σειρά του συνεπάγεται πολλαπλές παρενέργειες.[90]

Ο έξυπνος σχεδιασμός υλικών στη νανοκλίμακα οδήγησε στην παραγωγή νανοϋλικών τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως νανομεταφορείς για την αποτελεσματική χορήγηση φαρμάκων.[91] Τα κύρια πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι νανομεταφορείς σε αντίθεση με τους άλλους μεταφορείς φαρμάκων είναι το μικρό τους μέγεθος, το οποίο τους βοηθάει να υπερπηδήσουν φυσιολογικά εμπόδια που συναντάνε στο ανθρώπινο σώμα και να εισέλθουν στα κύτταρα αυτού. Η αυξημένη διαλυτότητά τους ενισχύει τη βιοδιαθεσιμότητά τους. Ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζουν οι νανομεταφορείς αυτοί είναι η ικανότητά τους να χορηγούνται σε συγκεκριμένους στόχους με ελεγχόμενη απελευθέρωση από συγκεκριμένα σήματα, τα οποία συνήθως βασίζονται στη θερμοκρασιακή ευαισθησία ή σε κάποια μαγνητική ιδιότητα. Εκτός από τη στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων οι νανομεταφορείς είναι σε θέση να μεταφέρουν πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα και άλλα μικρομόρια.

Οι νανομεταφορείς μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την θεραπεία ενάντια στον καρκίνο ως συστήματα στοχευμένης χορήγησης φαρμάκων με μειωμένη

τοξικότητα και παρενέργειες εξαιτίας της ικανότητας του να διεισδύουν στους καρκινικούς όγκους. Μπορούν, επίσης να είναι βιοσυμβατά τοποθετώντας πάνω σε αυτά ένα βιολογικό στρώμα το οποίο θα δρα σαν διεπιφάνεια πάνω στο υλικό. Το μέγεθος των νανομεταφορέων είναι μικρότερο από 1μm και υπάρχει μεγάλη ποικιλία στις μορφές που μπορούν να πάρουν.[92]

Ο σχεδιασμός αυτών των νανοσυστημάτων πρέπει να γίνεται υπό προσεκτική εξέταση της φαρμακοκινητικής, της βιοδιανομής και της αποτελεσματικής συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο όργανο-στόχο. Η σταθερότητα της εσωτερικής και εξωτερικής διανομής των νανοσωματιδίων στο βιολογικό αυτό μικροπεριβάλλον εξαρτάται από τη χημική τους φύση, των χωρικό προσανατολισμό τους και το μέγεθος τους.[93,94]

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα νανοϋλικά είναι τα βιοδιασπώμενα και μεταλλικά νανοσωματίδια. Οι σημαντικότερες απαιτήσεις που πρέπει να πληρούν οι νανομεταφορείς είναι η μη τοξικότητα, η ανοσογονικότητα και η ικανότητα να μεταφέρουν και να απελευθερώνουν επαρκείς ποσότητες φαρμάκων.[95]

#### **4.4 Παραδείγματα νανοϋλικών στη διαγνωστική και θεραπευτική ιατρική**

Σε προηγούμενο κεφάλαιο, αναφέρθηκε ο τρόπος κατασκευής των νανοϋλικών, και η κατηγοριοποίηση τους σε διάφορες ομάδες. Σε αυτήν την παράγραφο αναφέρονται τα πιο συχνά νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται στον τομέα της νανοϊατρικής καθώς και σε ποιες διαδικασίες χρησιμοποιούνται.

Ένα από τα κύρια νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται στον τομέα της νανοϊατρικής είναι οι παραμαγνητικοί κρύσταλλοι του οξειδίου του σιδήρου. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών των υλικών είναι όταν εκτεθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο, αυτοί οι κρύσταλλοι με μία υψηλή μαγνητική ροπή επηρεάζουν την ομοιογένεια του πεδίου με αποτέλεσμα να είναι σε θέση να απεικονίσουν τον υποτιθέμενο στόχο. Χρησιμοποιούνται για να εντοπίσουν την ακριβή τοποθεσία χορήγησης των φαρμάκων. Λειτουργικές ομάδες, όπως αντισώματα, πρωτεΐνες και ολιγονουκλεοτίδια, μπορούν να προσκολληθούν στην επιφάνεια των κρυστάλλων αυτών.[96]

Οι ημιαγωγάμοι φθορίζοντες μεταλλικοί νανοκρύσταλλοι (semiconductor fluorescent metallic nanocrystals), διαθέτουν μοναδικές οπτικές και ηλεκτρονικές

ιδιότητες, υψηλές κβαντικές αποδόσεις και υψηλούς λόγους απόσβεσης. Χαρακτηρίζονται από ένα ευρύ φάσμα φθορίζουσας διέγερσης (από το υπεριώδες μέχρι το ορατό οπτικό φάσμα) και από ένα στενό, συμμετρικό περιθώριο εκπομπής, το οποίο επειδή εξαρτάται από τη φύση και το μέγεθος του νανοκρυστάλλου, μπορεί να παραμένει στην προκαθορισμένη περιοχή φάσματος. Οι κβαντικές κηλίδες διαθέτουν, ακόμη, μία μοναδική φωτοσταθερότητα.[97]

Τα νανοσωματίδια άνθρακα αποτελούνται από τα φουλερένια (fullerenes) και τους νανοσωλήνες (nanotubes). Αυτά τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται κυρίως στη σχεδίαση των νανοδοσκευών. Τελικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιβακτηριακά στελέχη, αναστολείς πρωτεάσης του ιού HIV και μετά από κατάλληλη επεξεργασία ως αποθήκη φαρμάκων.[98] Τα ανόργανα νανοσωματίδια σχηματίζουν έναν πυρήνα, ο οποίος επικαλύπτεται από ένα προστατευτικό στρώμα από αδρανές υλικό. Τροποποιώντας την επιφάνεια των νανοσωματιδίων εκχωρούνται σε αυτά οι ιδιότητες τους. Μπορούν, ακόμη να τροποποιηθούν προσθέτοντας δομικά στοιχεία τα οποία αναγνωρίζουν τους μοριακούς στόχους in vivo ή in vitro, όπως είναι τα αντισώματα, τα αντιγόνα και το ολιγονουκλεοτίδια. [99]

Τα δενδριμερή (dendrimers) έχουν σπογγώδη υφή με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένα καλούπι. Θεραπευτικά και διαγνωστικά στελέχη μπορούν να προσαρτηθούν την επιφάνεια μίας ομάδας δενδριμερών με τη βοήθεια της χημικής τροποποίησης.[100] Πολυμερή μικύλλια σχηματίζονται στα διαλύματα ως αδρανή υλικά στα οποία το μοριακά συστατικά στοιχίζονται σε σφαιροειδή δομή με τους υδροφοβικούς πυρήνες προς τα μέσα και τις υδροφιλικές ομάδες να είναι εκτεθειμένες προς τα έξω. Τα μικύλλια χρησιμοποιούνται για την συστηματική απελευθέρωση ιατρικών ουσιών αδιάλυτων στο νερό.[101]

Τα νανολιποσώματα είναι κλειστές, ενός στρώματος, λιπιδικές κύστες. Μέσα σε αυτά εσωκλείονται τα φάρμακα τα οποία στη συνέχεια μπορούν να μεταφερθούν στα όργανα-στόχους τροποποιώντας την επιφάνεια της κάθε κύστης με συναφείς συνδέτες.[102]

Τα υδροσώματα (aquasomes) είναι σφαιρικά σωματίδια. Χρησιμοποιούνται για να μεταφέρουν και να απελευθερώνουν φαρμακευτικές ουσίες και αντιγόνα. Ο πυρήνας του σωματιδίου κατασκευάζεται από νανοκρυσταλλικό φωσφορικό ασβέστιο ή από κεραμικό άνθρακα και επικαλύπτεται από ολιγομερή πολυυδροξυλική ταινία. Τα αντισώματα και οι φαρμακευτικές ουσίες απορροφώνται από την επιφάνεια αυτών των σωματιδίων.[103]

Τα νανοκελύφη αποτελούνται από νανοσωματίδια με έναν πυρήνα από πυρήτιο και ένα λεπτό μεταλλικό κέλυφος. Χρησιμοποιούν στη στοχευμένη θεραπεία. Πιο συγκεκριμένα, αυτά είναι σε θέση να στοχεύσουν τον επιθυμητό ιστό χρησιμοποιώντας ανοσολογικές μεθόδους. Μία άλλη λειτουργία που μπορούν να επιτελέσουν είναι η μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών στο σώμα του ασθενούς. Η απελευθέρωση των ουσιών επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός υπέρυθρου λέιζερ το οποίο θερμαίνει το νανοκέλυφος με αποτέλεσμα να λιώσει το εξωτερικό του περίβλημα και να απελευθερωθεί η φαρμακευτική ουσία. Κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι κατά την απελευθέρωση των φαρμακευτικών ουσιών στα καρκινικά κύτταρα δεν εμφανίζεται η τοξικότητα των φαρμάκων της χημειοθεραπείας. Τα νανοκελύφη, όμως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για διαγνωστικούς σκοπούς που αφορούν κυρίως την ανοσολογική κατάσταση του αίματος.[104]

#### **4.5 Νανοχειρουργική**

Ο εξοπλισμός της νανοχειρουργικής επέμβασης αποτελείται από κυτταρικές και υποκυτταρικές δομές. Επίσης, η νανοχειρουργική χρησιμοποιείται για να παρεμβαίνει ενεργά στις ζωτικές διαδικασίες των κυττάρων.[104]

Έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για να εκτιμηθεί ο εντοπισμός, η μεταφορά και οι αλληλεπιδράσεις των μορίων στα ζωντανά κύτταρα. Μαγνητικές λαβίδες χρησιμοποιούνται για να μελετηθεί η συμπεριφορά των εξατομικευμένων μικρομορίων και να επανατοποθετηθούν μικροί μαγνητικοί νανοανιχνευτήρες στα ζωντανά κύτταρα.[105] Οι οπτικές λαβίδες χρησιμοποιούν στον χειρισμό μικροσκοπικών αντικειμένων με τη βοήθεια μιας δέσμης λέιζερ, το οποίο μεταδίδεται από μία δίοδο λέιζερ. Οι λαβίδες λέιζερ, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στις οπτικές ίνες, βοηθούν στον διαχωρισμό των κακοηθών κυττάρων από τα υγιή, όπως επίσης ταξινομούν τα κύτταρα με τη μέθοδο της φθορίζουσας κυτταρομετρία ροής. [106,107]

Τα νανοχειρουργικά εργαλεία χρησιμοποιούνται στην κυτταρική τεχνολογία. Τα γονίδια τοποθετούνται στα ζωντανά κύτταρα με πολύ λεπτές κεραμικές νανοβελόνες στη μικροσκοπία ατομικής ισχύος.[108] Μία ελάχιστη επεμβατική τεχνική για την μεταφορά γονιδίων στα ανθρώπινα βλαστοκύτταρα έχει αναπτυχθεί ώστε να αποκτηθεί μία υψηλά αποδοτική έκφραση του επιμολυσμένου γονιδίου.[109]

#### **4.6 Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στην καρδιολογία**

Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στην καρδιολογία και στις αγγειακές διαδικασίες μπορεί να είναι είτε διαγνωστικές είτε θεραπευτικές. Οι καρδιοαγγειακές ασθένειες μπορούν να διαγνωσθούν χρησιμοποιώντας εξειδικευμένα αντισώματα στα οποία περιέχονται νανοπολυμερή με ραδιοϊσότοπα τα οποία στοχεύουν τις αλλοιώσεις αρτηριοσκλήρυνσης για να ανιχνευθούν μέσω της απεικόνισης. Ακόμη, βιοαισθητήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αναγνωριστούν πολλά γονίδια που σχετίζονται με τη στεφανιαία νόσο.

Η νανοτεχνολογία έχει χρησιμοποιηθεί και στη θεραπεία διάφορων καρδιοαγγειακών ασθενειών. Η εμφύτευση αγγειακών ενδοαυλικών προθέσεων αναπτύχθηκε για να αντιμετωπιστεί η οξεία επαναφορά και ο υψηλός ρυθμός επαναστένωσης μετά από μία αγγειοπλαστική με μπαλονάκι. Στοχευμένα νανοσωματίδια μπορούν, ακόμη, να διασφαλίσουν ότι τα φάρμακα κατά της επαναστένωσης θα είναι διαθέσιμα για όλες τις πιθανές αλλοιώσεις.[110]

#### **4.7 Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη θεραπεία του καρκίνου.**

Η θεραπεία του καρκίνου είναι μια ιδιαίτερα εξειδικευμένη διαδικασία αφού εξαρτάται σημαντικά από τις παραλλαγές στο ιατρικό ιστορικό του κάθε ασθενούς. Κατανοώντας τους μοριακούς μηχανισμούς του καρκίνου και βελτιώνοντας τις μοριακές διαγνωστικές μεθόδους, μία εξατομικευμένη προσέγγιση για τη διαχείριση και θεραπεία του καρκίνου είναι εφικτή. Με τη νανοβιοτεχνολογία, τα καρκινικά κύτταρα είναι πιο εύκολο να εντοπιστούν με τη βοήθεια νανοβιοαισθητήρων και νανοαπεικονιστικών μεγεθών τα οποία θα οδηγήσουν σε νανοδιαγνωστικές τεχνικές. Όσον αφορά την πρωτεϊμική τεχνολογία για την ανίχνευση του καρκίνου, η ανάλυση των πρωτεϊνών στη νανοκλίμακα μπορεί να αντικαταστήσει τις βιοψίες των καρκινικών ιστών. Η ογκοπρωτεϊμική (εφαρμογή της τεχνολογίας των πρωτεϊνών στην ογκολογία) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να σχεδιαστούν φάρμακα σύμφωνα με το μοριακό προφίλ του καρκινικού κυττάρου. Συνδυάζοντας, αυτές τις διαγνωστικές και θεραπευτικές μεθόδους με τα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων, θα επιτευχθεί η εξατομικευμένη θεραπεία των ασθενών με καρκίνο.[90]

#### **4.8 Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στην αναδόμηση και αντικατάσταση των ιστών**

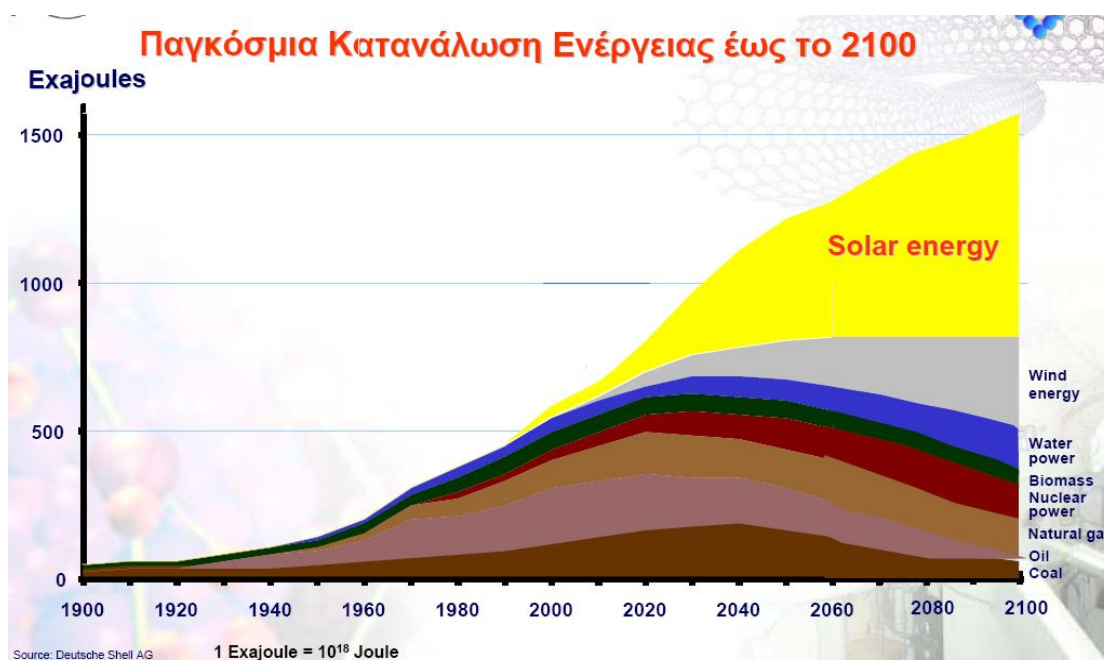
Η διαδικασία που ακολουθείται για την αναδόμηση και αντικατάσταση των ιστών προϋποθέτει την απομόνωση κάποιων κυττάρων από τον οργανισμό και στη συνέχεια την *in vitro* επέκτασή και τοποθέτησή τους σε ένα τρισδιάστατο βιοαποικοδομήσιμο υπόστρωμα. Το τελευταίο λειτουργεί ως ένα δομικό καλούπι και αποθήκη για τα ενεργά κύτταρα. Το υπόστρωμα αποσυντίθεται μέσα στον οργανισμό του ασθενούς και αντικαθίστανται από υγιή εμφυτευμένο ιστό. Το υπόστρωμα κατασκευάζεται από νανοΐνες, οι οποίες μιμούνται τη δομή των φυσικών ιστών στη νανομετρική κλίμακα. Ο υψηλός λόγος επιφάνειας-όγκου των νανοΐνων σε συνδυασμό με τη μικροπορώδη δομή τους εξασφαλίζει ότι θα εκτελούνται κανονικά οι λειτουργίες των κυττάρων.

Τα υποστρώματα αυτά κατασκευάζονται από φυσικά και συνθετικά πολυμερή υλικά.[111] Το πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα υποστρώματα αυτά είναι η ομοιότητα και συχνά η ταυτοποίηση τους με τις μακρομοριακές ουσίες που συναντώνται στον ανθρώπινο οργανισμό. Γενικά, τα φυσικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία, χρησιμεύουν κυρίως στην κατασκευή χονδροκυττάρων και καλούπια για τους ιστούς.[112] Τα συνθετικά πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται στον σχεδιασμό των αγγείων του αίματος, καθώς επίσης, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οδοντικών και ορθοπεδικών εμφυτευμάτων.[104]

## Κεφάλαιο 5: Νανοτεχνολογία στην ενέργεια και το περιβάλλον

### 5.1 Εισαγωγή

Η νανοτεχνολογία και οι εφαρμογές της έχουν προκαλέσει στις μέρες μας μεγάλες προσδοκίες όχι μόνο στην ακαδημαϊκή κοινότητα, αλλά και μεταξύ των επενδυτών, των κυβερνήσεων και της βιομηχανίας επειδή προσφέρει τη δυνατότητα να κατασκευαστούν νέες δομές σε ατομική κλίμακα και να παραχθούν νέα υλικά και συσκευές με μεγάλες δυνατότητες εφαρμογών σε πολλούς τομείς. Μεταξύ αυτών, είναι και οι σημαντικές έρευνες και οι διαφαινόμενες εφαρμογές της στον τομέα της ενέργειας και της προστασίας του περιβάλλοντος καθώς η αύξηση του πληθυσμού και η αυξανόμενη κατά κεφαλή ενεργειακή κατανάλωση έχουν ήδη προκαλέσει αρκετές αλλαγές στο κλίμα, τη βιοποικιλότητα και την ποιότητα του αέρα, του νερού και του εδάφους. Η αειφόρα διαχείριση της παγκόσμιας ανάπτυξης είναι η μεγαλύτερη πρόκληση του 21<sup>ου</sup> αιώνα.



Εικόνα 5.1-1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας έως το 2100. [113]

Σήμερα, οι κύριες πηγές ενέργειας, όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.1-1 είναι τα ορυκτά καύσιμα (γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο), η πυρηνική ενέργεια και

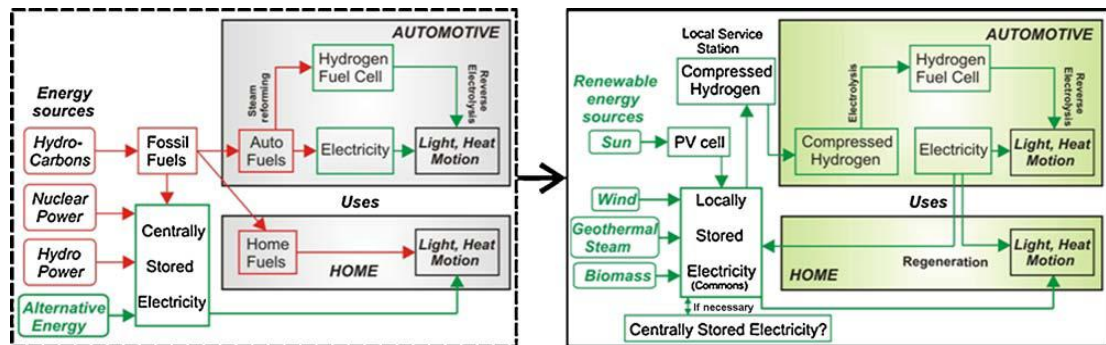
οι υδροηλεκτρικές πηγές, η χρήση των οποίων συνδέεται άμεσα με τα παγκόσμια περιβαλλοντικά και οικολογικά προβλήματα. Κατά συνέπεια, από την βιομηχανική επανάσταση του 18ου αιώνα η παραγωγή ενέργειας μπορεί να θεωρηθεί επιβλαβής, τόσο όσον αφορά τη ρύπανση αλλά και τις απώτερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις της. Περίπου το 80% της εκπομπής CO<sub>2</sub> στον πλανήτη συνδέεται με τον ενεργειακό τομέα. Παρόλα αυτά, οι εναλλακτικές λύσεις παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές εξακολουθούν να είναι περιορισμένες, καθώς το υψηλό κόστος τους (κόστος κατασκευής σε σχέση με την αποτελεσματικότητα) και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον (η διατάραξη οικοσυστημάτων, τα επικίνδυνα απόβλητα, το νερό ψύξης, κ.λπ.), κάνει αυτές τις διαδικασίες ακατάλληλες [114,115]. Για παράδειγμα, μόνο το 7% της ενέργειας στις ΗΠΑ σύμφωνα με στοιχεία του 2005 αφορούσε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (κυρίως από την βιομάζα και τα υδροηλεκτρικά) έναντι 8% της πυρηνικής ενέργειας και 85% από ορυκτά καύσιμα. Παρόμοια στοιχεία δείχνουν για τη Γερμανία το 2006, ότι τα ορυκτά καύσιμα και η πυρηνική ενέργεια κάλυψαν το 56% και 27% αντίστοιχα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, και μόνο το 12% αντιστοιχεί σε ανανεώσιμες πηγές, με κυριότερες τη βιομάζα και την αιολική ενέργεια.

Η νανοτεχνολογία προσφέρει, για πρώτη φορά, τα εργαλεία για την ανάπτυξη νέων βιομηχανιών που βασίζονται σε οικονομικά αποτελεσματικές και αποδοτικές τεχνολογίες, συμβάλλοντας έτσι σοβαρά στη βιώσιμη οικονομική ανάπτυξη. Εστιάζοντας στον τομέα της ενέργειας, η νανοτεχνολογία έχει τη δυνατότητα να μειώσει σημαντικά τις αρνητικές επιπτώσεις της παραγωγής, αποθήκευσης και χρήσης ενέργειας. Ακόμα κι αν η προοπτική ενός αειφόρου ενεργειακού συστήματος είναι μακριά, η επιστημονική κοινότητα ερευνά την περαιτέρω ανάπτυξη των νανοτεχνολογιών ενέργειας. Στην πραγματικότητα, ένα από τα 10 top-level θέματα του προγράμματος-πλαίσιου VII της Ευρωπαϊκής Ένωσης (FP7) είναι η ενέργεια. Κατά συνέπεια, η έρευνα θα επικεντρωθεί στην επιτάχυνση της ανάπτυξης των οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών για μια περισσότερο βιώσιμη ενεργειακή οικονομία.

Σύμφωνα με την έκθεση “Roadmap Report Concerning the Use of Nanomaterials in the Energy Sector” από το 6ο πρόγραμμα-πλαίσιο της Ε.Ε, τα πιο ελπιδοφόρα πεδία εφαρμογών στον τομέα της ενέργειας εστιάζονται κυρίως στην ηλιακή ενέργεια (ως επί το πλείστον φωτοβολταϊκή τεχνολογία για την τοπική διάθεση), στην τεχνολογία του υδρογόνου και στις θερμοηλεκτρικές διατάξεις. Στην



εικόνα 5.1-2 παρουσιάζεται η ποιοτική εξέλιξη των εφαρμογών ενέργειας για το σπίτι και το αυτοκίνητο κατά τον 21<sup>ο</sup> αιώνα.[116]



Εικόνα 5.1-2: Η εξέλιξη των εφαρμογών ενέργειας για το σπίτι και το αυτοκίνητο στον 21<sup>ο</sup> αιώνα.[116]

Οι ενεργειακές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας αφορούν κυρίως τρεις τομείς, την παραγωγή, την αποθήκευση και την εξοικονόμηση ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, στον τομέα παραγωγής ενέργειας, η νανοτεχνολογία βρίσκει εφαρμογή στα φωτοβολταϊκά συστήματα, στις κυψέλες καυσίμων και στα θερμοηλεκτρικά συστήματα. Στον τομέα της αποθήκευσης, βρίσκει εφαρμογή στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στις κυψέλες υδρογόνου (Hydrogen storage) και στους υπερπυκνωτές. Τέλος, στον τομέα της εξοικονόμησης ενέργειας η νανοτεχνολογία οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτελεσματικότερη μόνωση και τον αποδοτικότερο φωτισμό.

## 5.2 Νανοτεχνολογία και Ηλιακή οικονομία

Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στον τομέα της ηλιακής οικονομίας αφορούν όλους τους τομείς και τις διαδικασίες που συνεπάγονται τη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας ως πηγή ενέργειας. Η ηλιακή ενέργεια είναι δωρεάν και αρκετά διαθέσιμη στα περισσότερα σημεία του πλανήτη ενώ σε μόλις 1 έτος, ο ήλιος μπορεί να παρέχει στη γη 15.000 φορές περισσότερη ενέργεια από την ατομική ενέργεια και την ενέργεια καυσίμων ταυτόχρονα. Αυτή η πηγή ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διαφορετικούς τρόπους:

- ✓ στη φωτοβολταϊκή (PV) τεχνολογία (άμεση μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα),

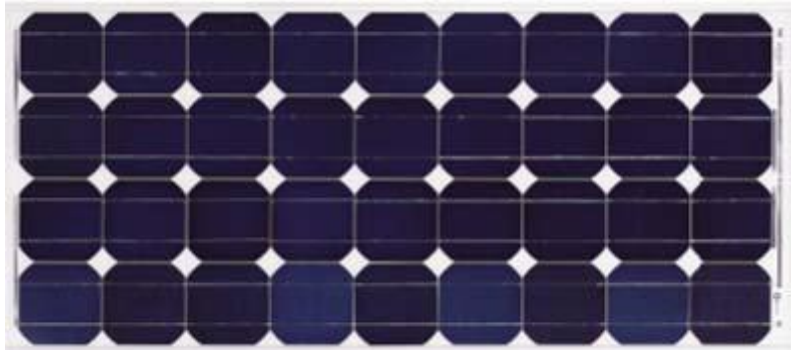
- ✓ στα ηλιακά-θερμικά συστήματα που χρησιμοποιούνται σε ηλιακούς συλλέκτες,
- ✓ στην τεχνητή φωτοσύνθεση η οποία παράγει υδατάνθρακες ή υδρογόνο μέσω διάσπασης του νερού,
- ✓ στις «παθητικά ηλιακές» τεχνολογίες, όπου ο σχεδιασμός των κατασκευών μεγιστοποιεί τον ηλιακό φωτισμό και την θέρμανση,
- ✓ στην τεχνολογία της βιομάζας όπου τα φυτά αξιοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία και μέσω χημικών μετασχηματισμών παράγουν σύνθετους υδατάνθρακες, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ατμού ή βιοκαυσίμων.[116]

### **5.2.1 Ηλιακή ενέργεια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: τεχνολογία των φωτοβολταϊκών**

Αν και η ηλιακή ενέργεια είναι ελεύθερη και ανεξάντλητη, η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών αντιπροσωπεύει μόνο περίπου το 0,04% της συμμετοχής των καυσίμων στη συνολική πρωτογενή παραγωγή ενέργειας στον κόσμο. Οι συνεχείς εξελίξεις στον τομέα των φωτοβολταϊκών έχει συμβάλλει ώστε η τιμή του ηλεκτρικού ρεύματος να έχει μειωθεί στο ένα δέκατο τα τελευταία 20 χρόνια (από 2,00 \$ / kWh το 1980 σε 0,20 έως 0,30 \$ / kWh το 2003). Ανεξάρτητες μελέτες δείχνουν ότι το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται και ότι είναι αναμενόμενος στόχος το κόστος των περίπου 0,06 \$ / kWh έως το 2020.[117,118]

Οι φωτοβολταϊκές ηλιακές κυψέλες (PVs) είναι συσκευές που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από την ηλιακή ακτινοβολία με τη βοήθεια του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Επί του παρόντος, η αγορά PVs βασίζεται στις ηλιακές κυψέλες με επίστρωση πυριτίου (κυψέλες πάχους περίπου 150-300 nm από κρυσταλλικό πυρίτιο c-Si). Η τεχνολογία αυτή, χαρακτηρισμένη ως πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών κυψελών, αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 86% της παγκόσμιας αγοράς ηλιακών κυψελών.[113,116]

Η δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών υλικών στηρίζεται στην εισαγωγή υλικών ημιαγωγών σε λεπτά υμένια πάχους 1-2nm (Thin Film PVs). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούν λεπτή επιταξιακή εναπόθεση ημιαγωγών σε πλέγμα υμενίων. Οι κυψέλες αυτές αποτελούν περίπου το 90% της αγοράς, αλλά μόνο ένα μικρό τμήμα της παγκόσμιας αγοράς φωτοβολταϊκών ηλιακών κυψελών. Δυστυχώς, αν και έχει



*Εικόνα 5.2-1: Πρώτη γενιά φωτοβολταϊκών[113]*



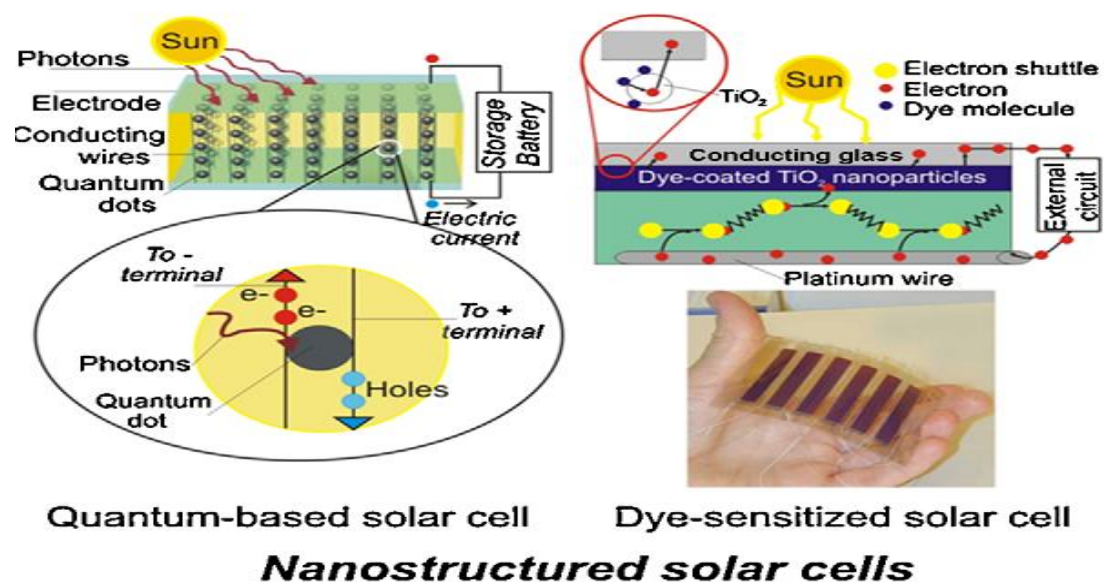
*Εικόνα 5.2-2: Δεύτερη γενιά φωτοβολταϊκών[113]*

επιτευχθεί μικρότερο κόστος κατασκευής το ζητούμενο είναι επίσης η αύξηση της απόδοσης μετατροπής ενέργειας.

Η εφαρμογή υλικών νανοκλίμακας στις φωτοβολταϊκές κυψέλες είναι δυνατόν να μειώσει κάποιους περιορισμούς που εμφανίζονται στις δύο πρώτες γενιές φωτοβολταϊκών συστημάτων. Για παράδειγμα, η δυνατότητα ελέγχου του ενεργειακού διάκενου παρέχει ευελιξία και ικανότητα αλλαγής των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των νέων φωτοβολταϊκών. Επίσης, τα νανοδομημένα υλικά ενισχύουν την αποτελεσματική οπτική διαδρομή και μειώνουν σημαντικά την πιθανότητα ανασυνδυασμού φόρτισης. Η χρήση των νανοκρυσταλλικών κβαντικών τελειών [119], οι οποίες είναι νανοσωματίδια που κατασκευάζονται συνήθως από ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακενου, οδηγεί σε ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων με βάση το πυρίτιο, ή αγώγιμα διαφανή οξειδία (CTO), όπως οξείδιο-ινδίου-κασσίτερου (ITO), σε υπόστρωμα με επίστρωση νανοκρυστάλλων. Οι κβαντικές τελείες είναι αποτελεσματικοί εκπομποί φωτός επειδή εκπέμπουν πολλαπλά ηλεκτρόνια ανά ηλιακό φωτόνιο, με διαφορετικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής ανάλογα με το μέγεθος των νανοσωματιδίων, ανεβάζοντας κυρίως το

θεωρητικό όριο αποδοτικότητας από την προσαρμογή στο προσλαμβανόμενο φάσμα φωτός.

Συσκευές κβαντικής πηγής, όπως κβαντοτελείες, και κβαντονήματα, καθώς και συσκευές που περιλαμβάνουν νανοσωλήνες άνθρακα, που ερευνώνται για τις διαστημικές εφαρμογές έχουν δυνατότητα απόδοσης μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας έως και 45%. Σήμερα, οι συμβατικές ηλιακές κυψέλες είναι κυρίως κατασκευασμένες από πυρίτιο. Επειδή το κόστος του πυριτίου συνεχίζει να αυξάνεται παγκοσμίως η τεχνολογία αυτή δεν θα είναι ικανή να μειώσει το κόστος της ηλιακά παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας κάτω από 1\$/kWh). Αντίθετα, οι ανάλογες νανοκρυσταλλικές κβαντικές τελείες έχουν απόδοση κοντά στο 40% και υπόσχονται για το άμεσο μέλλον πιο αποτελεσματικές ηλιακές κυψέλες. Μια άλλη εναλλακτική λύση που προσφέρει η νανοτεχνολογία για τις συμβατικές ηλιακές κυψέλες πυριτίου είναι η χρήση των dye-sensitized ηλιακών κυψελών (ευαισθητοποιημένων μέσω βαφής). Οι O'Regan και Gratzel εισήγαγαν το 1991 τις πρώτες νανοδομημένες ηλιακές κυψέλες [120], δηλαδή τις Gratzel κυψέλες ή dye-sensitized solar cell, που βασίζονται σε χρωστική ουσία-ευαισθητοποιημένου υμενίου κolloειδούς διοξειδίου του τιτανίου. Αυτά τα υμένια ήταν ανάμεσα σε ένα διαφανές ηλεκτρόδιο αγωγίμου υάλου που ενεργεί ως άνοδος, και σε ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, το οποίο λειτουργεί ως καταλυτικός αγωγός. Ένας ηλεκτρολύτης τοποθετείται μεταξύ του υμενίου και του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου για μεταφορά των ηλεκτρονίων.

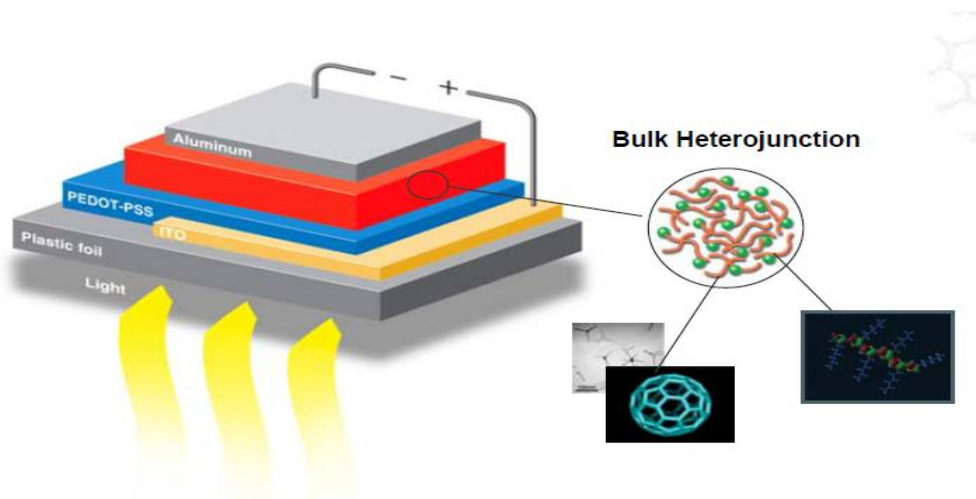


Εικόνα 5.2-3: Νανοδομημένες ηλιακές κυψέλες[121]

Σε αυτές τις κυψέλες, η μεγαλύτερη απορρόφηση φωτός λαμβάνει χώρα στα μόρια των χρωστικών ουσιών, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται εγχέονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και στη συνέχεια, ο διαχωρισμός φορτίου λαμβάνει χώρα στο σημείο διεπαφής μεταξύ του TiO<sub>2</sub> και των μορίων των χρωστικών ουσιών οδηγώντας έτσι σε αύξηση της συλλογής φωτός λόγω της μεγάλης επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Από τότε, dye-sensitized νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψέλες έχουν κατασκευαστεί από νανοσωματίδια διαφόρων ημιαγωγών[122-129] και διαφορετικές αρχιτεκτονικές, όπως οι νανοσωλήνες, τα φωτονικά κρύσταλλα ή τα φωτονικά σφουγγάρια αντί των νανοσωματιδίων,[130,131] και οι οποίες αυξάνουν υπολογίσιμα την αποδοτικότητα τους.

Η αγορά των dye-based νανοδομημένων ηλιακών κυψελών εξακολουθεί να βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο και δοκιμάζονται φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες, πολυμερείς ηλιακές κυψέλες και νανοκρυσταλλικές ηλιακές κυψέλες κυρίως για επίγειες εφαρμογές. Οι ηλιακές αυτές κυψέλες μαζί με την τεχνολογία των κβαντικών τελειών, αποτελούν την τρίτη γενιά των φωτοβολταϊκών.

Οι νεότερες τεχνολογίες των σύνθετων φωτοβολταϊκών αναμιγνύουν αγωγίμα πολυμερή ή μεσοπορώδη οξείδια μετάλλων με περιοχές μεγάλης επιφάνειας για να αυξήσουν τις εσωτερικές ανακλάσεις με τα νανοσωματίδια και, κατά συνέπεια, να επιτύχουν ένα μόνο πολυφασματικό στρώμα. Αρκετά από αυτά τα στρώματα μπορούν να ενσωματώνονται με χαμηλότερο κόστος και θεωρητική απόδοση μέχρι 86,5%, που προς το παρόν δεν έχει επιτευχθεί στην πράξη. Για παράδειγμα, η αντικατάσταση του υγρού ηλεκτρολύτη στις κλασικές dye-sensitized ηλιακές κυψέλες με πολυμερή ηλεκτρολυτών ή με πολυμερή μεταφοράς οπής οδηγεί σε εύκαμπτες (flexible solar cells) ηλιακές κυψέλες με χαμηλότερο κόστος και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.



Εικόνα 5.2-4: Δομή των εύκαμπτων ηλιακών κυψελών[113]

Με αυτή την έννοια, η παραγωγή βιολογικών ή υβριδικών οργανικών / ανόργανων ηλιακών κυψελών έχει αυξήσει την απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, και οδηγεί σε μια νέα προσέγγιση σε αυτόν τον τομέα με ένα ευρύ φάσμα καινοτόμων τεχνολογιών. Στην πράξη, υπάρχουν πολλές εταιρείες που εργάζονται για τέταρτης γενιάς φωτοβολταϊκά και ένα μεγάλο ποσό της επιστημονικής προσπάθειας έχει επικεντρωθεί στην ίδια κατεύθυνση. Εν ολίγοις, ο στόχος είναι να αυξηθεί κυρίως, ο λόγος της απόδοσης / κόστους η οποία μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση υλικών με διαφορετικές ζώνες διακένου δηλαδή, πολυστρωματικά νανοκρυσταλλικά υλικά υπερλεπτών υμενίων, νέες βαφές ή κβαντικές τελείες, μεταξύ άλλων.[116]

### 5.2.2. Ηλιακή ενέργεια για την παραγωγή υδρογόνου: τεχνητή φωτοσύνθεση

Η φωτοβολταϊκή ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διασπαστούν τα μόρια του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσω της λεγόμενης φωτοκαταλυτικής ηλεκτρόλυσης του νερού (τεχνητή φωτοσύνθεση), δηλαδή η ηλιακή ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί άμεσα με τη μορφή υδρογόνου. Οι προοπτικές της τεχνητής φωτοσύνθεσης για την παραγωγή φθηνού υδρογόνου ερευνώνται ενεργά, καθώς η ζήτηση για φθινό υδρογόνο αναμένεται να αυξηθεί με τη νέα οικονομία του υδρογόνου. Η νανοτεχνολογία είναι το εργαλείο που μπορεί να κάνει δυνατή την παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον και με χαμηλό κόστος μέσω της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού.

Για το σκοπό αυτό, ερευνάται μια ποικιλία ημιαγωγών νανοδομημένων καταλυτικών συστημάτων που βασίζονται σε CdS, SiC, CuInSe<sub>2</sub>, ή TiO<sub>2</sub>[132-135].

Ωστόσο, η τεχνολογία αυτή βρίσκεται ακόμη στο στάδιο της έρευνας, λόγω του υψηλού κόστους που συνδέεται και με χαμηλή απόδοση μετατροπής. Για παράδειγμα, ο Nakato και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει ένα ηλεκτρόδιο λεπτού υμένιου από πολυκρυσταλλικό-Si με ενισχυμένο TiO<sub>2</sub> που επιτρέπει την απορρόφηση σε μεγαλύτερο φάσμα μηκών κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Κατά συνέπεια, αυτός ο συνδυασμός μπορεί να αποφέρει υψηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής σε χημική ενέργεια μεγαλύτερη από 10%, γεγονός που οδηγεί σε μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αποτελεσματική και χαμηλού κόστους ηλιακή μετατροπή της ενέργειας.[136]

### **5.3 Νανοτεχνολογία και Οικονομία Υδρογόνου**

Οι κύριες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας οι διαθέσιμες στη φύση, όπως η ηλιακή, αιολική, γεωθερμική ή παλιρροϊκή ενέργεια μετατρέπονται σε ηλεκτρική ενέργεια και μεταφέρονται αποτελεσματικά στον καταναλωτή σε αντίθεση με το υδρογόνο που πρέπει να παραχθεί, να μεταφερθεί, να αποθηκευτεί και να αξιοποιηθεί από τον τελικό χρήστη. Με δεδομένο όμως ότι το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια κυρίως με τη χρήση κυψελών καυσίμου με μοναδικό προϊόν καύσης το νερό η χρήση του οδηγεί σε ένα πλήρως φιλικό προς το περιβάλλον ενεργειακό σύστημα, με την επακόλουθη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα.[116,137]

#### **5.3.1 Η παραγωγή υδρογόνου**

Αν και η παραγωγή υδρογόνου, η αποθήκευση και μετατροπή του σε ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι κάτι νέο, η επιστημονική κοινότητα ερευνά ακόμα αποτελεσματικές μεθόδους για να κάνει το μέλλον της οικονομίας του υδρογόνου βιώσιμο.

Δεδομένου ότι το υδρογόνο είναι μάλλον φορέας ενέργειας παρά πηγή ενέργειας ο τρόπος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του είναι καθοριστικός για να θεωρηθεί φιλικό προς το περιβάλλον. Προς το παρόν, το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου γίνεται με την αναμόρφωση με ατμό του μεθανίου του φυσικού αερίου και μόνο το 5% περίπου της εμπορικής παραγωγής υδρογόνου προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ως επί το πλείστον

μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού [137]. Αυτή η μέθοδος ενώ έχει απόδοση 70-80% παράγει επίσης CO<sub>2</sub> που σχετίζεται με την υπερθέρμανση του πλανήτη. Λόγω του χαμηλού κόστους της όμως είναι πιθανό ότι αυτή η μέθοδος παραγωγής υδρογόνου θα επικρατεί για τα επόμενα 30-50 χρόνια, μέχρι να αναπτυχθούν πιο αποδοτικές βιώσιμες λύσεις.[138]

Η παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού καταναλώνει ένα σημαντικό ποσό ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία αυξάνει σημαντικά το κόστος αποφεύγοντας έτσι την εμπορευματοποίησή του. Κατά συνέπεια, το μέλλον της παραγωγής υδρογόνου κατευθύνεται στην άμεση παραγωγή του από ανανεώσιμες πηγές (ηλιακή, θερμική, αιολική ενέργεια, θερμοχημική κύκλους ή τη αεριοποίηση βιομάζας) με ελαχιστοποίηση των ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών απωλειών. Η έρευνα των νανουλικών έχει την δυνατότητα να προσφέρει λύσεις στις προκλήσεις αυτές όπως η διάσπαση του νερού με νανοφωτοκατάλυση, η οποία έχει περιγραφεί στην προηγούμενη ενότητα, είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες και ελκυστικές μεθόδους οικονομικά και τεχνικά για την άμεση παραγωγή υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια.

### **5.3.2 Μεταφορά και αποθήκευση του υδρογόνου**

Τα περισσότερα διαθέσιμα συστήματα αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου είναι αρκετά αναποτελεσματικά και η έρευνα επικεντρώνεται στην αύξηση της δυναμικότητας των υφιστάμενων συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου καθώς και στη παράλληλη ανάπτυξη αποδοτικών συσκευών μεταφοράς του υδρογόνου.[139] Μέθοδοι χημειοαπορρόφησης και φυσιοαπορρόφησης έχουν τα δικά τους μειονεκτήματα καθώς απαιτούν ειδικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος και τα υλικά που χρησιμοποιούνται έχουν πόρους σε μεγαλύτερα μεγέθη από αυτά που αντιστοιχούν σε άτομα ή μόρια υδρογόνου. Η χρήση νανοϋλικών μπορεί να προσφέρει μεγάλη ικανότητα απορρόφησης του υδρογόνου καθώς τα υλικά αυτά πληρούν τις απαιτήσεις της μεγάλης επιφάνειας, βελτιστοποιημένο μέγεθος πόρων και σχήματος, υψηλή ικανότητα αποθήκευσης, έλεγχο έκλυσης και ασφάλεια.[140]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού(MWCNT, multi-wall carbon nanotubes) και μονού τοιχώματος (SWCNT, single-wall carbon nanotubes)[141], οι νανοϊνες άνθρακα με μεταλλική ενίσχυση, οι ζεόλιθοι, άλλα υβριδικά συμπολυμερή υλικά που είναι γνωστά ως μέταλλο-οργανικά πλαίσια (MOF) και κράματα νανοκρυσταλλικών κόνεων μετάλλων και υβριδίων τους, η χρήση των βιομορίων όπως η λεκιθίνη για την



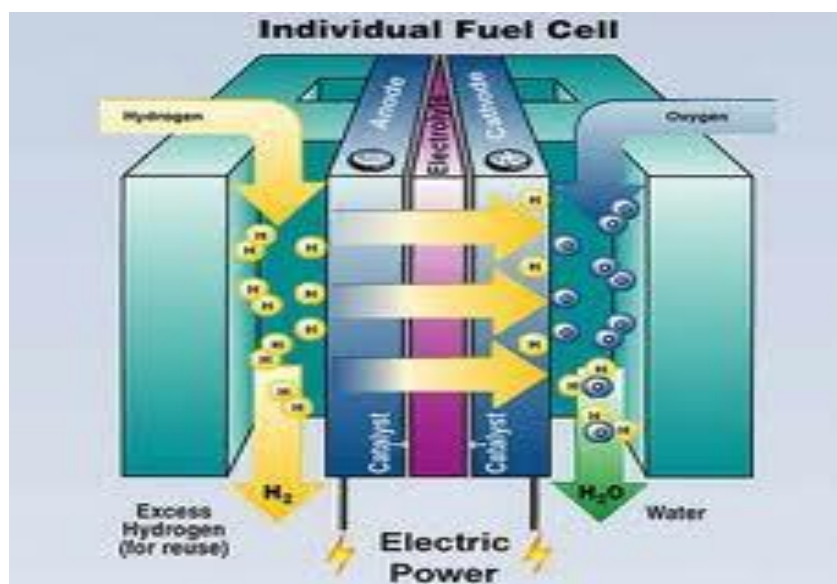
παραγωγή βιο-τροποποιημένου πορώδους πυριτίου αναφέρονται ενδεικτικά ως νανοϋλικά που ήδη ερευνώνται για τον σκοπό αυτό στα εργαστήρια νανοτεχνολογίας.

### 5.3.3 Μετατροπή του υδρογόνου: κυψέλες καυσίμου (fuel cells)

Πολλές διαφορετικές τεχνολογίες έχουν ήδη αναπτυχθεί για την μετατροπή του υδρογόνου. Για παράδειγμα, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε κινητήρες όσο και σε κυψέλες καυσίμου. Οι κινητήρες μπορούν να καίνε υδρογόνο με τον ίδιο τρόπο όπως τη βενζίνη ή το φυσικό αέριο, ενώ οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι ελεγχόμενες και πιο αποδοτικές από τις αντιδράσεις καύσης σε παραγωγή ενέργειας, και οι κυψέλες καυσίμων είναι από τα πιο ελκυστικές και πολλά υποσχόμενες πράσινες τεχνολογίες.[142] Σε μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, το υδρογόνο αντιδρά με το οξυγόνο χωρίς καύση σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση (αντίστροφη της ηλεκτρόλυσης) και παράγει συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα .

Οι διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου υδρογόνου, κατατάσσονται ανάλογα με την φύση του ηλεκτρολύτη όπως:

- ✓ Κυψέλες Καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτη (PEMFC),
- ✓ Κυψέλες Καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC),
- ✓ Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC),
- ✓ Κυψέλες Καυσίμου ανθρακικών τηγμάτων κυψέλη καυσίμου (MCFC) και
- ✓ Κυψέλες Καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC).



Εικόνα 5.3-1: Κυψέλη καυσίμου υδρογόνου[143]

Το κύριο εμπόδιο για την ευρεία εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου είναι το υψηλό κόστος κατασκευής λόγω των ακριβών υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων (διπολικές πλάκες), ηλεκτρολυτών, μεμβρανών και καταλυτών (κυρίως λόγω της τιμής του λευκόχρυσου). Σε αυτό το πλαίσιο, η συμβολή της νανοτεχνολογίας μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος και να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα με την χρήση νανουλικών και ερευνητικές ομάδες σε όλο τον επιστημονικό κόσμο εργάζονται προς αυτή την κατεύθυνση. Οι PEMFC κυψέλες καυσίμου παραδοσιακά προσελκύουν την προσοχή της αυτοκινητοβιομηχανίας για οχήματα μηδενικών εκπομπών καυσαερίων, και τις βιομηχανίες παραγωγής οικιακής ενέργειας και ηλεκτρονικών εφαρμογών καθώς αποτελούν τον οραματισμό για καθαρά και αποδοτικά ενεργειακά συστήματα, αλλά υπάρχουν δύο κύριοι λόγοι που εμποδίζουν την εμπορευματοποίηση τους. Το υψηλό κόστος του Pt ως υλικό ηλεκτροδίων και η χαμηλή απόδοση της μεμβράνης, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Δοκιμάζονται νανοσωλήνες άνθρακα ως ηλεκτρόδια, οι MWNT ως καταλύτες αντί για σκόνη άνθρακα επιτρέποντας έτσι τη μείωση του Pt που χρησιμοποιείται, ηλεκτρόδια νανοοξειδίου τιτανίου, καρβίδια βολφραμίου ως εναλλακτική λύση στην άνοδο, και νανοδιαμάντια για χρήση ως κάθοδος, νανοδομημένες μεμβράνες από την εναπόθεση νανοσωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου. Την ίδια στιγμή, οι νανοσωλήνες άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα ,νανοϊνες, μεσοπορώδης άνθρακας και αγωγίμα οξειδία όπως SnOx / ITO, TixOy, TiO2/ITO ή WOx παράγονται ήδη για χρήση σε εμπορικά ηλεκτρόδια, τόσο καθόδου και ανόδου. Άλλες τεχνικές εφαρμόζουν την προετοιμασία μεταλλικών νανοδομημένων ηλεκτροκαταλυτών χρησιμοποιώντας διάφορα αυτοσυναρμολογούμενα πρότυπα ως μηχανισμούς ελέγχου της νανοδομής, και τα οποία στη συνέχεια αφαιρούνται. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα υλικά που προσφέρονται μέχρι σήμερα δεν είναι σε θέση να προσφέρουν τη λύση στην αποτελεσματικότητα που απαιτείται σε ένα λογικό κόστος για τις κυψέλες καυσίμων. Χάρη στον πρωτοφανή έλεγχο του μεγέθους, και την οργάνωση της επιθυμητής νανοδομής τα νανουλικά με τις μοναδικές ιδιότητες τους συμβάλλουν ήδη στην αντιμετώπιση των απαιτήσεων των νέων τεχνολογιών ενέργειας . [144-148]

## 5.4 Βιώσιμη αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας

Πολλές από τις εναλλακτικές λύσεις βιώσιμης ενέργειας παράγουν (π.χ. PV ηλιακές κυψέλες) ή απαιτούν (π.χ. διάσπαση του νερού) ηλεκτρική ενέργεια και συνεπώς πιο αποτελεσματικοί τρόποι για την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας είναι αναγκαίοι στο δρόμο για μια αειφόρο παραγωγή, μετατροπή και χρήση της ενέργειας. Μερικά από τα πιο σημαντικά ενεργειακά συστήματα αποθήκευσης που η νανοτεχνολογία ερευνά την χρήση νέων υλικών αυξάνοντας τις αποδόσεις ,το μέγεθος και την λειτουργικότητα τους είναι οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και οι υπερπυκνωτές (supercapacitors).[116]

### 5.4.1 Επαναφορτιζόμενες Μπαταρίες (Rechargeable batteries)

Πολλές έρευνες παγκοσμίως επικεντρώνονται ενεργά στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου καθώς αυτή η αγορά αντιπροσωπεύει σήμερα περισσότερα από 10 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως. Σε σύγκριση με τις υδατικές μπαταρίες, η χημεία των ιόντων λιθίου οδηγεί σε αύξηση 100-150% στην ικανότητα αποθήκευσης της ενέργειας ανά μονάδα βάρους και όγκου. Παρόλα αυτά, εξακολουθούν να προκύπτουν κάποια μειονεκτήματα που σχετίζονται με τη χαμηλή πυκνότητα ενέργειας και ισχύος, την μεγάλη μεταβολή του όγκου στην αντίδραση, την ασφάλεια και το κόστος. Οι προαναφερθείσες αδυναμίες μειώνονται ήδη και μπορεί να μειωθούν και περαιτέρω από την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στον τομέα των επαναφορτιζόμενων μπαταριών και πολλές πρόσφατες επιστημονικές δημοσιεύσεις [148,149] επικεντρώνονται στον ερευνητικό αυτό τομέα όπου ξεχωρίζει μια γενική συναίνεση σχετικά με τον καίριο ρόλο που θα διαδραματίσει η νανοτεχνολογία για μελλοντικές βελτιώσεις της μπαταρίας και την εμπορική αποδοχή τους. Οι έρευνες που βρίσκονται σε εξέλιξη στον τομέα αυτό επισημαίνουν την ανάγκη της χρήσης των νανοϋλικών τόσο για τα ηλεκτρόδια όσο και για τον μη υδατικό ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα αυξάνεται μέχρι και έξι φορές με την εισαγωγή νανοσωματίδιων από αλουμίνα, πυρίτιο ή ζιρκόνιο σε μη υδατικούς υγρούς ηλεκτρολύτες. Οι περισσότερες προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί σε ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης τα στερεά πολυμερή ηλεκτρολυτών (SPE) όπως το Poly(ethyleneoxide)-based (PEO-based) SPE καθώς το πολυαιθυλενοξειδίο (PEO) είναι ασφαλές, οικολογικό και μπορεί να διαμορφωθεί σε εύκαμπτες μεμβράνες.

Παρόλα αυτά, τα πολυμερή έχουν συνήθως χαμηλή αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου και ανάλογα με την σύνθεση των SPE, η διεπιφανειακή δραστηριότητα τους και η μηχανική σταθερότητα τους δεν είναι αρκετά υψηλή. Με την εισαγωγή όμως, νανοσύνθετων πολυμερικών ηλεκτρολυτών οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου αποκτούν υψηλότερες αποδόσεις, ασφάλεια και είναι φιλικές με το περιβάλλον. Για παράδειγμα, η εισαγωγή κεραμικών νανοϋλικών ως διαχωριστικά σε πολυμερή ηλεκτρολυτών αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών αυτών σε θερμοκρασία δωματίου από 10 έως 100 φορές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μη διασκορπισμένες δομές στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών. Τα  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , και  $S-ZrO_2$  έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτό το σκοπό .

Για τα ηλεκτρόδια της ανόδου δοκιμάζεται η αντικατάσταση των ηλεκτροδίων  $LiC_6$  από άλλες νανοδομές που αυξάνουν τις δυνατότητες αποθήκευσης φορτίου, αποφεύγεται η εναπόθεση λιθίου και αντιμετωπίζονται και θέματα ασφάλειας του ηλεκτροδίου. Αναφέρονται χαρακτηριστικά κάποιες επιτυχείς βελτιώσεις όπως :

- (i) η κατασκευή μιας νανοαρχιτεκτονικής ανόδου με μια ποικιλία νανοδομών .
- (ii) η κατασκευή διαμεταλλικών ηλεκτροδίων ανόδου ως νανοσωματίδια μέσω αντιδράσεων μετατόπισης με την εναπόθεση των νανοσωματιδίων σε νανοδομημένα πλέγματα
- (iii) η χρήση άμορφα νανοδομημένων κραμάτων (τιτανίου, βαναδίου, χρωμίου και κοβαλτίου σε άμορφη φάση κασσίτερου).

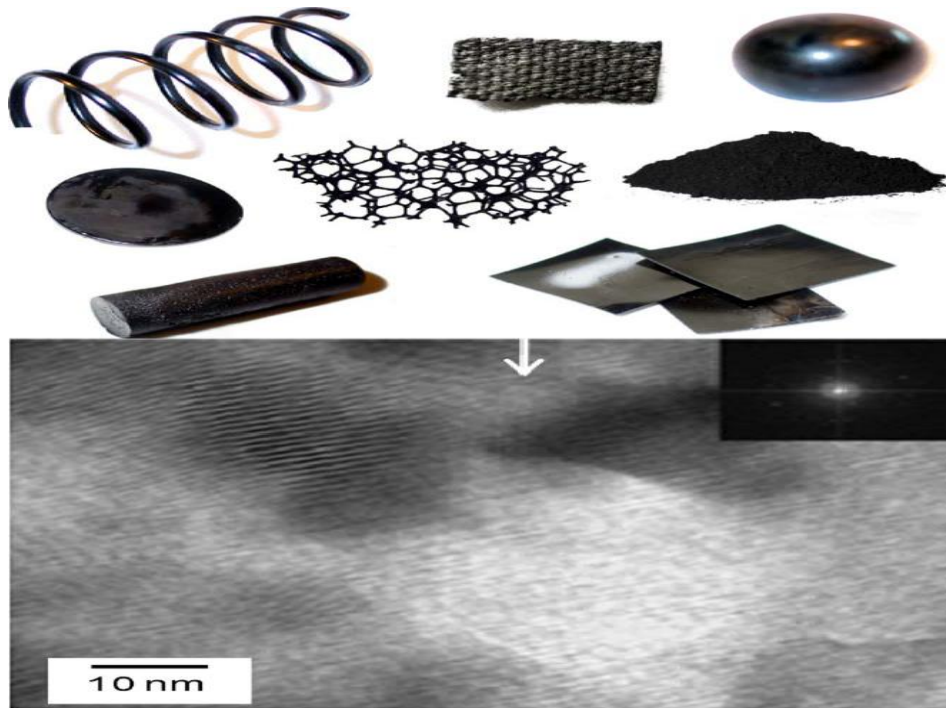
Τέλος, η νανοδόμηση της καθόδου έχει διερευνηθεί ικανοποιητικά με οξειδία μετάλλων όπως  $LiFePO_4$ ,  $LiMn_2O_4$  και  $V_2O_5$  ως νανοσωματίδια, νανοσωλήνες, νανοςύρματα, νανοκελύφη ή μεσοπορώδη. Ηδη στην αγορά διατίθενται επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου με βελτιωμένες επιδόσεις των οποίων λειτουργικά στοιχεία (ηλεκτρόδια ,ηλεκτρολύτης ) έχουν αντικατασταθεί από νανοδομές. [150,151]

#### **5.4.2 Ηλεκτροχημικοί πυκνωτές (supercapacitors)**

Οι Ηλεκτροχημικοί πυκνωτές (ECs), που ονομάζονται επίσης supercapacitors και ultracapacitors, αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια, όπως οι μπαταρίες, αλλά χρησιμοποιώντας ένα διαφορετικό μηχανισμό. Ενώ οι μπαταρίες αποθηκεύουν την ηλεκτρική ενέργεια με χημικό τρόπο, οι ultracapacitors διαχωρίζουν τα θετικά και αρνητικά φορτία με φυσικό τρόπο. Από την ανακάλυψη τους οι ECs [152] έχουν

προσελκύσει πολύ λιγότερη προσοχή από ότι οι μπαταρίες ως διατάξεις αποθήκευσης της ενέργειας. Παρ' όλα αυτά, χάρη τόσο στη συμβολή της νανοτεχνολογίας όσο και την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών αποθήκευσης φορτίου (συμπεριφορά των ιόντων σε μικρούς πόρους) το ενδιαφέρον για τους ECs έχει αυξηθεί αισθητά τελευταία[116]. Τα μειονεκτήματα των κλασικών πυκνωτών μπορούν να συνοψιστούν σε τρία βασικά σημεία: (i) το υψηλό κόστος της αύξησης επιδόσεων των ηλεκτροδίων μέσω της μικρογράφησης, (ii) η απαίτηση για μεγάλη διάρκεια ζωής (περίπου  $10^5$  κύκλους) και (iii) η χαμηλή τους απόδοση καθώς απαιτούνται υλικά που συνδυάζουν μεγάλη επιφάνεια με χαμηλή αντίσταση. Ο κύριος καθοριστικός παράγοντας για την πυκνότητα ενέργειας και την μέγιστη ισχύ εξόδου είναι το εμβαδόν του κάθε ηλεκτροδίου του πυκνωτή. Η χρήση των νανοδομημένων υλικών που αυξάνει εντυπωσιακά την επιφάνεια του (π.χ. μέχρι  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  του άνθρακα). Επιπλέον, σε αντίθεση με τους πυκνωτές, οι supercapacitors χρησιμοποιούν ένα μικρό όγκο ηλεκτρολύτη, που αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου για την αποθήκευση φορτίου. Ως εκ τούτου, προσφέρουν ένα μοναδικό συνδυασμό της υψηλής ισχύος και παραμέτρων υψηλής ενεργειακής απόδοσης.

Υπάρχουν τρεις τύποι ECs: pseudocapacitors, που ονομάζονται επίσης υπερπυκνωτές οξειδοαναγωγής, ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλού στρώματος (EDLCs) και υβριδικοί πυκνωτές. Τα νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα metal-based νανοσύνθετα και αγώγιμα πολυμερή, οι carbon-based νανοδομές και τα υβριδικά ανόργανων / οργανικών νανοσύνθετων αντίστοιχα.



*Εικόνα 5.4-1: Παραδείγματα νανοδομημένων υλικών άνθρακα[153]*

Στην εικόνα 5.4-1 φαίνονται μερικά παραδείγματα νανοδομημένων υλικών του άνθρακα που κατασκευάζονται με μια καινοτόμο προσέγγιση, την υπερμοριακή εναπόθεση για χρήση τους ως ηλεκτρόδια άνθρακα σε EDLCs πυκνωτές που είναι οι πιο συνηθισμένες συσκευές σήμερα. Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται μεγάλη ειδική επιφάνεια ηλεκτροδίων και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα χωρίς την ανάγκη των αγώγιμων πρόσθετων ή συγκολλητικών υλών για μηχανική αντοχή ενώ εξασφαλίζεται εξαιρετική χημική, μηχανική και θερμική σταθερότητα. Όλες αυτές οι ιδιότητες καθιστούν αυτά τα υλικά άνθρακα μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για τα ηλεκτρόδια των supercapacitor.[153]

Όπως αναφέρθηκε και για την επαναφορτιζόμενη μπαταρία Li-ion , η χρήση νανοδομημένων υλικών για τους pseudocapacitors θα μπορούσε να βελτιώσει σημαντικά τις επιδόσεις τους, δεδομένου ότι το αποθηκευμένο φορτίο είναι άμεσα συνδεδεμένο με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου [154]. Έτσι νανουλικά που εφαρμόζονται στην νανοσύνθεση της καθόδου των μπαταριών Li-ion ερευνώνται και για τους υπερπυκνωτές οξειδοαναγωγής (pseudocapacitors) . Με αυτή την έννοια, μεταλλικά οξείδια, όπως το  $V_2O_5$ , το  $RuO_2$  ή το  $MnO_2$  και νιτρίδια μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε μορφή νανοσωματιδίων ή nanofilms. Ενώ η σύνθεση των νανωσωλήνων και νανοσύρματων από οξείδιο του βανადίου θα

μπορούσε να βελτιώσει την απόδοση από την σύμπτυξη των νανοσωματιδίων που αποφεύγεται με αυτές τις μορφολογίες.

Τέλος, οι υβριδικοί υπερπυκνωτές με βάση τη νανοτεχνολογία συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των μπαταριών ιόντων λιθίου με αυτά των EDLCs πυκνωτών δεδομένου ότι αποτελούνται από ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο λειτουργεί ως πηγή ενέργειας όπως το ηλεκτρόδιο μπαταρίας, και ένα θετικό ηλεκτρόδιο με νανοδομές άνθρακα, παρόμοια με αυτά που χρησιμοποιούνται σε EDLCs, που λειτουργεί ως πηγή ισχύος. Η κύρια συνεισφορά των νανοδομημένων υλικών στο εγγύς μέλλον στα υβριδικά supercapacitors επικεντρώνεται στην αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας αυτών των συσκευών.[153,154]

## 5.5 Θερμοηλεκτρικά και Θερμοφωτοβολταϊκά συστήματα

Η θερμοηλεκτρική τεχνολογία είναι μια τεχνολογία φιλική στο περιβάλλον που προσελκύει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια καθώς η εισαγωγή νέων υλικών που ερευνά η νανοτεχνολογία δίνει την δυνατότητα να αντιμετωπιστούν τα μειονεκτήματα των θερμοηλεκτρικών υλικών που έχουν να κάνουν με το μεγάλο κόστος αυτών διατάξεων και τη μικρή απόδοση τους ενώ αναγνωρίζονται ταυτόχρονα τα πλεονεκτήματά τους:

- ✓ Είναι ολοκληρωμένες θερμικές διατάξεις που απαιτούν ελάχιστο χώρο έχοντας πολύ μικρό βάρος και όγκο.
- ✓ Έχουν μηδενική εκπομπή ρύπων.
- ✓ Δεν έχουν κινούμενα μέρη, επομένως απαιτείται ελάχιστη συντήρηση.
- ✓ Η διάρκεια ζωής τους ξεπερνά τις 100.000 ώρες. (voyager, 1977)
- ✓ Δεν περιέχουν χλωροφθοράνθρακες ή άλλα υλικά που χρειάζονται περιοδική αναπλήρωση και έχουν περιβαλλοντολογικές συνέπειες.
- ✓ Μπορεί να επιτευχθεί πολύ ακριβής έλεγχος της θερμοκρασίας (με ακρίβεια 1 F) με τη χρήση κατάλληλων κυκλωμάτων υποστήριξης.
- ✓ Η λειτουργία τους δεν εξαρτάται από την θέση και την κλίση που είναι τοποθετημένα.
- ✓ Μπορούν να λειτουργήσουν σε συνθήκες κενού.
- ✓ Χρησιμοποιούν συνεχές ρεύμα χαμηλής τάσης, που σε ορισμένες εφαρμογές είναι εύκολα διαθέσιμο.

- ✓ Η λειτουργία τους είναι εύκολα αντιστρέψιμη. Με αλλαγή της πολικότητας του ρεύματος, μπορούν να λειτουργήσουν ως θερμαντήρες (heaters).

Οι θερμοηλεκτρικές διατάξεις είναι διατάξεις στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιούνται σε ολοένα και μεγαλύτερο αριθμό εφαρμογών:

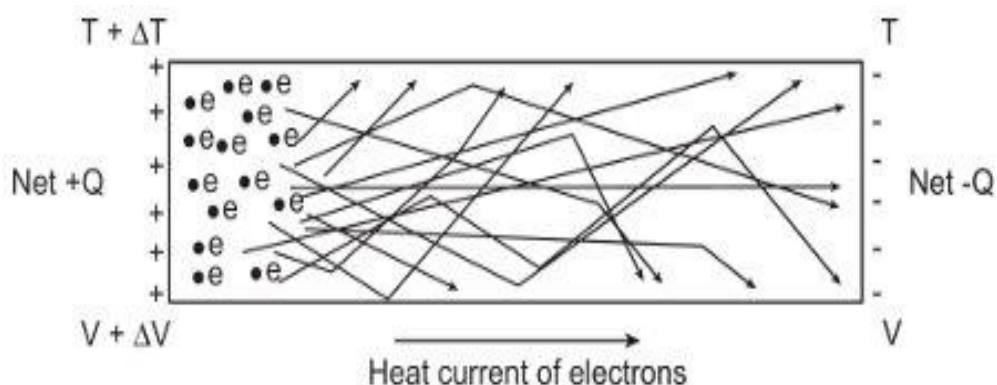
- ✓ Σε εξειδικευμένες εφαρμογές ψύξης και θέρμανσης (π.χ.στην ψύξη ολοκληρωμένων κυκλωμάτων),
- ✓ Σε κλιματιστικά μικρών χώρων και θαλάμων,
- ✓ Σε εργαστηριακές πλάκες ψύξης και θέρμανσης (solid-state air/plate heat pumps),
- ✓ Σε ψύκτες νερού, υγρών και αναψυκτικών, σε εφαρμογές laser,
- ✓ Σε όργανα ακριβείας και ελέγχου, αλλά και
- ✓ σε γεννήτριες παραγωγής ρεύματος, λόγω της ικανότητας τους να μετατρέπουν την θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική και το αντίστροφο.

Με δεδομένη την επιτακτική ανάγκη για εναλλακτικές μορφές ενέργειας, οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες παραγωγής ισχύος υπόσχονται σημαντικότερες εφαρμογές όσον αφορά την μετατροπή της συνήθως χαμένης θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια αλλά και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από γεωθερμική ενέργεια με φτηνό κόστος και μηδενική περιβαλλοντική επιβάρυνση. Έχει παρατηρηθεί επίσης, ότι σε περιπτώσεις μετατροπής απορριπτόμενης θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική και σε απομακρυσμένες περιοχές εκτός δικτύου, όπου χρειάζεται ηλεκτρική ενέργεια, η χρήση των θερμοηλεκτρικών γεννητριών μπορεί να αποβεί συμφέρουσα, παρά τον μικρό τους βαθμό απόδοσης τους. Έτσι υπάρχουν εκτεταμένες εφαρμογές τους στην διαστημική τεχνολογία και απασχολεί ερευνητικά ο τρόπος για χρήση τους όσον αφορά την ανάκτηση της απορριπτόμενης ενέργειας από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας , από τους κινητήρες εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων και στην χημική βιομηχανία.[15,155]

Η λειτουργία των θερμοηλεκτρικών διατάξεων στηρίζεται στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο ή το συνδυασμένο φαινόμενο Seebeck-Peltier που είναι η απευθείας μετατροπή διαφορών θερμοκρασίας σε ηλεκτρική τάση. Το φαινόμενο Seebeck-Peltier είναι αντιστρέψιμο. Αυτό σημαίνει ότι αν κάποια διαφορά θερμοκρασίας δημιούργησε μια διαφορά δυναμικού τότε μια διαφορά δυναμικού μπορεί να προκαλέσει διαφορά θερμοκρασίας. Η ανακάλυψη του θερμοηλεκτρικού φαινομένου έγινε από τον Thomas Johann Seebeck το 1821, όπου παρατηρήθηκε ότι όταν στο σημείο ένωσης δυο μετάλλων υπάρχει θερμότητα τότε η μαγνητική βελόνα



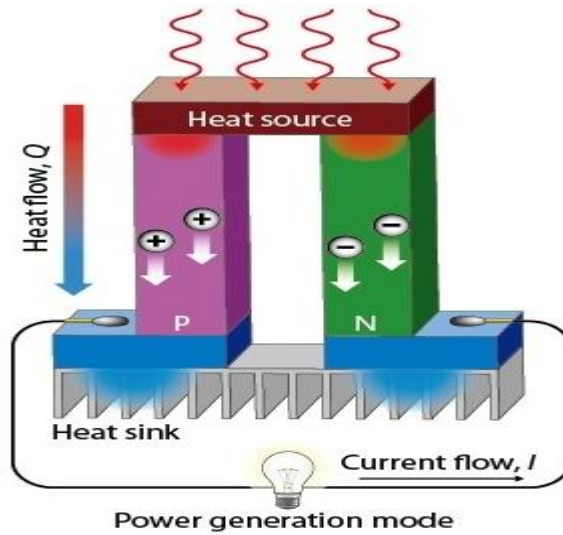
εκτρέπεται από τη θέση της. Αυτό το γεγονός οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι αγωγοί διαρρέονται από ηλεκτρικό ρεύμα όταν στα άκρα τους υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας.



*Εικόνα 5.5-1: Η εμφάνιση διαφοράς δυναμικού στα άκρα μεταλλικού αγωγού από την κίνηση των ηλεκτρονίων με μεγαλύτερη ενέργεια λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας[155]*

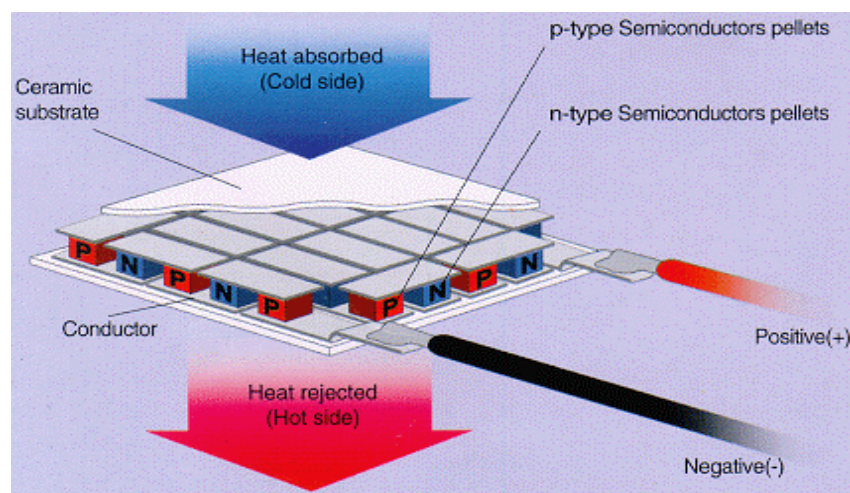
Η θερμοηλεκτρική γεννήτρια (Thermoelectric Element Generator, TEG), (φαινόμενο Seebeck), περιλαμβάνει δύο θερμοστοιχεία ένα p-τύπου και ένα n-τύπου, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους, ηλεκτρικά σε σειρά και θερμικά παράλληλα. Έτσι μέρος της θερμότητας αντλείται από τη μία πλευρά του ζεύγους και αποβάλλεται από την άλλη. Έτσι δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα ανάλογο της θερμικής ροής μεταξύ θερμών και ψυχρών επαφών.

Οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες δε χρησιμοποιούνται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς η ισχύς που παράγεται είναι πολύ μικρότερη από το κόστος της συσκευής. Όμως βρίσκουν πάρα πολλές εφαρμογές ως κινητοί αισθητήρες ή αισθητήρες κλειστών χώρων.



Εικόνα 5.5-2:Θερμοηλεκτρική γεννήτρια[156]

Η αντλία θερμότητας (TEP) είναι μια διάταξη στερεάς κατάστασης που εκμεταλλεύεται το φαινόμενο Peltier (όταν δύο διαφορετικοί αγωγοί ενώνονται σε μία επαφή παρατηρείται απορρόφηση θερμότητας από τη μία επαφή και αποβολή θερμότητας από την άλλη κατά την επίδραση διαφοράς δυναμικού στην επαφή αυτή) και δουλεύει σε σύνδεση με έναν απαγωγό θερμότητας για την απομάκρυνση της θερμότητας από το σύστημα και της οποίας η λειτουργία αντιστρέφεται με αλλαγή της πολικότητας του θερμοζεύγους (θερμοηλεκτρική διάταξη θέρμανσης).[155,157]



Εικόνα 5.5-3:Αντλία θερμότητας[155]

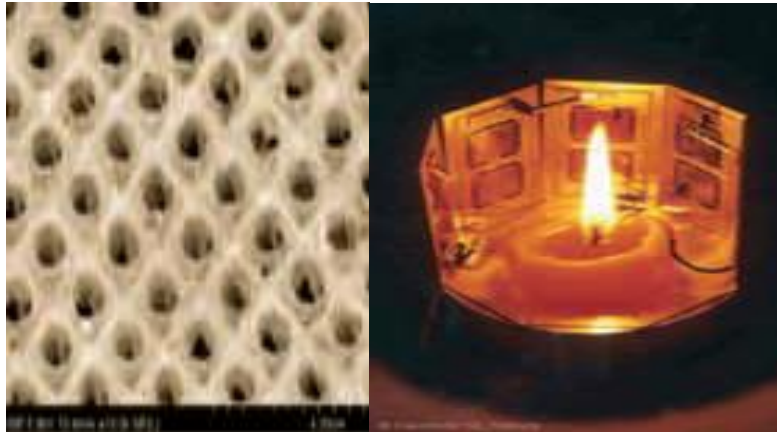
Τα θερμοηλεκτρικά συζυγή ζεύγη στις TEG και TEP θα πρέπει να έχουν παραπλήσιες ηλεκτρικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Αυτό πρακτικά σημαίνει

ότι τα ζεύγη πρέπει να προέρχονται από τον ίδιο ημιαγωγό με διαφορετικές προσμείξεις και να συνδυάζουν μεγάλη ηλεκτρική και μικρή θερμική αγωγιμότητα

Τα κράματα μετάλλων που βρίσκουν εμπορική εφαρμογή σήμερα στις θερμοηλεκτρικές διατάξεις χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας τους: Βισμούθιο Τελλούριο ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) και τα κράματά τους τα οποία βρίσκουν εφαρμογές από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τη θερμοκρασία των  $150^\circ\text{C}$ . Μόλυβδος Τελλούριο ( $\text{PbTe}$ ) και τα κράματά του τα οποία χρησιμοποιούνται μέχρι τους περίπου  $700^\circ\text{C}$  και Σύστημα Πυρίτιο-Γερμάνιο ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ) που χρησιμοποιείται μέχρι και τους  $1000^\circ\text{C}$ . Η έρευνα στον τομέα των θερμοηλεκτρικών υλικών με νανοδομές κβαντικών διαστάσεων (quantum dots, quantum wires, quantum superlattices) αυξάνει την απόδοση μετατροπής ενέργειας και ελαττώνει το κόστος των TE διατάξεων. Η θερμική αγωγιμότητα στις νανοδιαστάσεις διαφέρει από την αντίστοιχη του στερεού λόγω της μειωμένης διάστασης και της ύπαρξης διεπιφανειών. Αυτό που προτάθηκε είναι ότι το φάσμα των φωτονίων βελτιώνεται λόγω της υπέρθεσης στις διεπιφάνειες. Πολλές μελέτες έδειξαν ότι σημαντική ελάττωση στην θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τα στερεά υλικά είναι εφικτή με τις νανοδομές αυτές.

Έχει παρατηρηθεί ότι στη θερμοκρασία δωματίου, που είναι και ο στόχος στην έρευνα των θερμοηλεκτρικών υλικών, ο συντελεστής θερμοηλεκτρικής απόδοσης διπλασιάζεται όταν τα μακροσκοπικά κράματα Bi-Te-Sb, αντικαθίστανται από κβαντικές τελείες ή υπέρλεπτα υμένα των μετάλλων αυτών. [158]

Τα θερμοηλεκτρικά συστήματα δεν είναι η μοναδική λύση για τη μετατροπή της αποβαλλόμενης θερμότητας σε ηλεκτρισμό. Στα θερμοφωτοβολταϊκά συστήματα (TPV) χρησιμοποιείται η υπέρυθη ακτινοβολία των θερμών αντικειμένων. Η προσφορά της νανοτεχνολογίας στον τομέα των φωτοβολταϊκών που αναπτύχθηκε εκτενώς προηγούμενα βρίσκει εφαρμογές και στην απορρόφηση και μετατροπή της υπέρυθρης ακτινοβολίας θερμών πηγών σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω φωτοβολταϊκών κυψελών. Στην εικόνα 5.5-3 φαίνεται ένας πομπός βολφραμίου με νανοδομημένη επιφάνεια για την προσαρμογή του φάσματος υπέρυθρου με αποτέλεσμα το φως του κεριού να αρκεί στο θερμοφωτοβολταϊκό αυτό σύστημα για να τροφοδοτήσει ένα ραδιόφωνο.[15]



*Εικόνα 5.5-4: Θερμοβολταϊκό σύστημα[15]*

## **5.6 Εξοικονόμηση ενέργειας**

### **5.6.1 Μόνωση**

Η αποτελεσματική μόνωση των κτιριακών εγκαταστάσεων είναι ένας τομέας που η νανοτεχνολογία μπορεί να συμβάλει, μέσω νανουλικών όπως τα νανο-πορώδη υλικά, οι νανο-επικαλύψεις και τα χρώματα με ενίσχυση νανοσωματιδίων, στην εξοικονόμηση ενέργειας, και να αυξήσει την άνεση και την ευημερία στο εσωτερικό των κτιρίων. Ο κατασκευαστικός τομέας είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής ενέργειας (40%), και συμμετέχει κατά 36% στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ1. Περίπου το 80% της κατανάλωσης ενέργειας και εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου συνδέεται με τη χρήση της ενέργειας στο εσωτερικό του κτιρίου κατά τη διάρκεια της ζωής του, ενώ μόνο το 20% συνδέεται με την ενέργεια που χρησιμοποιείται για την παραγωγή και τη μεταφορά των υλικών που χρησιμοποιούνται στο κτίριο. Η ανάλυση της κατανάλωσης ενέργειας των κτιρίων δείχνει ότι η χρήση θέρμανσης, αερισμού και κλιματισμού (HVAC) αντιπροσωπεύει περίπου το 36%. Καθώς τα κτίρια κατασκευάζονται με μέση διάρκεια ζωής μεγαλύτερη από 60 χρόνια είναι δύσκολη η εξοικονόμηση ενέργειας στα κτίρια αυτά με την εφαρμογή καλύτερης μόνωσης και προηγμένης τεχνολογίας θερμικής διαχείρισης.

Προς το παρόν τα παραδοσιακά μονωτικά κτιρίων είναι σχετικά λεπτά πάνελ ή αφροί οργανικών και ανόργανων, πορώδη υλικά όπως fiberglass, μεταλλικά πλέγματα, πολυουρεθάνη, και πολυστυρένιο, μεταξύ άλλων. Πιο σύγχρονα μονωτικά υλικά αποτελούν τα πάνελ μόνωσης κενού (VIPs) και τα αεροπηκτώματα, με πολύ υψηλή απόδοση μονωτικού, αλλά με αρκετούς περιορισμούς και υψηλό κόστος.

Για να μονωθεί ένα κτίριο με υψηλά πρότυπα με τα κοινώς χρησιμοποιούμενα υλικά μόνωσης, απαιτούνται στρώματα συγκεκριμένου πάχους αυτών των υλικών. Για παράδειγμα, ένα σπίτι χτισμένο σύμφωνα με το πρότυπο Passivhaus, το οποίο περιλαμβάνει απαίτηση για συνολική ενέργεια κατανάλωση κάτω των 120 kWh/m<sup>2</sup>/έτος, θα απαιτηθεί στρώμα μόνωσης παχύτερο από 30 εκατοστών στους τοίχους και 50 εκατοστά στην οροφή, και triplepane μονωμένα τζάμια και ειδικά πλαίσια παραθύρων 3.

Για νέα κτίρια αυτές οι λύσεις μόνωσης μπορεί να είναι σχετικά εφικτές, αλλά στην περίπτωση των υφιστάμενων οικοδομών (και των ιστορικών κτιρίων), η τροποποίηση της πρόσοψης και η μείωση των εσωτερικών τετραγωνικών μέτρων πιθανόν να μην είναι αποδεκτά ή εφαρμόσιμα.

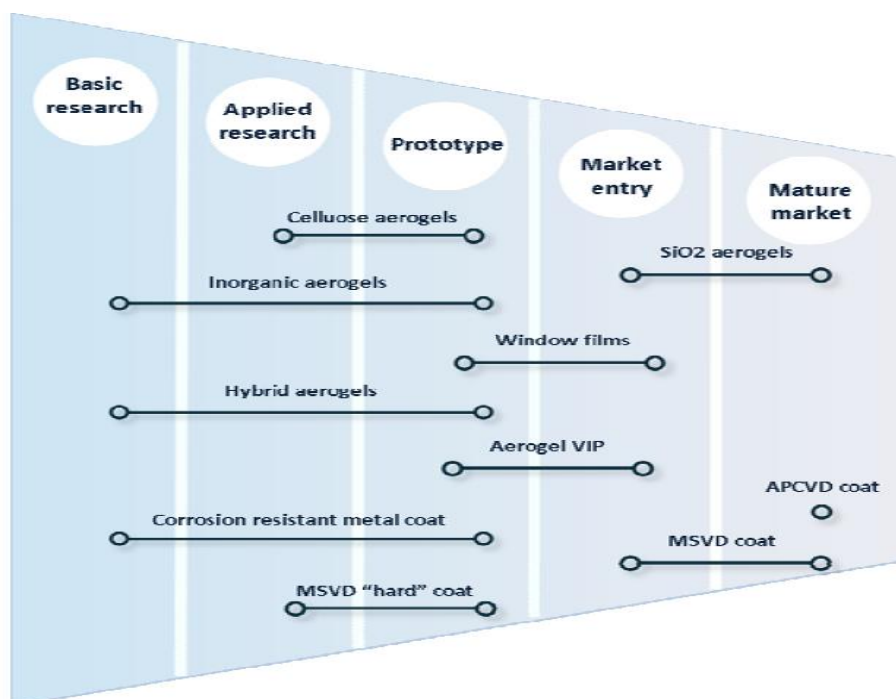
Η νανοτεχνολογία επιτρέπει την ανάπτυξη νέων μονωτικών υλικών με πολύ υψηλή ειδική απόδοση μονωτικού με ισοδύναμα αποτελέσματα με τα παραδοσιακά προϊόντα, αλλά με ουσιαστικά μικρότερο πάχος. Παραδείγματα αυτών των νανοϋλικών περιλαμβάνουν αεροπηκτώματα, νανο-αφρούς και επιστρώσεις παραθύρων με υψηλό όμως κόστος που δυσχεραίνει την εμπορική τους εφαρμογή.

Τα νανοπορώδη υλικά όπως τα αεροπηκτώματα έχουν τη χαμηλότερη γνωστή πυκνότητα από οποιοδήποτε στερεό, και μέγεθος πόρων νανοκλίμακας δηλαδή και τις δύο απαιτήσεις για να λειτουργούν ως εξαιρετικά μονωτικά. Ερευνητές πειραματίζονται με χρήση νέων νανουλικών όπως τα υβριδικά αεροπηκτώματα για να προσφέρουν μονωτικά υλικά κτιρίων σε μαζική παραγωγή χαμηλού κόστους.

Άλλα μονωτικά υλικά νανοτεχνολογίας περιλαμβάνουν επικαλύψεις και χρώματα. Τα υλικά αυτά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη μείωση της μεταφοράς θερμότητας μέσω ακτινοβολίας. Το γυαλί χαμηλής εκπομπής έχει ένα πολύ λεπτό στρώμα, συνήθως από μέταλλο, που αντανακλά την θερμική ακτινοβολία ή μειώνει την εκπομπή της, μειώνοντας την μεταφορά θερμότητας μέσα από το γυαλί το χειμώνα και το καλοκαίρι αντίστοιχα. Υπάρχουν δύο κύριες μέθοδοι για την παραγωγή επιστρωμένου χαμηλής εκπομπής γυαλιού. Η σκληρή επικάλυψη περιλαμβάνει τη χρήση χημικής εναπόθεσης ατμών ατμοσφαιρικής πίεσης (APCVD), και η μαλακή επικάλυψη που περιλαμβάνει την μέθοδο εν κενώ μαγνητικού ψεκασμού (MSVD).

Τα Φιλμ γυαλιού είναι επίσης μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για τη μείωση της θερμικής απώλειας των παραθύρων και πλεονεκτούν σε σχέση με τις επιστρώσεις καθώς αντανακλούν συγκεκριμένα μήκη κύματος του φωτός, χωρίς

να μειώνεται η διαφάνεια του γυαλιού. Αυτά τα φιλμ αποτελούνται από 200 + νανοστρώματα πολυμερούς που λειτουργούν ως φίλτρα για την υπεριώδη (UV) και υπέρυθη (IR) ακτινοβολία. Επιπλέον, δεν περιέχουν μέταλλα που ενδεχομένως να οδηγήσουν σε διάβρωση, εγκαθίστανται σε οποιοδήποτε υπάρχον κτίριο και δεν είναι ενεργοβόρα και με περιβαλλοντική επιβάρυνση η τεχνολογία παραγωγής τους.[159]



Εικόνα 5.6-1: Μονωτικά νανοϋλικά από την έρευνα μέχρι την εμπορική τους διάθεση[159]

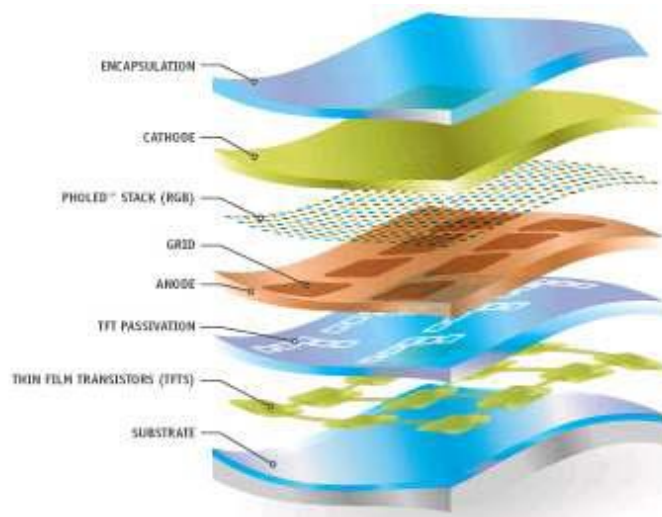
### 5.6.2 Αποδοτικός φωτισμός

Οι λαμπτήρες πυρακτώσεως, μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια κατά 95% σε θερμότητα (για την θέρμανση του πυρακτωμένου νήματος) και μόνο το 5% καταλήγει να μετατραπεί σε φως. Η δυνατότητα των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLED) να επιστρώνονται σε μεγάλες επίπεδες (ακόμα και εύκαμπτες) επιφάνειες τις καθιστά ιδανικές για πηγές στερεού, επίπεδου φωτισμού μεγάλης επιφάνειας.

Στις επόμενες δεκαετίες οι OLEDs θα γίνουν οι φθηνότερες και αποτελεσματικότερες πηγές φωτισμού. Σε κάθε OLED έχουμε απευθείας μετατροπή

της ηλεκτρικής ενέργειας σε φωτεινή κι αυτό σημαίνει ότι για τις επίπεδες πηγές φωτισμού που βασίζονται σε OLEDs τα οφέλη είναι εντυπωσιακά:

- ✓ Μείωση στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για φωτισμό έως και 50%.
- ✓ Περιορισμός της εκπομπής ρύπων CO<sub>2</sub> κατά εκατοντάδες εκατομμύρια τόνους (180 εκατ. τόνους μέχρι το 2020).
- ✓ Δημιουργία μιας νέας βιομηχανίας φωτισμού (50δισ.\$/έτος παγκοσμίως).[157]



*Εικόνα 5.6-2: Αναλυτική τυπική δομή οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLEDs)[157].*

## **5.7 Νανοτεχνολογία προστασία και αποκατάσταση περιβάλλοντος**

Η νανοτεχνολογία με όλες τις δυνατότητες που προσφέρει στον τομέα της ενέργειας και της ορθολογικότερης χρήσης των πρώτων υλών που προαναφέρθηκαν υπόσχεται αειφορία στην ανάπτυξη και λιγότερη ανθρωπογενή περιβαλλοντική επιβάρυνση .

Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι εφαρμογές στα αυτοκίνητα:

- ✓ νανοκαταλύτες προσφέρουν εξοικονόμηση ενέργειας στην καύση των συμβατικών καυσίμων και αποτελεσματικότερο έλεγχο της τελικής σύστασης των καυσαερίων.
- ✓ λυχνίες OLEDs ήδη εφαρμόζονται στον φωτισμό τους
- ✓ νανουλικά ελαφρύτερα και ασφαλέστερα μειώνουν το βάρος και τις τριβές και συνεπώς το κόστος και την κατανάλωση καυσίμου.
- ✓ Μονωτικές βαφές και παράθυρα εξοικονομούν επιπλέον ενέργεια.

- ✓ θερμοηλεκτρικά και θερμοβολταϊκά στοιχεία μπορούν να αξιοποιούν την απορριπτόμενη θερμότητα καύσης και την ηλιακή ακτινοβολία.

Ταυτόχρονα όμως εφαρμόζονται και ερευνώνται και τεχνικές αποκατάστασης υφιστάμενων περιβαλλοντικών προβλημάτων .

### **5.7.1 Καθαρισμός υδάτινων , αέριων ρύπων και εδάφους**

Υπολογίζεται ότι την τελευταία δεκαετία 200.000 τόννοι πετρελαίου έχουν αποβληθεί στην θάλασσα. Ερευνητές του MIT εφαρμόζουν με επιτυχία μέθοδο καθαρισμού της θάλασσας από πετρελαιοκηλίδες και άλλους οργανικούς ρυπαντές με μεμβράνη νανοσυρμάτων που μπορεί να απορροφήσει υδρόφοβες ουσίες σε 20πλασια ποσότητα από το βάρος της και με δυνατότητα επανάχρησης καθώς και ανάκτησης της συλλεγόμενης ουσίας . [160]

Η ίδια μεμβράνη νανοσυρμάτων μπορεί να βρεί εφαρμογή στο φιλτράρισμα και τον καθαρισμό του νερού ενώ η μαζική παραγωγή της θεωρείται εφικτή καθώς τα νανουλικά που απαιτούνται για την παραγωγή της είναι χαμηλού κόστους. Ειδικά προϊόντα όπως η φιάλη Lifesaver χρησιμοποιούν νανοφίλτρα για την αφαίρεση ιών και βακτηρίων σε περιοχές όπου η πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό είναι πρόβλημα.[161]

Σχεδόν ένα δισεκατομμύριο άνθρωποι στον πλανήτη δεν έχουν πρόσβαση σε καθαρό, ασφαλές πόσιμο νερό, οι επιστήμονες αναφέρουν την ανάπτυξη και τις επιτυχείς αρχικές δοκιμές φθηνής νέα τεχνολογίας φιλτραρίσματος που σκοτώνει το 98% παθογόνων βακτηρίων στο νερό σε δευτερόλεπτα χωρίς απόφραξη. Οι περισσότερες μέθοδοι καθαρισμού του νερού από τα βακτήρια γίνεται με παγίδευση τους σε μικροσκοπικούς πόρους του υλικού φιλτραρίσματος. Η πίεση του νερού στα φίλτρα απαιτεί ηλεκτρικές αντλίες και καταναλώνει πολλή ενέργεια. Επιπλέον, τα φίλτρα μπορεί να φράξουν και πρέπει να αλλάζονται περιοδικά. Το νέο υλικό, αντίθετα, έχει σχετικά μεγάλους πόρους, που επιτρέπουν στο νερό να ρέει μέσα εύκολα και να σκοτώνει τα βακτηρίδια αντί να τα παγιδεύει. Οι επιστήμονες γνώριζαν ότι η επαφή με τον άργυρο και ο ηλεκτρισμός μπορεί να καταστρέψει τα βακτήρια, και αποφάσισαν να συνδυάσουν τις δύο προσεγγίσεις. Δοκίμασαν επίστρωση νανοσύρματων αργύρου πάνω σε βαμβάκι και στη συνέχεια πρόσθεσαν μια επίστρωση νανοσωλήνων άνθρακα, οι οποίοι δίνουν στο φίλτρο επιπλέον ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι δοκιμές του υλικού για νερό μολυσμένο με την E. coli έδειξε ότι το φίλτρο με νανοάργυρο / ηλεκτραγώγιμο βαμβάκι σκότωσε πάνω από 98%



των βακτηριδίων. Το φίλτρο δεν φράζει, και το νερό διέρχεται πολύ γρήγορα χωρίς να απαιτείται αντλία. Με την τεχνολογία αυτή θα μπορούσε να μειωθεί σημαντικά το κόστος φιλτραρίσματος τόσο του νερού καθώς και των τροφίμων, του αέρα, του εδάφους και φαρμακευτικών προϊόντων, όπου το κόστος συχνής αντικατάστασης των φίλτρων είναι ένα μεγάλο.[162]

Η νανοσκόνη σιδήρου, ένα από τα πιο διαθέσιμα μέταλλα στη γη, φαίνεται να αποτελεί ένα αποτελεσματικό εργαλείο για τον καθαρισμό του μολυσμένου εδάφους και υπόγειων υδάτων καθώς και υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης, χώρων υγειονομικής ταφής, για τα εγκαταλελειμμένα ορυχεία, και για βιομηχανικούς χώρους σύμφωνα με ερευνητές του Πανεπιστημίου Lehigh [163]

Η απορρυπαντική αυτή δράση του σιδήρου οφείλεται στην ιδιότητα του να οξειδώνεται εύκολα. Αν η οξείδωση γίνεται από μόρια ρυπαντές όπως το τριγλωροαιθέριο, ο τετραχλωράνθρακας, οι διοξίνες, PCBs τότε αυτά διασπώνται σε απλές ενώσεις του άνθρακα που είναι πολύ λιγότερο τοξικές. Επιπλέον η οξείδωση του σιδήρου παρουσία των επικίνδυνων βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, ή ακόμα και το ουράνιο τα δεσμεύει σε αδιάλυτες μορφές που δεν μπορούν πλέον να εισχωρήσουν στην τροφική αλυσίδα. Με τον σίδηρο σε νανοκλίμακα τα αποτελέσματα είναι εντυπωσιακά καθώς είναι ευκολότερη η έγχυση του στα μολυσμένα σημεία υπο μορφή υποδερμικής ένεσης και λόγω της μεγάλης επιφάνειας των νανοκόκκων η δράση του πολλαπλασιάζεται ενώ δεν κινδυνεύει να παγιδευτεί στα σωματίδια του εδάφους. Η μέθοδος αυτή προκαλεί το ενδιαφέρον και άλλων εταιριών όπως οι φαρμακευτικές εταιρείες, οι οποίες ενδιαφέρονται για τον καθαρισμό των χώρων τους.

### **5.7.2 Αφαλάτωση**

Το κόστος του αφαλατωμένου νερού έχει αυξηθεί σημαντικά διεθνώς, παρά τη συνεχή βελτίωση της αποτελεσματικότητας στη διαδικασία της αφαλάτωσης μέσω αντίστροφης ώσμωσης καθώς οι νέες μονάδες αφαλάτωσης πρέπει να αποκαθιστούν την περιβαλλοντική επιβάρυνση του θαλάσσιου οικοσυστήματος από την απόρριψη του υφάλμυρου νερού. Με δεδομένο όμως ότι ζήτηση για νέες μονάδες αφαλάτωσης αυξάνεται παγκοσμίως ερευνώνται λύσεις χαμηλού κόστους με τις μικρότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Νέες νανομηχανικές βιομηχανικές μεμβράνες δοκιμάζονται για την μείωση του ενεργειακού και περιβαλλοντικού κόστους της αφαλάτωσης.[161,164]

## **Κεφάλαιο 6 : Συμπεράσματα και κίνδυνοι**

### **6.1 Κίνδυνοι**

Η επιστημονική ερευνητική πρόοδος παρέχει πλέον τα μέσα στη Νανοτεχνολογία να εξελιχθεί και στους ερευνητές να επεκτείνουν την εμπειρογνωμοσύνη τους σε νέους τομείς εφαρμογών. Εξελίσσονται νέες υβριδικές τεχνολογίες που συνδυάζουν νανοτεχνολογίες, επιστήμες υλικών, μηχανική, τεχνολογίες των πληροφοριών, βιοτεχνολογία και περιβαλλοντικές επιστήμες. Όμως, η ενσωμάτωση τέτοιων τεχνολογιών στην καθημερινότητα του ανθρώπου μπορεί χωρίς έλεγχο ή περιορισμό στο βαθμό αυτής της εξάπλωσης, να αποβεί επικίνδυνη για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Μία σειρά από προβλήματα ηθικής, ενδεχόμενοι κίνδυνοι για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, καθώς και διάφορες κοινωνικοοικονομικές αναταραχές σχετίζονται με την ραγδαία ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας.

#### **6.1.1 Κίνδυνοι για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον**

Τα διάφορα νανοσωματίδια (σωματίδια άνθρακα, χρυσού, οξειδία άλλων μετάλλων κλπ) μπορούν να εισέλθουν εντός του οργανισμού μέσω της αναπνοής, επαφής με το δέρμα ή και πέψης, και μάλιστα όσο μικρότερο το μέγεθος του νανοσωματιδίου, τόσο πιο ανεμπόδιστη είναι η είσοδός του στον οργανισμό, και τόσο μεγαλύτερη η τοξικότητα που μπορεί να παρουσιάσει. Κατόπιν της εισόδου, τα νανοσωματίδια μπορούν να εισέλθουν στον εγκέφαλο και στο κυκλοφορικό σύστημα, και στη συνέχεια μπορούν να συγκεντρωθούν μέσα σε ζωτικά όργανα, αλληλεπιδρώντας με τα κύτταρα του οργανισμού. Κάποια νανοσωματίδια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το DNA των κυττάρων, προκαλώντας οξειδώσεις και επεμβαίνοντας στην φυσιολογική κυτταρική λειτουργία. Πιθανές επιπλοκές της υγείας περιλαμβάνουν άσθμα, βρογχίτιδα, καρκίνο στο ήπαρ, στο παχύ έντερο και στους πνεύμονες κλπ. Αν και οι επιπτώσεις από την συγκέντρωση σωματιδίων στα όργανα παρουσιάζονται αντιφατικές από τις διάφορες ερευνητικές ομάδες, είναι κοινή η άποψη πως η συγκέντρωσή τους στον πνεύμονα μέσω της αναπνοής μπορεί να αποβεί πολύ επικίνδυνη. Προφανώς αυτός ο βαθμός επικινδυνότητας είναι μεγαλύτερος για τους ανθρώπους που ασχολούνται με την κατασκευή, μεταφορά, χειρισμό και χρήση νανοσωματιδίων, αν και μεγαλύτερη εξάπλωση τους μπορεί να

επιτευχθεί και λόγω ρήξης άχρηστων ουσιών και ανακύκλωσης. Επίσης, άνθρωποι με κάποιο προϋπάρχον αναπνευστικό ή καρδιακό πρόβλημα υγείας, ανήκουν και αυτοί σε ομάδα υψηλού κινδύνου. Οι επιπτώσεις αυτές μπορούν να μετριαστούν με κατάλληλη τροποποίηση των επικαλύψεων των νανοϋλικών ώστε να αλληλεπιδρούν λιγότερο με τα κύτταρα και τον οργανισμό ή ώστε να αποβάλλονται σε σύντομο χρονικό διάστημα από αυτόν. [165,166]

Όσον αφορά τις επιπτώσεις της συσσώρευσης νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, νανοϋλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αποτελέσουν απειλή για το οικοσύστημα. Ο κυριότερος τρόπος για να οδηγηθούν στο ελεύθερο περιβάλλον τα νανοσωματίδια είναι μέσω των αποχετευτικών συστημάτων λόγω οικιακών συσκευών ή προϊόντων που πλέον αποτελούν κάποια εφαρμογή της Νανοτεχνολογίας. Ασήμι σε διαστάσεις nm περιέχεται σε πλυντήρια, σκεύη της κουζίνας, συσκευασίες τροφίμων και λόγω φυσιολογικής φθοράς του εκάστοτε προϊόντος ή απόρριψης του, το ασήμι αυτό απελευθερώνεται στο περιβάλλον, και κατόπιν αλληλεπιδρά με διάφορους φυτικούς και ζωικούς μικροοργανισμούς, τaráσσοντας σημαντικά οικοσυστήματα και οικολογικές τροφικές αλυσίδες. Φυσικά, όπως υπάρχει ενδεχόμενο σημαντικής επιβάρυνσης της υγείας του ανθρώπου, αντιστοίχως επιβαρύνεται και το ζωικό βασίλειο. Διάφοροι διεθνείς οργανισμοί και επιτροπές καταβάλουν προσπάθεια ελέγχου της χρήσης νανοσωματιδίων όταν υπάρχει κίνδυνος για αρνητικές επιπτώσεις, όμως ο παράγοντας του κέρδους αποτελεί κίνητρο για νομικές ασάφειες που αφήνουν μεγάλη ελευθερία στις διάφορες κατασκευαστικές εταιρίες. Για παράδειγμα, η ειδική οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η γνωστή REACH που είναι υπεύθυνη για έρευνα και καταγραφή των χημικών ουσιών που παράγονται ή εισάγονται στις χώρες της Ευρώπης, έχει και αυτή νομικά κενά σε σχέση με την Νανοτεχνολογία, καθώς διευκρινίζει την υποχρέωση καταγραφής των τεχνητών ουσιών που παράγονται ή εισάγονται στην Ε.Ε. μόνον εφόσον αυτές ξεπερνούν ετησίως ένα τόνο βάρος. Έτσι διαφεύγουν από τον έλεγχο όλα τα νανοσωματίδια που παράγονται σε ποσότητες μερικών γραμμαρίων το πολύ. [167,168]

### **6.1.2 Ζητήματα ηθικής και κοινωνικοοικονομικές αναταράξεις**

Η προβλεπόμενη ανάπτυξη και ευρεία χρήση των νανοτεχνολογιών και των εφαρμογών τους αναμένεται να οδηγήσουν μελλοντικά στην εμφάνιση μιας σειράς κοινωνικών, ηθικών και δεοντολογικών ζητημάτων, που μέχρι στιγμής δεν έχουν

ληφθεί σοβαρά υπόψη. Η τόσο απότομη αυτή ανάπτυξη, δεν έχει δώσει περιθώριο στα τρέχοντα νομοθετικά συστήματα να εκσυγχρονιστούν αναλόγως στο βαθμό που να υπάρχει ουσιώδης έλεγχος και αποφυγή πιθανής κατάχρησης αυτών των νέων τεχνολογιών. Κατάλληλα νομοθετικά πλαίσια πρέπει να θέσουν τα ηθικά και νομικά όρια, καθώς και να διασφαλίσουν ότι οι αναπτυσσόμενες χώρες δε θα αποτελέσουν χώρο για τη ρίψη των ναυοαπορριμάτων ή χώρο συμφέρουσας αγοράς χωρίς νομικούς περιορισμούς. [168] Βέβαια, εμπόδιο στην ανάπτυξη των νομοθετικών συστημάτων αποτελεί και η έλλειψη σωστής πληροφόρησης σχετικά με τις ιδιότητες και τυχόν τοξικότητα των ναυοσωματιδίων. Ως αποτέλεσμα, χωρίς κατάλληλη περιοριστική νομοθεσία, δημιουργείται το ηθικό πρόβλημα όπου τα κράτη αδυνατούν να ελέγξουν τη ραγδαία είσοδο των ναυοπροϊόντων και των ναυοϋλικών πριν να γίνει εξακριβωθεί το αν είναι ακίνδυνα ή όχι. Κατά καιρούς γίνονται συστάσεις απαγόρευσης (Βασιλική Κοινότητα, 2004) της σκόπιμης απελευθέρωσης ναυοσωματιδίων για βιοθεραπεία, μέχρις να ολοκληρωθεί η διαδικασία μελέτης των ενδεχόμενων οικολογικών επιπτώσεων, όμως αυτό συμβαίνει συνεχώς. Επιπλέον, καμιά χώρα προς το παρόν δεν έχει υιοθετήσει κάποιο σύστημα κανονισμών ασφαλείας για την προστασία των ανθρώπων από τους κινδύνους που σχετίζονται με την τοξικότητα των ναυοϋλικών. Όσον αφορά τη χρηματοδότηση της έρευνας, ενώ τεράστια χρηματικά ποσά επενδύονται στην έρευνα και την ανάπτυξη των ναυοτεχνολογιών, τα ποσά που διατίθενται για τη μελέτη των επιπτώσεων στο περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων είναι πολύ περιορισμένα. Συνεπώς, εξαιτίας της ανισοκατανομής αυτής, η πλειοψηφία των εμπορικών προϊόντων δεν εξυπηρετεί καμία επιτακτική ανάγκη των ανθρώπων ή του περιβάλλοντος, υποδεικνύοντας έτσι πως η πρόοδος στον τομέα της ναυοτεχνολογίας δεν καθοδηγείται πάντα από ανάγκες και προτεραιότητες σχετικές με την βελτίωση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου και της αειφόρου ανάπτυξης του περιβάλλοντος αλλά από τον παράγοντα του κέρδους. [169] Παρόλο που τα πιθανά οφέλη από την χρήση των ναυοτεχνολογιών είναι πολλά υποσχόμενα, η τεχνολογία προς το παρόν λόγω του υψηλού κόστους, ελέγχεται κυρίως από τις ανεπτυγμένες χώρες και τις πολυεθνικές εταιρείες. Ως αποτέλεσμα, λόγω του υψηλού αυτού κόστους είναι προφανές πως εφαρμογές που αφορούν για παράδειγμα, την ανθρώπινη υγεία, δε θα είναι προσιτές για το ευρύ κοινό, εδραιώνοντας περισσότερο το διαχωρισμό ανάμεσα στους κατοίκους αναπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών. [170,171]

Έμφαση πρέπει να δοθεί στις πιθανές κοινωνικοοικονομικές αναταράξεις που θα προκληθούν από τη μαζική απώλεια θέσεων εργασίας που θα ακολουθήσει την εξάπλωση των βιομηχανιών της Νανοτεχνολογίας. Η Νανοτεχνολογία θα έχει σαν αποτέλεσμα μια διαταραχή των αγορών καθημερινών αγαθών και όλων των εφοδιαστικών αλυσίδων, ελαχιστοποιώντας τις θέσεις εργασίας σε σχεδόν κάθε επιχείρηση. Για παράδειγμα, χώρες των οποίων η οικονομία βασίζεται στο εμπόριο πρώτων υλών όπως βαμβάκι ή χαλκό, θα πληγούν λόγω της αντικατάστασης των υλικών αυτών από νανοϋλικά. Τέλος, μπορεί να επισημανθεί και η ανησυχία ότι μελλοντικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν αρνητικά διάφορες νανοτεχνολογικές εφαρμογές για στρατιωτικούς σκοπούς ή για κακόβουλη υποκλοπή προσωπικών πληροφοριών. Για παράδειγμα, η ανάπτυξη ευφών και μικροσκοπικών όπλων ρομπότ, πυρομαχικά που εντοπίζουν αυτόματα το στόχο τους, συστήματα παρακολούθησης που λόγω μεγέθους θα είναι αδύνατον να γίνουν αντιληπτά. εμπεριέχουν σοβαρούς κινδύνους για την υγεία των ανθρώπων και την ασφάλεια των προσωπικών τους δεδομένων, καθώς και για το περιβάλλον. [172]

## **6.2 Συμπεράσματα**

Η Νανοτεχνολογία, η επιστήμη δηλαδή που μελετά και αναπτύσσει διατάξεις μεγεθών νανοκλίμακας, αποτελεί ένα τεράστιο πεδίο επιστημονικού ενδιαφέροντος. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία, παρουσιάστηκε συνοπτικά η πορεία εξέλιξης των εφαρμογών της νανοτεχνολογίας. Με πηγή ιδεών τις πολύπλοκες νανοδομές της φύσης, (μιτοχόνδρια, ανόργανες δομές, κύτταρα κτλ) και με τη βοήθεια πολύπλοκων απεικονιστικών διατάξεων, όπως τα μικροσκόπια σάρωσης ή μετάδοσης ηλεκτρονίων, η Νανοτεχνολογία έχει φτάσει σε υψηλό βαθμό ανάπτυξης, με τη μελλοντική της πορεία να αγγίζει τα όρια της επιστημονικής φαντασίας. Οι κύριες μέθοδοι κατασκευής νανοϋλικών, όπως αναφέρθηκε, μπορούν να συνοψιστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τη Bottom-Up και την Top-Down τεχνική, ενώ τα νανοϋλικά που παράγονται σύμφωνα με τις κυριότερες εμπορικές κατηγοριοποιήσεις τους, μπορούν να ταξινομηθούν σε υλικά με βάση τον άνθρακα, σε δενδριμερή και σε σύνθετα υλικά. Με τα διάφορα νανοϋλικά ως αφετηρία, οι εφαρμογές της Νανοτεχνολογίας εκτείνονται σε ένα τεράστιο φάσμα. Η βάση όμως όλων αυτών των εφαρμογών αποτελούν οι εξελίξεις στον τομέα της Νανοηλεκτρονικής, με αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τις κβαντικές τελείες ή τρανζίστορ νέας γενιάς. Οι

κβαντικές τελείες βρίσκουν εφαρμογή στις οπτοηλεκτρονικές συσκευές, στη κβαντική πληροφορική, στην αποθήκευση πληροφοριών (μνήμες RAM) και σε δομικά στοιχεία ημιαγωγών, τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή λέιζερ και φωτοανιχνευτών. Τα τρανζίστορ νέας γενιάς χρησιμοποιούνται ως δομικά στοιχεία των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων καθώς είναι πολύ μικρά σε μέγεθος και μπορούν να ανιχνεύουν την κίνηση του κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά. Την πρόοδο στον τομέα της Νανοηλεκτρονικής ακολούθησαν οι εξελίξεις και στον τομέα της Νανοιατρικής, με διαγνωστικές και θεραπευτικές εφαρμογές. Διατάξεις που ανιχνεύουν έγκαιρα την εμφάνιση κάποιου καρκινικού δείκτη στον οργανισμό, μεταφορείς για στοχευμένη και ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων, αποκατάσταση κατεστραμμένων ιστών και νανοχειρουργική πρώιμου σταδίου, είναι ορισμένες μόνο από τις εφαρμογές της Νανοτεχνολογίας στην Υγεία. Εκτός από τα οφέλη για τον άνθρωπο, άμεσα μπορεί να επωφεληθεί και το περιβάλλον από την ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας. Οι ενεργειακές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας αφορούν κυρίως τρεις τομείς, την παραγωγή, την αποθήκευση και την εξοικονόμηση ενέργειας. Στον τομέα παραγωγής ενέργειας, η νανοτεχνολογία βρίσκει εφαρμογή στα φωτοβολταϊκά συστήματα, στις κυψέλες καυσίμων και στα θερμοηλεκτρικά συστήματα. Στον τομέα της αποθήκευσης, εφαρμόζεται στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στις κυψέλες υδρογόνου και στους υπερπυκνωτές. Τέλος, στον τομέα της εξοικονόμησης ενέργειας η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για την αποτελεσματικότερη μόνωση και τον αποδοτικότερο φωτισμό. Σύμφωνα όμως με ορισμένους επιστήμονες, η τρομακτική ταχύτητα της εξέλιξης και η προσπάθεια να ερευνηθούν και να αξιοποιηθούν στο έπακρο τις δυνατότητες της νανοτεχνολογίας, ξεπερνούν την υποχρέωση να ερευνηθούν οι επιπλοκές και οι συνέπειές της. Υπάρχει σοβαρός κίνδυνος να παρατηρηθεί εκτροχιασμός της νανοτεχνολογίας, αν δεν υπάρξει σοβαρή μελέτη και έρευνα για τους ηθικούς, περιβαλλοντικούς, οικονομικούς, κοινωνικούς και όποιους άλλους κινδύνους πιθανώς προκύψουν. Η μελέτη αυτή θα πρέπει φυσικά να συμβαδίζει με την ταχύτητα με την οποία τρέχει η επιστημονική πρόοδος. Αρχικά, πρέπει να υπάρξει πλήρης και αναλυτική ενημέρωση του κόσμου και των αρμόδιων νομοθετικών οργάνων που θα θέσουν τα απαραίτητα όρια και τους περιορισμούς στην ανεξέλεγκτη ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας. Επίσης, πρέπει να διασφαλιστεί ότι η νανοτεχνολογία θα γίνει σταδιακά προσιτή και στις λιγότερο προηγμένες χώρες του πλανήτη. Δεν είναι το επιθυμητό να διακοπεί η δυναμική και η πρόοδος της επιστήμης, απλώς να τοποθετηθεί παράλληλα με την επιστήμη και η ηθική διάσταση

που πρέπει να διέπει κάθε επιστημονική εξέλιξη. Για να διασφαλιστεί λοιπόν ότι η τεχνολογία αυτή κινείται προς τη σωστή κατεύθυνση, θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη όλες οι ηθικές και κοινωνικές διαστάσεις που αφορούν τεκμηριωμένες προβλέψεις για το άμεσο και μακροπρόθεσμο μέλλον.

## Βιβλιογραφία

- [1] *Nanotechnology, nanomedicine and nanosurgery*. International Journal of Surgery (2005).
- [2] T. Braun, A. Schubert, S. Zsindely, *Nanoscience and nanotechnology on the balance*, Scientometrics Vol. 38, No. 2 (1997): 321-325.
- [3] Filiponi L, Sutherland D., *Nanotechnology: A brief introduction*, Interdisciplinary Nanoscience Center, University of Aarhus, Denmark, 2007.
- [4] <http://ouhos.org/2011/02/01/kepler-and-the-snowflake>
- [5] <http://www.mediabum.com/pictures/Amazing-Snowflake-Pictures.html>
- [6] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, nature materials, Vol 6 March 2007.
- [7] <http://cnx.org/content/m29187/latest/>
- [8] Astrid Sigel, Helmut Sigel and Roland K.O. Sigel, ed (2008). *Biom mineralization: From Nature to Application. Metal Ions in Life Sciences*.
- [9] Weiner, Stephen; Lowenstam, Heinz A. (1989). *On biomineralization*. Oxford [Oxfordshire]: Oxford University Press.
- [10] Jean-Pierre Cuif, Yannicke Dauphin, James E. Sorauf (2011). *Biom minerals and fossils through time*. Cambridge.
- [11] Boskey, A. L. (1998). *Biom mineralization: conflicts, challenges, and opportunities*. Journal of cellular biochemistry. Supplement 30-31: 83–91.
- [12] Sarikaya, M. (1999). *Biomimetics: Materials fabrication through biology*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 96 (25): 14183–14185.
- [13] Thomas, George Brinton; Komarneni, Sridhar; Parker, John (1993). Nanophase and Nanocomposite Materials: Symposium Held December 1–3, 1992, Boston, Massachusetts, U.S.A. (Materials Research Society Symposium Proceedings). Pittsburgh, Pa: Materials Research Society.
- <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?tool=pmcentrez&artid=33939>
- [14] Elliott, Wilson, Dowker, *Apatite structures*, JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2002, Advances in X-ray Analysis, Volume 45
- [15] [ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano\\_brochure\\_el.pdf](ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano_brochure_el.pdf)
- [16] <http://sgugenetics.pbworks.com/w/page/24738810/Ribosome%20Structure>



- [17] <http://hyle.org/journal/issues/11-1/schiemann.htm>
- [18] P. Boisseau, P. Houdy, M. Lahmani, *Nanoscience: Nanobiotechnology and Nanobiology*, Springer (2007) France
- [19] Amy Couch Schultz. *Nanotechnology: Industrial Revolution or Emerging Hazard?*. *Environmental Claims Journal*, 19(3):199–205  
doi: 10.1080/10406020701557958
- [20] [http://www.mio-ecsde.org/\\_uploaded\\_files/nanovirtualium/html/el/basics.html](http://www.mio-ecsde.org/_uploaded_files/nanovirtualium/html/el/basics.html)
- [21] <http://www.nano.gov/timeline>
- [22] [http://www.nano.gr/nanotechnology\\_history.asp](http://www.nano.gr/nanotechnology_history.asp)
- [23] <http://www.chemist.gr/2009/09/1943/#ixzz1ePmNIZCQ>
- [24] Το φαινόμενο σήραγγας (Εκπαιδευτική Εγκυκλοπαίδεια, Στ. Τραχανάς)
- [25] <http://www.nano.gr/>
- [26] <http://www.physics4u.gr/faq/stm.html>
- [27] <http://www.econano.org/>
- [28] Chen J, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press 2008
- [29] Yao N, Wang Z, *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, 2005
- [30] Wilson R, Bullen H, *Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM), Basic Theory, Atomic Force Microscopy (AFM)*, Department of Chemistry, Northern Kentucky University
- [31] Méndez-Vilas A, Diaz J, *Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes: Challenges and Opportunities, Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Formatex 2007
- [32] Cockayne, *We can see atoms*, IOPscience issue March 2005.
- [33] Block S. M. , *Making light work with optical tweezers*, 1994 *Nature* 360(6403):493-5.
- [34] Visscher K., Gross S. P., Block S. M. , *Construction of multiple-beam optical traps with nanometer-resolution position sensing.*, 1994 *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 2(4):1066-1076.
- [35] <http://www.stanford.edu>

- [36] <http://xfel.desy.de/>
- [37] <http://irfu.cea.fr>
- [38] Miller JC, Serrato RM, Represas-Cardenas JM, Kundahl GA, Graffagnini M. The Handbook of Nanotechnology. Business, Policy and Property Law. John Wiley & Sons, 2004.
- [39] [http://www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/synthesis\\_and\\_processing\\_of\\_nano.htm](http://www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/synthesis_and_processing_of_nano.htm)
- [40] Δ. Γουδέλα, *Μικρο-Ηλεκτρο-Μηχανικά Συστήματα*, Ιούνιος 2009.
- [41] Das S, Gates AJ, Abdu HA, Rose GS, Picconatto CA, Ellenbogen JC. (2007). "Designs for Ultra-Tiny, Special-Purpose Nanoelectronic Circuits". *IEEE Transactions on Circuits and Systems I* **54** (11): 2528–2540. doi:10.1109/TCSI.2007.907864
- [42] N. Roveri, M. Iafisco, *The Biomimetic Approach to Design Apatites for Nanobiotechnological Applications*, Università di Bologna, Italy.
- [43] Holister, Harper, Roman Vas, *Bottom-Up Production Techniques*, Technology White Papers nr.15, October 2003
- [44] Koch, *Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods*, Rev.Adv.Mater.Sci. 5 (2003) 91-99
- [45] Παλούρα Ε, *Τεχνολογία Πλάσματος*, Φεβρουάριος 2011
- [46] *Top-down and Bottom-up Processes*, <http://courses.ee.psu.edu>
- [47] *Nanomanufacturing and the industrial application of nanotechnologies*, Nanoscience and nanotechnologies July 2004, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering. <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>
- [48] [http://mycourses.ntua.gr/course\\_description/index.php?cidReq=CHEM1005](http://mycourses.ntua.gr/course_description/index.php?cidReq=CHEM1005)
- [49] Τρακάκης Γ, *Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών*, Πάτρα 2010
- [50] European Commission Environment  
<http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/>
- [51] <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=MEMO/11/704&format=HTML&aged=0&language=EN&guiLanguage=en>
- [52] Suneel S, *Nanotechnology, Industrial Production Engineering*  
<http://www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/>
- [53] Palisaitis J, Vasiliauskas R, *Epitaxial growth of thin film*, Physics of Advanced Materials Winter School 2008

- [54] Αναγνωστοπούλου Ε, *Τοξικότητα και Βιοσυμβατότητα Μαγνητικών Υλικών*, Θεσσαλονίκη 2010
- [55] Dawson T, *Nanomaterials for textile processing and photonic applications, Coloration Technology*, Volume 124, Issue 5, pages 261–272, October 2008
- [56] Kang S, Mauter M, Elimelech M, *Microbial Cytotoxicity of Carbon-Based Nanomaterials: Implications for River Water and Wastewater Effluent*, Environ. Sci. Technol., 2009, 43 (7), pp 2648–2653 DOI: 10.1021/es8031506
- [57] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1872>
- [58] Μπαμπαβέα Ε, Μπιμπλή Α, Κακουλίδου Α, *Νανοϋλικά: Φουλερένια και Νανοσωλήνες Άνθρακα. Δομή, Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες-Βιολογικές και Θεραπευτικές Εφαρμογές*, Άρθρο Επισκόπησης, Φαρμακευτική 21, Ι, 10-21, 2008
- [59] Penicaud A, Mordenti L, *Carbon nanotube fibers*, Science issue of 17th November 2000
- [60] Τζιτζιός Β, *Χημική Σύνθεση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων*, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος
- [61] Asmatulu R, Asmatulu E, Yourdkhani A, *Importance of Nanosafety in Engineering Education*, Wichita State University
- [62] Hautajarvi J, *Nanotechnology - Turning Nanoscience into Business*, OMG Kokkola Chemicals Oy
- [63] Sass J, *Nanotechnology's Invisible Threat*, NRDC Issue Paper, May 2007
- [64] Dreizin E, *Metal-based reactive nanomaterials*, Progress in Energy and Combustion Science (2009) Volume: 35, Issue: 2, Publisher: Elsevier Ltd
- [65] *Microengineering of Metals and Ceramics: Part I: Design, Tooling, and Injection Molding*, 3-527-31208-0 Wiley
- [66] Paleos M, Tsiourvas D, Sideratou L, Tziveleka A, *Drug delivery using multifunctional dendrimers and hyperbranched polymers*, Expert Opin. Drug Deliv., 7, 1387-1398 (2010)
- [67] [http://www.gla.ac.uk/services/rande/pub/defence/newsevents/composite\\_materials\\_presentations/glasgowcomp071.pdf](http://www.gla.ac.uk/services/rande/pub/defence/newsevents/composite_materials_presentations/glasgowcomp071.pdf) Pethrick R, *Nanomaterials for Composites*, University of Strathclyde, Scotland
- [68] *Developments and Applications of Advanced Engineering Ceramics and Composites: Ceramic Transactions*, Volume 192 0-470-08290-9 Wiley
- [69] Ajayan, Tour, *Nanomaterials in Energy*, RICE 2007
- [70] Παπασσάβα Π, *Σύγχρονες ηλεκτρονικές διατάξεις με οργανικά ημιαγώγιμα υλικά*, Ηράκλειο 2010

- [72] M. Kastner, *Physics Today* **46**, 24 (1993).
- [73] <http://wolfweb.unr.edu/homepage/bruch/Phys461/6.pdf>
- [74] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen, *Overview of Nanoelectronic Devices*, PROCEEDINGS OF THE IEEE, VOL. 85, NO. 4, APRIL 1997.
- [75] A. Rasmi, U. Hashim, *Single-Electron Transistor (SET): Literature review*, 2005
- [76] M. A. Ratner, M. A. Reed, *Molecular Electronics*, Encyclopedia of Physical Science and Technology, 2003, pp. 123-139
- [77] J. R. Heath, M. A. Ratner, *Molecular Electronics*, 2003 American Institute of Physics.
- [78] Bombis, Ample, Lafferentz, Yu, Hecht, Joachim, Grill, *Single Molecular Wires Connecting Metallic and Insulating Surface Areas*, Communications DOI: 10.1002/anie.200904645, 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [79] J.M. Tarascon, G.W. Hull and F.J. Di Salvo (1984). *Mater. Res. Bull.* **19**: 915
- [80] D. Vrbancic *et al.* (2004). *Air-stable monodispersed Mo<sub>6</sub>S<sub>3</sub>I<sub>6</sub> nanowires. Nanotechnology* **15**: 635–638.  
doi:10.1088/0957-4484/15/5/039
- [81] D. Mihailovic. *Inorganic molecular wires: Physical and functional properties of transition metal chalcogenide polymers. Progress in Materials Science* **54**: 309–350 (2009)
- [82] F. Albert Cotton, Carlos A. Murillo and Richard A. Walton (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms* (3 ed.). Springer. pp. 669–706.  
ISBN 0387258299
- [83] L. A. Bumm, *Are Single Molecular Wires Conducting?*, *Science*, Vol. 271, pp. 1705-1707, 22 March 1996.
- [84] J. R. Heath, P. J. Kuekes, G. Snider, R. S. Williams, *Science* 280, 1716 (1998)
- [85] C. P. Collier *et al.*, *Science* 289, 1172 (2000); Y. Luo *et al.*, *ChemPhysChem* 3, 519 (2002)
- [86] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* 294, 1317 (2001); Y. Huang, *Science* 294, 1313 (2001); P. Avouris *et al.*, *Physica B* 323, 6 (2002); Y. Chen *et al.*, *Nanotechnology* 14, 462 (2003)
- [87] A. DeHon, in *Proc. First Workshop on Non-Silicon Computation* [http://www.cs.caltech.edu/research/ic/pdf/molecular\\_nsc2002.pdf](http://www.cs.caltech.edu/research/ic/pdf/molecular_nsc2002.pdf)

- [88] K. J. Morrow, R. Bawa, C. Wei, et al., *Recent Advance in Basic and Clinical Nanomedicine*, Med. Clin. N. Am. 9, 805 (2007).
- [89] Κ. Κυπαρισσίδης, Ο. Καμμώνα, Σ. Χαϊτίδου, *Εφαρμογές νανοτεχνολογίας στην Ιατρική*.
- [90] D. Nedra Karunaratne, *Nanotechnology in medicine*, J. Natn.Sci.Foundation Sri Lanka 200735(3): 149-152.
- [91] Rawat M., Singh D., Saraf S., S. Swarnlaata., *Nanocarriers: promising vehicle for bioactive drugs*. Biological and Pharmaceutical Bulletin 29: 1790-1798. (2006)
- [92] Koo O.M., Rubinstein I., Onyuksel H. *Role of nanotechnology in targeted drug delivery and imaging: a concise review*. Nanomedicine 1: 193-212. (2005).
- [93] F. Alexis, E. Pridgen, L. K. Molnar, O. C. Farokhzad, *Factors Affecting the Clearance and Biodistribution of Polymeric Nanoparticles*, Mol. Pharmaceutics 5, 505 (2008).
- [94] D. Peer, J. M. Karp, S. Hong, et al., *Nanocarriers As an Emerging Platform for Cancer Therapy*, Nat. Nanotechnol. 2, 751 (2007).
- [95] W\_T. Liu, *Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications*, J. Biosci. Bioengineering 102, 1 (2006).
- [96] C. T. Neumaier, G. Baio, S. Ferrini, *MR and Iron Magnetic Nanoparticles: Imaging Opportunities in Preclinical and Translational Research*, Tumori 94, 226 (2008).
- [97] V. A. Oleinikov, A. V. Sukhanova, I. R. Nabiev, *Fluorescent Semiconductor Nanocrystals in Biology and Medicine*, Ross. Nanotekhnol. 2, 162 (2007).
- [98] R Bakry, R. M. Vallant, M. Najam\_UI\_Hag, et al., *Medicinal Application of Fullerenes*, Int. J. Nanomed. 2, 639 (2007).
- [99] M. Kralj and K. Pavelic, *Medicine on a Small Scale*, EMBO Rep. 4, 1008 (2003).
- [100] I. Singh, A. K. Rehni, and R. Karla, *Dendrimers and Their Pharmaceutical Applications*, Pharmazie 63, 491 (2008).
- [101] D. Satton, N. Nasongkla, E. Blanco, and J. Gao, *Functionalized Micellar Systems for Cancer Targeted Drug Delivery*, Pharmaceutical Res. 24, 1029 (2007).
- [102] M. L. Immordino, F. Dosio, and L. Cattell, *Stealth Liposomes: Review of the Basic Science, Rationale, and Clinical Applications, Existing and Potential*, Int. J. Nanomed. 1, 297 (2006).
- [103] A. K. Goyal, K. Khatri, N. Mishra, et al., *Aquasomes A Nanoparticulate Approach for the Delivery of Antigen*, Drug Dev. Ind. Pharm. 10, 1 (2008).

- [104] M. A. Pal'tsev, V. I. Kiselev, P. G. Sveshnikov, *Nanotechnology in Medicine*, Vestnik Rossiiskoi Akademii Nauk, 2009, Vol. 79, No. 7, pp. 627–636.
- [105] A. H. de Vries, B. E. Krenn, R. van Driel, J. S. Kanger, *Micro Magnetic Tweezers for Nanomanipulation Inside Live Cells*, Biophys. J. **88**, 2137 (2005).
- [106] G. D. M. Jeffries, J. S. Edgar, Y. Zhao, et al., *Using Polarization Shaped Optical Vortex Traps for Single Cell Nanosurgery*, Nano Lett. **7**, 415 (2007).
- [107] M. Ebbesev, T. G. Jensen, *Nanomedicine: Techniques, Potentials, and Ethical Implications*, J. Biomed. Biotechnol. **5**, 1 (2006).
- [108] I. Obataya, C. Nakamura, S. Han, and J. Miyake, *Nanoscale Operation of a Living Cell Using an Atomic Force Microscope with a Nanoneedle*, Nano Lett. **5**, 27 (2005).
- [109] S. W. Han, C. Nakamura, N. Kotobuki, et al., *High Efficiency DNA Injection Into a Single Human Mesenchymal Stem Cell Using a Nanoneedle and Atomic Force Microscopy*, Nanomedicine **4**, 215 (2008).
- [110] Lanza G., Winter P., Cyrus T, Caruthers S., Marsh J., Hughes M., Wickline S. *Nanomedicine opportunities in cardiology*. Annals of the New York Academy of Sciences 1080: 451 - 465. (2006)
- [111] P. X. Ma, *Biomimetic Materials for Tissue Engineering*, Adv. Drug. Deliv. Rev. **60**, 184 (2008).
- [112] R. Vasita and D. S. Katti, *Nanofibers and Their Applications in Tissue Engineering*, Intern. J. Nanomedicine **1**, 15 (2006).
- [113] <http://genesis.ee.auth.gr/dimakis/forumimages/nanotexnologia.pdf>
- [114] <http://www.crest.org/clients/can/old/alareport.html>
- [115] <http://www.ucsusa.org/energy/brief.renimpacts.html>
- [116] E. Serrano, G. Rus, J. G. Martinez, *Nanotechnology for sustainable energy*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **13** (2009) 2373–2384.
- [117] [http://www.eere.energy.gov/solar/pv\\_systems.html](http://www.eere.energy.gov/solar/pv_systems.html)
- [118] IEA, OECD. Renewables in global energy supply: an IEA facts sheet; 2007
- [119] Ross RT, Nozik AJ. *Efficiency of hot-carrier solar energy converters*. J Appl Phys **1982**;53:3813–8
- [120] O'Regan B., Gratzel M. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. Nature **1991**;353:737–40.
- [121] OISE. Dye-sensitized solar cells. [www.nsf.gov/news](http://www.nsf.gov/news), 2008.

- [122] Corma A, Atienzar P, Garcia H, Chane-Ching JY. *Hierarchically mesostructured doped CeO<sub>2</sub> with potential for solar-cell use*. Nat Mater 2004;3:394–7.
- [123] Singh RS, Rangari VK, Sanagapalli S, Jayaraman V, Mahendra S, Singh VP. *Nano-structured CdTe, CdS and TiO<sub>2</sub> for thin film solar cell applications*. Sol Energy Sol Cells 2004;82:315–30
- [124] Singh VP, Singh RS, Thompson GW, Jayaraman V, Sanagapalli S, Rangari VK. *Characteristics of nanocrystalline CdS films fabricated by sonochemical, microwave and solution growth methods for solar cell applications*. Sol Energy Mater Sol Cells 2004;81:293–303
- [125] Mathew X, Enriquez JP, Sebastian PJ, McClure JC, Singh VP. *Charge transport mechanism in a typical Au/CdTe Schottky diode*. Sol Energy Mater Sol Cells 2000;63:355–65.
- [126] Making cheaper solar cells. Technology review. MIT; 2007.
- [127] Neale NR, Frank AJ. *Size and shape control of nanocrystallites in mesoporous TiO<sub>2</sub> films*. J Mater Chem 2007;17:3216–21.
- [128] Katoh R, Furube A, Kasuya M, Fuke N, Koide N, Han L. *Photoinduced electron injection in black dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films*. J Mater Chem 2007;17:3190–6.
- [129] Rodriguez I, Ramiro-Manzano F, Atienzar P, Martinez JM, Meseguer F, Garcia H, et al. *Solar energy harvesting in photoelectrochemical solar cells*. J Mater Chem 2007;17:3205–9.
- [130] Ramiro-Manzano F, Atienzar P, Rodriguez I, Meseguer F, Garcia H, Corma A. *Apollony photonic sponge based photoelectrochemical solar cells*. Chem Commun 2007;3:242–4.
- [131] Rodriguez I, Atienzar P, Ramiro-Manzano F, Meseguer F, Corma A, Garcia H. *Photonic crystals for applications in photoelectrochemical processes: photoelectrochemical solar cells with inverse opal topology*. Photonics Nanostruct 2005;3:148–54.
- [132] Jang JS, Kim HG, Joshi UA, Jang JW, Lee JS. *Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation*. Int J Hydrogen Energy 2008;33:5975–80.

- [133] Sebastian PJ, Castaneda R, Ixtlilco L, Mejia R, Pantoja J, Olea A. *Synthesis and characterization of nanostructured semiconductors for photovoltaic and photoelectrochemical cell applications*. Proc SPIE 2008;7044:704405–14.
- [134] Silva LA, Ryu SY, Choi J, Choi W, Hoffmann MR. *Photocatalytic hydrogen production with visible light over Pt-interlinked hybrid composites of cubic phase and hexagonal-phase CdS*. J Phys Chem C 2008;112:12069–73.
- [135] Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production*. Renew Sustain Energy Rev 2007;11:401–25.
- [136] Takabayashi S, Nakamura R, Nakato Y. *A nano-modified Si/TiO<sub>2</sub> composite electrode for efficient solar water splitting*. J Photochem Photobiol A Chem 2004;166:107–13.
- [137] [users.uom.gr/~esartz/teaching/ergasies/.../KypselesKausimwv.ppt](http://users.uom.gr/~esartz/teaching/ergasies/.../KypselesKausimwv.ppt)
- [138] Service RF. The hydrogen backlash. Science 2004;305:958–61.
- [139] Department of Energy in U.S. Hydrogen Storage Technologies Roadmap. [http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/hydrogen\\_storage\\_roadmap.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/hydrogen_storage_roadmap.pdf); 2005
- [140] Dillon AC, Heben MJ. *Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future*. Appl Phys A 2001;72:133–42.
- [141] Nikitin A, Li X, Zhang Z, Ogasawara H, Dai H, Nilsson A. *Hydrogen storage in carbon nanotubes through the formation of stable C–H bonds*. Nano Lett 2008;8:162–7.
- [142] Sherif SA, Barbir F, Veziroglu TN. *Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology*. Solar Energy 2005;78:647–60.
- [143] <http://www.geni.org/globalenergy/library/articles-renewable-energy.html>
- [144] <http://www.observatorynano.eu/project/catalogue/2EN.FC/>
- [145] [http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/EconomicAnalysis\\_Fuel\\_Cells\\_2010.pdf](http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/EconomicAnalysis_Fuel_Cells_2010.pdf)
- [146] [http://services.eng.uts.edu.au/cempe/subjects\\_JGZ/eet/AUPEC01\\_111.pdf](http://services.eng.uts.edu.au/cempe/subjects_JGZ/eet/AUPEC01_111.pdf)
- [147] [http://artemis.cslab.ntua.gr/el\\_thesis/artemis.ntua.ece/DT2006-0179/DT2006\\_0179.pdf](http://artemis.cslab.ntua.gr/el_thesis/artemis.ntua.ece/DT2006-0179/DT2006_0179.pdf)
- [148] [http://library.tee.gr/digital/kdth/kdth\\_3460/kdth\\_3460\\_stergiopoulos.pdf](http://library.tee.gr/digital/kdth/kdth_3460/kdth_3460_stergiopoulos.pdf)
- [149] <http://powerelectronics.com/mag/601PET06.pdf>



- [150] Bruce PG, Scrosati B, Tarascon JM. *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries*. *Angew Chem Int Ed* 2008;47:2930–46.
- [151] Patil A, Patil V, Shin DW, Choi JW, Paik DS, Yoon SJ. *Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries*. *Mater Res Bull* 2008;43:1913–42.
- [152] Kotz R, Carlen M. *Principles and applications of electrochemical capacitors*. *Electrochim Acta* 2000;45:2483–98.
- [153] Garcia-Martinez J, Lancaster TM, Ying JY. *Synthesis and catalytic applications of self-assembled carbon nanofoams*. *Adv Mater* 2008;20:288–92.
- [154] Simon P, Gogotsi Y. *Materials for electrochemical capacitors*. *Nat Mater* 2008;7:845–54.
- [155] [www.physics.ntua.gr/pdf.../mpizas\\_thermoelectric\\_materials.pptx](http://www.physics.ntua.gr/pdf.../mpizas_thermoelectric_materials.pptx)
- [156] <http://www.renewableenergyfocus.com/view/15619/electricity-from-waste-heat/>
- [157] <http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/stef/hle/2010/PapasavvaPanagiotaMaria/attached-document-1286353402-148590-29228/Papasava2010.pdf>
- [158] Nanostructured Thermoelectric Materials: From Superlattices to Nanocomposites Ronggui Yang<sup>1</sup> and Gang Chen, Mechanical Engineering Department Massachusetts Institute of Technology  
[http://web.mit.edu/nanoengineering/publications/PDFs/J8\\_MaterialIntegration.pdf](http://web.mit.edu/nanoengineering/publications/PDFs/J8_MaterialIntegration.pdf)
- [159] [http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/ObservatoryNANOBriefingNo.3 Nano-Enabled Insulation Materials.pdf](http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/ObservatoryNANOBriefingNo.3%20Nano-Enabled%20Insulation%20Materials.pdf)
- [160] <http://www.azonano.com/news.aspx?newsID=6509>
- [161] [http://nanoyou.eu/attachments/297\\_EL-poster 4 environment.pdf](http://nanoyou.eu/attachments/297_EL-poster%204%20environment.pdf)
- [162] <http://www.azonano.com/news.aspx?newsID=19998>
- [163] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=285>
- [164] <http://www.azonano.com/news.aspx?newsID=19444>
- [165] Asmatulu R, Asmatulu E, Yourdkhani A, Importance of Nanosafety in Engineering Education, Wichita, December 2011
- [166] Allhoff F (ed). Lin P, Moor J, Weckert J. *Nanoethics: The Ethical and Social Implications of Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2007.
- [167] Allhoff F, Lin P (eds). *Nanotechnology & Society. Current and Emerging Ethical Issues*. Springer Netherlands, 2008.
- [168] Resnik DB, Tinkle SS. Ethical issues in clinical trials involving nanomedicine. *Contemporary Clinical Trials*, 2007, **28**: 433–441.

- [169] Glenn JC. Nanotechnology: Future military environmental health considerations. *Technological Forecasting and Social Change*, 2006, **73 (2)**: 128-137.
- [170] Sheetza T, Vidal J, Pearson TD, Lozano K. Nanotechnology: Awareness and societal concerns. *Technology in Society*, 2005, **27**: 329–345.
- [171] Gammel S. Nano-Ethics. Basic Ethical Concepts. The Ethics Porfolio. Technical University Darmstadt for NanoCap. 2009.
- [172] Sass J, Nanotechnology's Invisible Threat, NRDC Issue Paper, May 2007