

Avtorica:
dr. Jana Bezjak

Gorenje v Centru odličnosti nanoznanosti in nanotehnologije

Centri odličnosti so opredeljeni kot visoko kakovostne multidisciplinarne skupine raziskovalcev iz javnega raziskovalnega sektorja in gospodarstva, ki jih vodijo raziskovalne institucije

1 Centri odličnosti - splošno

Centri odličnosti so opredeljeni kot visoko kakovostne multidisciplinarne skupine raziskovalcev iz javnega raziskovalnega sektorja in gospodarstva, ki jih vodijo raziskovalne institucije. Združujejo kritično maso znanja in vrhunsko raziskovalno opremo, nabavljeno s pomočjo sredstev strukturnih skladov, ki raziskovalcem omogoča doseganje pomembnih rezultatov na prioritetnih raziskovalnih področjih in posledično potencialni preboj v vrh svetovne znanosti in vključitev v mednarodne mreže odličnosti. Usmerjeni so tako v krepitev sposobnosti prenosa in obvladovanja novih tehnologij, kakor tudi v razvoj novih tehnologij na prednostnih področjih raziskav in tehnološkega razvoja.

Trenutno v Sloveniji obstaja deset Centrov odličnosti, ki delujejo na: področju zdravja in znanosti o življenju, okoljskih tehnologijah, informacijsko-komunikacijskih tehnologijah, kompleksnih sistemih in inovativnih tehnologijah, tehnologijah za trajnostno gospodarstvo, kakor tudi na področju naprednih (novih) kovinskih in nekovinskih materialih in nanotehnologijah.

Z organiziranim ustanavljanjem Centrov odličnosti so se uspešno nadgradila in spodbudila predhodna sodelovanja med podjetji in institucijami znanja ter se vzpostavila nova partnerstva. Ocene kažejo, da je v slovenskih Centrih odličnosti, ki so delovali v obdobju 2004 - 2008 aktivno sodelovalo petdeset podjetij, še nadaljnjih sto pa jih je bilo vključenih z drugimi oblikami sodelovanja. Njihovo raziskovalno delo je prispevalo vsaj dvesto inovacij in patentov, pripomoglo k razvoju novih tehnologij, inovativnih proizvodov in storitev ter vzpodbudilo odpiranje novih delovnih mest. Podatki kažejo, da takšni centri skupaj s prodornimi slovenskimi podjetji Sloveniji nedvomno zagotavljajo vodilno mesto v tehnološko-razvojnih nišah evropskega in svetovnega merila.

2 Center odličnosti nanoznanosti in nanotehnologije

V Gorenju se zavedamo, da je dandanes nujno poslovanje, v katerem ima ključno vlogo znanje, saj le to vodi do inovativnih rezultatov, ki s sabo prinašajo nadaljnji razvoj inovativnih in okoljsko manj obremenjujočih izdelkov, številne tehnološke izboljšave in posledično dobiček. Zato že vrsto let sodelujemo s priznanimi znanstveno-raziskovalnimi institucijami.

Hiter napredek nanoznanosti in nanotehnologije (NiN) in obetavni izgledi v smislu integracije nanomaterialov v lastno proizvodnjo dandanes Gorenju predstavljajo dodatno, verjetno pa v prihodnje eno osnovnih sredstev za povečanje dodane vrednosti naših izdelkov. S tem razlogom smo se leta 2009 s štirinajstimi partnerji s slovenskih univerz, raziskovalnih inštitutov in industrije povezali v konzorcij in uspešno kandidirali na Javnem razpisu za razvoj centrov odličnosti v obdobju 2009 - 2013, ki ga je razpisalo Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo, ter ustanovili svoj infrastrukturni center – Center odličnosti nanoznanosti in nanotehnologije – CO Nanocenter.

V letu 2009 smo se povezali s štirinajstimi partnerji s slovenskih univerz, raziskovalnih inštitutov in industrije in ustanovili Center odličnosti nanoznanosti in nanotehnologije – CO Nanocenter

Implementacija posebnih samočistilnih prevlek bi predstavljala veliko dodano vrednost za naše proizvode z vidika energijske učinkovitosti, prijaznosti do okolja, enostavnosti za uporabnika in skrbi za stroške

Na področju samočistilnih prevlek na osnovi titanovega dioksida že več let potekajo intenzivne raziskave

3 Namen sodelovanja v Nanocentru

3.1 Raziskave samočistilnih prevlek

V skladu z našimi raziskovalno-razvojnimi usmeritvami v okviru ustanovljenega Centra že potekajo intenzivne raziskave na področju posebnih samočistilnih prevlek. Želimo si, da bi tovrstne prevleke lahko kmalu uvedli v naše gospodinjske aparate (v notranjost hladilno-zamrzovalnih aparatov in pralno-pomivalnih strojev), saj bi njihova implementacija predstavljala veliko dodano vrednost za naše proizvode z vidika energijske učinkovitosti, prijaznosti do okolja, enostavnosti za uporabnika in skrbi za stroške.

Znano je, da se danes v proizvodnji bele tehnike za antibakterijsko zaščito še vedno uporabljajo premazi na osnovi srebrovih delcev, za katere pa je dokazano, da izkazujejo potencialno toksikološke učinke. Zato je naše delo v Nanocentru prioriteto fokusirano na človeku in okolju prijazne samočistilne prevleke na osnovi fotokatalitsko aktivnega titanovega dioksida (TiO_2), ki zaradi svoje močne oksidacijske sposobnosti ob interakciji s sončno svetlobo reagira z organskimi spojinami ali nečistočami (npr. kava in rdeče vino). Organske nečistoče se pri tem razgradijo na enostavne anorganske komponente, in sicer na CO_2 , H_2O , mineralne kisline in anorganske soli, ki se odstranijo ob prisotnosti vode ali pod vplivom toplote.

3.2 Samočistilne prevleke na osnovi titanovega dioksida

Titanov dioksid je kristalinična snov, ki nastopa v šestih kristalnih oblikah, tj. polimorfih oz. modifikacijah, od katerih so štiri naravne, dve pa sintetični. Najpomembnejše so anataz, rutil in brokit. Pridobivanje nanodelcev TiO_2 je pogosto vezano na sulfatni in kloridni postopek, vendar se je Gorenje v sodelovanju z Institutom Jožef Stefan odločilo za t. i. (alkoksidno) sol-gel metodo v kombinaciji s solvotermalnim postopkom, s pomočjo katerega lahko spreminjamo strukturne in morfološke lastnosti TiO_2 nanodelcev in posledično vplivamo na fotokatalitsko aktivnosti materiala oz. na to, kako uspešno bo nanos na osnovi TiO_2 opravljen z bakterijami oz. umazanijo, ki se je nabrala na določeni površini. Večletne raziskave TiO_2 nanomaterialov so pokazale, da najvišjo fotokatalitsko aktivnost pod vplivom ultravijolične svetlobe izkazujejo nanodelci polimornega TiO_2 s kristalno strukturo anataza. S tem razlogom v prvi vrsti nameravamo sintetizirati enofazni material, tj. prah dobro kristaljenih nanodelcev anataza s čim večjo specifično površino. Pri sintezi takšnih delcev je potrebno upoštevati dejstvo, da so načeloma manjši delci z veliko specifično površino slabše kristalinični in imajo praviloma večje število kristalnih defektov na površini, ki favorizirajo rekombinacijo fotovzbujenih elektronov in vrzeli in posledično slabšo fotokatalitsko učinkovitost, saj se fotovzbujeni elektron in vrzel rekombinirata še preden dosežeta površino delca, na katerih nastajajo prosti radikali, ki so odgovorni za samočistilni efekt. Bistveno večje število takšnih defektov najdemo pri amorfnih delcih, ki se pojavljajo pri sintezi prahu majhnih nanodelcev. Z ozirom na to je pri sintezi potrebno paziti na razmerje med specifično površino in stopnjo kristaliničnosti nanodelcev.

3.3 Fotokataliza in samočistilni učinek titanovega dioksida

Fotokataliza je pojem, ki vključuje proces aktivacije kemijske reakcije (npr. razpad organskih snovi) s pomočjo katalizatorja (polprevodniški materiali) in fotonov, ki v katalizatorju sprožijo začetni reakcijski mehanizem (prehod elektronov iz valenčnega v prevodni pas). V trenutno najbolj aktualnem polprevodniku, tj. TiO_2 , so elektroni v valenčnem pasu, tako kot v drugih materialih, razporejeni v različne energijske pasove. Kadar tak material obsevamo s sončno svetlobo ustrezne valovne dolžine (v primeru anataza je $\lambda < 388 \text{ nm}$) oz. s fotoni s točno določeno energijo (v primeru anataza je $E > 3.2 \text{ eV}$), pride do vzbujanja elektronov iz valenčnega pasu



Slika 1: Reakcijski mehanizem fotokatalize v polprevodniku

v prevodni pas polprevodnika (Slika 1). Do tega pojava pride takrat, ko je energija fotona, ki je odvisna od valovne dolžine svetlobe, enaka ali višja od energijske razlike med valenčnim in prevodnim pasom (angl. band gap energy ali slov. energija prepovedanega pasu). Z ozirom na to, da je v primeru anataza energija prepovedanega pasu 3.2 eV, in z ozirom na enačbo [1], bodo elektroni iz valenčnega pasu vzbujeni v prevodni pas takrat, ko bo valovna dolžina vpadle svetlobe v ultravijoličnem delu elektromagnetnega spektra, tj. v intervalu do 388 nm.

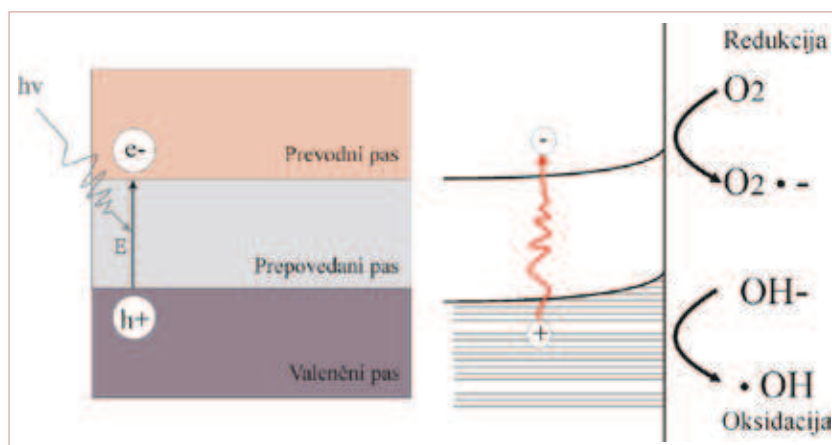
$$\lambda = hc/E \quad [1]$$

h – Plankova konstanta, 4.1357×10^{-15} eVs

c – hitrost svetlobe, 300×10^5 ms⁻¹

E – energija prepovedanega pasu v primeru TiO₂, 3.2 eV

λ – valovna dolžina svetlobe, ki je potrebna za vzbujanje elektronov iz valenčnega v prevodni pas, 388 nm



Fotovzbujen elektron in vrzel potujeta proti površini nanodelca, kjer elektron reagira z akceptorjem elektronov (O₂), vrzel pa z donorjem elektronov (OH⁻, H₂O). Takšna reakcija povzroči nastanek prostih radikalov (O₂•-, •OH,), ki na površini anataznih prevlek povzročijo močno oksidacijo organskih spojin, tj. razpad. Oznake: (e⁻ ali -) fotovzbujen elektron, (h⁺ ali +) fotovzbujena vrzel.

Nastale fotovzbujene vrzeli (h⁺) in elektroni (e⁻) potujejo proti površini delca (Slika 1). Vrzeli imajo velik oksidacijski potencial in zato na površini delca reagirajo z adsorbirano vodo, pri čemer nastanejo zelo reaktivni hidroksilni radikali. Slednji reagirajo z organskimi molekulami, pri čemer jih destabilizirajo in sprožijo njihov razpad. Poleg fotonastalih vrzeli imajo svojo funkcijo v fotokatalitskem procesu tudi fotonastali elektroni, ki so sicer manj reaktivni od vrzeli. Na površini posameznega TiO₂ nanodelca nastali elektroni reagirajo z molekulami adsorbiranega kisika, pri čemer nastanejo superoksidni radikal anioni, ki se podobno kot hidroksilni radikali vključuje v oksidativno razgradnjo organskih spojin. Kljub temu da TiO₂ ni ekološko sporen in ne izkazuje biocidnih učinkov, ima za naše namene, v mislih imamo predvsem dve aplikaciji, ki delujeta v dveh različnih temperaturnih območjih, tj. v temperaturnem intervalu med -20 °C in 10 °C (za hladilno-zamrzovalne aparate) in pri temperaturah do 95 °C (za pralno-pomivalne aparate), eno bistveno pomanjkljivost, in sicer to, da je fotoaktiven v ultravijoličnem delu elektromagnetnega spektra. Ker polistiren, iz katerega je sestavljena glavna notranjost hladilno-zamrzovalnih aparatov, ni stabilen pod UV svetlobo, je potrebno izbrani TiO₂ modificirati tako, da bo fotokatalitsko aktiven v vidnem delu elektromagnetnega spektra (400 nm < λ < 800 nm). Poleg že omenjene možnosti kontrole fotokatalitskega učinka TiO₂ na nivoju kontrole morfoloških lastnosti TiO₂ nanodelcev (velikost in oblika delcev), lahko fotokatalitsko učinkovitost TiO₂ premaknemo v vidni del elektromagnetnega spektra s pomočjo ustreznih stehiometrijskih sprememb TiO₂, in sicer z dopiranjem s substitucijskimi ali intersticijskimi

kationi. Trenutno imamo v mislih dopiranje s P, N, S in F. Ne izključujemo pa možnosti dopiranja TiO_2 z železovi ioni (Fe^{3+}), saj le-ti dokazano znižujejo energijo prepovedanega pasu v titanovem dioksidu, večajo rekombinacijski čas fotovzbujenih elektronov oz. vrzeli in odločilno vplivajo na fotokatalitske redukcijsko-oksidacijske reakcije. Z ozirom na to, da je in-situ sinteza nanodelcev TiO_2 za industrijske porabnike TiO_2 relativno drag in pogosto zahteven postopek, sočasno z omenjenimi raziskavami izvajamo tudi študije na komercialno dostopnem titanovem dioksidu (komercialno Degusa P25) z bimodalno sestavo, tj. ~80 % anataza in ~20 % rutila. Po raziskavah sodeč je konkretna sestava prahu in posledično sinergijski učinek fotovzbujenih nosilcev naboja med eno in drugo modifikacijo nanodelca odgovoren za visoko UV fotokatalitsko učinkovitost tega prahu.

4 Pričakovani cilji sodelovanja v Nanocentru

V okviru predstavljenega Centra se bomo v sodelovanju s konzorcijskimi partnerji osredotočili na šest prednostnih raziskav, in sicer na:

- iskanje ustreznega načina sinteze fotokatalitsko učinkovitih tankih plasti na osnovi anataza, v smislu nadgradnje bazičnim raziskavam za konkreten aplikativen namen. S temeljnimi raziskavami na tem področju se že vrsto let ukvarjala skupina za raziskave sodobnih materialov pod vodstvom prof. dr. Suvorova na Institutu Jožef Stefan, s katero Gorenje v okviru Nanocentra tudi sodeluje;
- iskanje primerne načina nanašanja fotokatalitsko učinkovitih tankih plasti na osnovi anataza na določene površine gospodinskih aparatov, predvsem v notranjost hladilno-zamrzovalnih in pralno-pomivalnih aparatov;
- raziskovanje kompatibilnosti in oprijemljivosti anataznih prevlek s podlago (PS, ABS, pločevina, itd.). Manjša površinska energija nekaterih substratov, še posebej polimernih, in pomanjkanje ustreznih aktivnih mest (angl. proper binding sites) namreč ovira nanos oksidnih tankih plasti in slabi mehanske lastnosti le-teh;
- raziskovanje mehanske obstojnosti anataznih prevlek na različnih podlagah;
- proučevanje antibakterijske učinkovitost in analizam življenjske dobe omenjenih nanosov.

Z ozirom na naše želje oz. potrebe in z vidika zastavljenih ciljev v okviru sodelovanja s Centrom odličnosti nanoznanosti in nanotehnologije vidimo priložnost, da pridemo do novih znanj in potrebne opreme za uspešno raziskovalno delo na področju nanodelcev in tankih plasti na osnovi TiO_2 , s pomočjo katere/ga bomo skupaj z ostalimi konzorcijskimi partnerji lahko realizirali naše razvojne cilje v smislu implementacije človeku prijaznejše antibakterijske zaščite oz. samočistilnih fotokatalitskih prevlek v beli tehniki. Menimo namreč, da so aktivnosti na omenjenih področjih ključnega pomena za zagotavljanje naše konkurenčnosti v prihodnje.

V Gorenju vidimo priložnost, da v okviru sodelovanja s Centrom odličnosti nanoznanosti in nanotehnologije uresničimo naše razvojne cilje v smislu implementacije človeku prijaznejše antibakterijske zaščite oz. samočistilnih fotokatalitskih prevlek v beli tehniki