

# Anorganski nanomaterijali

---

Jandel, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:991080>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Kristina Jandžel

ANORGANSKI NANOMATERIJALI

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Elvira Kovač - Andrić

Osijek, 2020.

## SAŽETAK

Anorganski nanomaterijali počeli su se istraživati intenzivnije zadnjih nekoliko desetljeća. Naime, nanomaterijali posjeduju poboljšana, ali opet sasvim drugačija svojstva u odnosu na makromaterijale od kojih su sintetizirani te se stoga koriste u mnoge svrhe u kojima makromaterijali nebi imali nikakvog utjecaja.

Nanomaterijali se, s obzirom na veličinu i svoj oblik, kategoriziraju kao nultodimenzionalni, jednodimenzionalni, dvodimenzionalni i trodimenzionalni nanomaterijali od kojih svaka vrsta posjeduje jedinstvena svojstva zbog kojih se oni i koriste.

Sinteze nanomaterijala mogu biti različite, ali najviše se koriste metode mehanokemijske sinteze, metode manipulacije atoma i/ili molekula (“Top-down” i “Bottom-up”) te katalitičke metode od kojih je najistaknutija fotokataliza. Kod spomenutih sinteza ključna svojstva su: jednostavnost, ušteda energije te što bolja svojstva nanomaterijala.

Svojstva nanomaterijala ovise primarno o veličini čestica i pora. Poželjno je da su čestice što manje kako bi i svojstva bila bolja. Sukladno tome, nanomaterijali se mogu koristiti u raznim područjima biomedicine, farmacije, čak i prehrambene, tekstilne i kozmetičke industrije.

Primarno se koriste u robotici i inženjerstvu gdje se posebnim tehnikama manipulacije mogu dobiti nanouređaji jedinstvenih i posebnih svojstava koji se zatim koriste u razne svrhe (kao npr. nanoalati). U biomedicinske svrhe, nanomaterijali se najviše koriste za detekciju različitih tumorskih biomarkera u najranijim fazama. Zahvaljujući posebnim magnetskim svojstvima nanomaterijala (superparamagnetičnost i magnetičnost), moguć je neometani transport lijeka do ciljanih konkretnih stanica i/ili tkiva.

**Ključne riječi:** Anorganski nanomaterijali, klasifikacija nanomaterijala, sinteza nanomaterijala, manipulacije atoma i/ili molekula, upotreba nanomaterijala

## ABSTRACT

Inorganic nanomaterials have been researched more intensively for the last few decades. They have better, yet again, completely different properties compared to bulky materials from which they are synthesized, and therefore used for many purposes in which bulky materials would not have any impact.

Nanomaterials, given their size and shape, are categorized as non-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanomaterials, that each of has unique properties for which they are used.

The synthesis of nanomaterials can be different, but the most commonly used methods are mechanochemical synthesis, methods of manipulation of atoms and/or molecules ("Top-down" and "Bottom-up") and catalytic methods, the most prominent of which is photocatalysis. In the mentioned syntheses, the key properties are: simplicity, energy savings and the best possible properties of nanomaterials.

The properties of nanomaterials depend primarily on particle and pore size. It is desirable that the particles are as small as possible in order for the properties to be better. Accordingly, nanomaterials can be used in various fields of biomedicine, pharmacy, and even the food, textile, and cosmetic industries.

They are primarily used in robotics and engineering where special manipulation techniques can be used to obtain nanodevices with unique and special properties which are then used for various purposes (such as nanotools). For biomedical purposes, nanomaterials are mostly used to detect various tumor biomarkers in the earliest stages. Thanks to the special magnetic properties of the nanomaterials (superparamagnetism and magnetism), the drugs can be easily transported to the targeted cells.

**Key words:** Inorganic nanomaterials, categories of nanomaterials, synthesis of nanomaterials, manipulation of atoms and/or molecules, usage of nanomaterials.

# SADRŽAJ

SAŽETAK .....	
ABSTRACT.....	
UVOD .....	
LITERATURNI PREGLED .....	1
1. ANORGANSKI NANOMATERIJALI .....	1
1.1. ŠTO SU ANORGANSKI NANOMATERIJALI? .....	1
1.2. VELIČINE I OBLICI ANORGANSKIH NANOMATERIJALA .....	2
1.2.1. NULTODIMENZIONALNI ANORGANSKI NANOMATERIJALI.....	2
1.2.2. JEDNODIMENZIONALNI ANORGANSKI NANOMATERIJALI .....	4
1.2.3. DVODIMENZIONALNI ANORGANSKI NANOMATERIJALI .....	6
1.2.4. TRODIMENZIONALNI ANORGANSKI NANOMATERIJALI .....	8
1.3. METALNE ANORGANSKE NANOČESTICE .....	10
1.3.1. ZLATNE ANORGANSKE NANOČESTICE .....	10
1.3.2. SREBRNE ANORGANSKE NANOČESTICE .....	12
2. METODE SINTEZE ANORGANSKIH NANOMATERIJALA .....	14
2.1. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA NANOČESTICA.....	14
2.2. MANIPULACIJA ATOMA I/ILI MOLEKULA.....	15
2.3. KATALIZA .....	17
2.3.1. FOTOKATALIZA .....	17
3. BUDUĆNOST NANOTEHNOLOGIJE.....	20
ZAKLJUČAK.....	
LITERATURNI IZVORI.....	

## UVOD

Područje nanomaterijala intenzivno se istražuje u svijetu, ponajprije radi svojstava koja su, uistinu, jedinstvena. Njihova je barem jedna komponenta veličine od 0,1 do 100 nm, a oni mogu biti jedno ili višekomponentni.

S obzirom na broj dimenzija mogu biti nultodimenzionalni, jednodimenzionalni, dvodimenzionalni i trodimenzionalni nanomaterijali. U nanomaterijale se ubrajaju: nanocjevčice, nanotube, kvantne točke, nanožice, razne površine i kompoziti nano veličine.

Zahvaljujući svojoj veličini, anorganski nanomaterijali posjeduju jedinstvene karakteristike koje se veoma razlikuju od istih materijala, ali većih dimenzija čestica. Bitne karakteristike anorganskih nanomaterijala su veličina i površina pora. Ovisno o njihovoj veličini, anorganski nanomaterijali mogu se koristiti kao katalizatori koji su djelotvorniji i više reaktivni ili se mogu koristiti kao različita punila kompozitnih materijala.

Općenito se nanomaterijali dijele na organske (nanodijamant, nanovlakna, ugljikove nanocijevi i fuleren) i na anorganske. Anorganski nanomaterijali u svojoj strukturi primarno sadrže metalne okside kao što su titanijev dioksid ili cinkov oksid te zlato ili srebro.

Sinteza nanomaterijala moguća je uz pomoć nekoliko metoda: mehanokemijskom metodom, katalizom, odnosno fotokatalizom, "top-down" i "bottom-up" metodama koje spadaju u metode manipulacije atoma i/ili molekula.

Anorganski nanomaterijali upotrebljavaju se u različitim područjima elektronike, keramike, kozmetike, prehrambene industrije, tekstilne industrije, kao katalizatori te kao magnetski mediji za pohranjivanje podataka. Industrijski proizvodi koji su izrađeni od nanomaterijala su: baterije, različiti premazi, kozmetika, prehrambeni proizvodi i odjeća. Isto tako, koriste se u medicini i farmaciji, najčešće za dijagnostiku tumora te za neometani transport lijekova u stanice i tkiva.

Neki nanomaterijali, osim navedenih prednosti, imaju i loš utjecaj na okoliš te na zdravlje ljudi i životinja iz razloga što su neke komponente u međusobnoj kombinaciji toksične i benigne.

# LITERATURNI PREGLED

## 1. ANORGANSKI NANOMATERIJALI

### 1.1. ŠTO SU ANORGANSKI NANOMATERIJALI?

Nanočestice su čestice dimenzija  $10^{-9}$  metara. Zbog svojih dimenzija posjeduju posebna fizikalna i kemijska svojstva kojima se svojstva nanomaterijala, koje one čine, mogu znatno poboljšati.

Pojam nanoznanosti podrazumijeva proučavanje fenomena i manipulacije materijala na atomskoj i molekulskoj te makromolekulskoj razini gdje svojstva značajno variraju od onih na većim skalama. Produkt nanoznanosti je nanotehnika, odnosno nanotehnologija, koja se bavi proizvodnjom i primjenom struktura, uređaja i sustava za kontrolu oblika i veličina na nanometarskoj skali.

Nanotehnologija općeniti je naziv za dizajn i izradu bilo čega vezanog uz specifičnu strukturu nanoskale, ili manje. To uključuje sustave i uređaje izrađene manipulacijom i kontroliranjem zasebnih atoma odnosno molekula jednako kao i materijala koji sadržavaju izuzetno male strukture. Tri su područja koja obuhvaća nanotehnologija. Upravo su nanomaterijali ti koji spadaju u prvu skupinu.

Nanomaterijali su, generalno govoreći, materijali koji sadrže barem jednu vanjsku dimenziju veličine 100 ili manje nanometara ili barem jednu unutrašnju strukturu veličine 100 ili manje nanometara. [1] Anorganski nanomaterijali u svojoj strukturi primarno sadrže metalne okside (npr. titanijev dioksid, cinkov oksid) ili metale (npr. zlato, srebro).

Skupini nanomaterijala pripadaju nanovlakna, nanočestice i nanocjevčice te sve nanostrukturirane površine i nanokompoziti.

Nanoalati su druga skupina koju obuhvaća nanotehnologija, a to su svi alati i sve tehnike koje služe za sintezu nanomaterijala na način manipulacije atomima te proizvodnju strukturiranih uređaja za karakterizaciju i mjerenje materijala i uređaja na nanoskali.

Treći dio čine nanouređaji koji su izuzetno bitni u mikroelektronici i optoelektronici, a veličinom također spadaju u nanoskalu. [1]

## 1.2. VELIČINE I OBLICI ANORGANSKIH NANOMATERIJALA

Nanomaterijali razlikuju se s obzirom na svoj oblik te veličinu. Oblici ovise o veličinama, odnosno o dimenzijama. Prema tome, nanomaterijali mogu biti nultodimenzionalni (0D), jednodimenzionalni (1D), dvodimenzionalni (2D) i trodimenzionalni (3D).

Nultodimenzionalni nanomaterijali su oni nanomaterijali koji posjeduju sve tri dimenzije manje od 100 nm. Jednodimenzionalni nanomaterijali referiraju se kao oni koji posjeduju samo jednu dimenziju u nanorasponu, a prošireni su u dvije dimenzije. Dvodimenzionalni podrazumijevaju one koji su ograničeni na nanometre u dvije dimenzije, ali prošireni u jednu dimenziju, dok su trodimenzionalni ograničeni na dimenzije nanometra u sva tri smjera. [7]

### 1.2.1. NULTODIMENZIONALNI ANORGANSKI NANOMATERIJALI

Najčešće proučavani nultodimenzionalni nanomaterijali su oni na bazi ugljika (organski). U nultodimenzionalne nanomaterijale spadaju organski nanomaterijali na bazi grafena, na bazi ugljika i fulereni te oni priređeni s atomima od II. do VI. skupine te od III. do V. skupine u periodnom sustavu elemenata kao anorganski nanomaterijali.

Nultodimenzionalni nanomaterijali su niske cijene, male toksičnosti te posjeduju multifunkcionalnu površinu zbog koje se masovno proizvode. S obzirom na navedena



svojstva, nanomaterijali na bazi ugljika postali su odlična alternativa u biomedicini (razna snimanja, sensorika, isporuka lijekova do stanica, tkiva i sl.).

Nultodimenzionalni nanomaterijali, usporedno sa višedimenzijским, manje su toksični, posjeduju bolja optička i električna svojstva te imaju viši kvantni prinos (lakše se manipuliraju i za to je potrebna manja količina energije).

Koriste se za proizvodnju mikrosenzora koji posjeduju vrhunske performanse, a koriste manje energije. Primarna upotreba nultodimenzionalnih nanomaterijala je u području biosenzorike.

Nultodimenzionalne magnetske nanočestice, (eng. 0D magnetic nanoparticles, MNPs) raspona su veličine od jednog do 100 nm. Sastoje se od materijala koji posjeduju izražena magnetska svojstva (npr. željezo, kobalt ili nikal te njihove legure i oksidi).

## 1.2.2. JEDNODIMENZIONALNI ANORGANSKI NANOMATERIJALI

### 1.2.2.1. NANOFILMOVI

Nanofilmovi su tanki slojevi materijala čije se debljine kreću od dijela nanometra, pa do nekoliko mikrometara. Predstavljaju atomsku debelu granicu s okolišem u kojem se događa veći broj fizikalno – kemijskih procesa. Posjedovanje tankog sloja određenog materijala može imati utjecaja na njegovo ponašanje te i osigurati potporu za razdvajanje tehnika koje se izvode na rasutim i na površinskim slojevima nanofilma.

Najveća skupina nanofilmova je ona koja spaja veći broj slojeva različitih naboja, čija je gustoća ograničena na dvije dimenzije, dok kvantno spajanje regulira svojstva višesloja na čak tri dimenzije. Nanošenje slojeva sloj po sloj radi se metodom taloženja funkcionalnih tankih filmova. Postoji mnogo metoda kojima se slojevi slažu jedni na druge: centrifugiranje, uranjanje, raspršivanje, elektromagnetsko zračenje te fluidni sklop.

Uranjanje je zlatni standard za usporedbu s drugim metodama. Izvodi se tako da se površina podloge navlaži uranjanjem u otopinu te se zatim podloga očisti od nevezanog materijala. Taj postupak je vrlo jednostavan i primjenjiv na široki spektar: koloide, polimere, pa i nanočestice koje se mogu taložiti u složenim geometrijskim strukturama, kao što su neplanarne strukture.

Ipak, metoda uranjanja je ograničena difuzijom i može trajati svega do nekoliko minuta po sloju, što ovisi o nanesenom materijalu.

Nanofilmovi se koriste u prehrambenoj tehnologiji. Veliki izazov znanstvenicima je produljenje i osiguranje vijeka trajanja prehrambenih proizvoda. Obećavajući način je korištenje nanostrukturiranih i nanomodificiranih materijala. Premazi kategorizirani kao prehrambeni mogu se nanositi direktno na proizvod, dok oni nejestivi služe samo kao zaštitni spremnici bez da ulaze u sastav ili da se izravno nanose na prehrambeni proizvod.

Jestivi nanofilmovi izrađuju se kao jednostruke ili višeslojne strukture koje služe kao barijera agensima koji štete prehrambenom proizvodu (mikroorganizmi, kisik ili vlaga). Isto tako,

funkcionalni su kao sustavi koji isporučuju antioksidanse ili antimikrobna sredstva (esencijalna ulja) koja bi se u određenom vremenu trebala pustiti.

Kako bi se minimaliziralo biološko kvarenje hrane i spriječila oksidacija, često se u površine nejestivih filmova uvode probiotičke bakterije. Te probiotičke bakterije u filmovima služe kako bi prehrambeni proizvodi bili funkcionalni i kao bi njihova održivost bila dugotrajnija. [9]

#### 1.2.2.2. NANOSLOJEVI

Nanoslojevi su dvodimenzionalne strukture, sloj ili film na površini krutog ili tekućeg medija čija je debljina na nanoskali.

Nanosloj je grupni termin koji se odnosi na velike skupine nanoobjekata fizikalne i kemijske prirode kao što su liposomi, membrane i sl. U mikroelektronici taj pojam podrazumijeva čvrsti film debljine od nekoliko nanometara, pa do nekoliko desetaka nanometara koji nastaju djelovanjem lasera kada isparavaju elektronske zrake, taloženjem magnetrona ili epitaksijom zraka. Nanoslojevi su čvrsti, nanorazmjerni slojevi koji mogu izolirati feromagne materijale te je moguće dobiti veliki magnetootpor.

Ipak, upotreba nanoslojeva kao aditiva je jedna od najčešćih vrsta nanokompozita. Dakle, koriste se u pakiranju hrane. U kombinaciji s nanovlaknima, nanoslojevi povećavaju svoj učinak te se povećava svojstvo barijere koja štiti hranu.

Posljednjih godina koriste se različite slojevite nanočestice kao nanočestice u polimernim, slojevitim nanokompozitima. Najpoznatije, najšire proučavane i tehnološki relevantne su one na bazi gline (nanoclays). One su jeftine, lako dostupne, posjeduju značajno poboljšana svojstva te se relativno jednostavno obrađuju u svrhu ambalaže za hranu.

Još jedna skupina nanoslojeva mogla bi se koristiti u svrhu ambalaža za hranu, a to je skupina nanoslojeva na bazi ugljika. S obzirom na visoku cijenu te mehanička i plinska svojstva, nisu toliko isplativi. Potencijalna korist nanoaditiva na bazi ugljika ne razlikuje se previše od onih s nano-glinama. [9]

## 1.2.3. DVODIMENZIONALNI ANORGANSKI NANOMATERIJALI

### 1.2.3.1. NANOCIJEVI

Najpoznatije nanocijevi su ugljične nanocijevi (*eng. carbon nanotubes - CNT*). Otkrivene su 1991. godine, a danas se smatraju vrhunskim predmetom koji se koristi u industrijske svrhe te u akademskim istraživanjima širokog spektra. Nanomaterijali ugljika, ugljične nanocijevi, proizvedene su alotropske modifikacije ugljika izrađene u cilindričnim cijevima čiji je promjer nanometarske skale, a duljina svega 2-3mm.

Impresivne su strukture, strukturnih i elektroničkih svojstava te mehaničke čvrstoće, upravo zbog svoje male mase i veličine. Isto tako imaju visoku električnu moć te toplinsku vodljivost.

Isprva su se nanocijevi koristile isključivo kao dodatci raznim strukturnim materijalima u optici, elektronici, plastici te ostalim materijalima s područja same nanotehnologije, ali danas se upotrebljavaju i u medicini i farmaciji u svrhu isporuke lijekova do stanica u terapijama. Dokazano je da su izvrsni u isporuci lijekova izravnim prodiranjem u stanice i zadržavanjem lijeka nemetaboliziranim tijekom transporta u tijelu. Rezultati su pokazali da je transport lijekova u stanice ovom metodom učinkovitiji i sigurniji od tradicionalnih tehnika koje su se koristile u medicini i farmaciji.

Zahvaljujući izuzetno visokoj kemijskoj stabilnosti i velikoj te strukturno bogatoj elektronskoj površini, ugljične nanocijevi sposobne su adsorbirati i konjugirati s mnogim terapijskim molekulama (lijekovi, antitijela, enzimi i sl.).

Toksikološka ispitivanja ugljičnih nanocijevi dala su rezultate koji pokazuju da su neki oblici ugljičnih nanocijevi toksični. Preliminarni *in vitro* testovi pokazali su da su ugljične nanocijevi toksikološki benigne za određene stanice, a isto tako i da su neke sirovine potencijalno opasne za žive sustave. Zanimljivo je da se farmakološki ugljične nanocijevi ne primjenjuju u muškaraca jer se poslijedično njihova klinička toksičnost ne procjenjuje.

### 1.2.3.2. NANOŽICE

Nanožice su strukture čija je širina i dubina veličine svega nekoliko nanometara ili manje, ali im je zato duljina puno veća. Elektroni u tim materijalima duž žice putuju slobodno, a njihovim kretanjem u preostala dva smjera upravlja kvantna mehanika koja radikalno mijenja svojstva tih materijala.

Nanožice su vrlo provodljive i tisuću su puta tanje od vlasi kose što im omogućuje takvu prostornu raspodjelu kako bi mogle provoditi elektrone te im osigurati vrlo veliku površinu.

Jedne od najpoznatijih nanožica su srebrne nanožice čija su svojstva s obzirom na deformacije: superelastičnost, gotovo su bez plastike i nisu toliko krhke (nanožice su obično krhke zbog omjera dužine i druge dvije dimenzije). Čimbenici koji utječu na ovakva svojstva su: djelomična dislokacija nukleacija na površini nanožice te, naravno, debljina. Zbog tih se svojstava nanožice mogu koristiti u optoelektronici.

Električna svojstva ujedno predstavljaju i funkciju pojedinih dimenzija nanožica. Smanjenjem duljine i debljine nanožice dolazi do povećanja otpora, a to se pripisuje površinskom rasipanju elektrona, koje je dominantno, a to smanjuje srednji slobodni put elektrona i porasta otpornosti iznad otpora rasutog materijala. Unatoč tome, znatno smanjenje debljine nanožice (konkretno za srebrne nanožice ispod 18nm), može dovesti do povećane vodljivosti.

Spektar upotrebe nanožica je velik. Koriste se u bioinženjeringu, katalizi i tekstilnom inženjerstvu. Polja koja se bave proučavanjem nanožica su optoelektronika gdje se najviše istražuje njihova upotreba u solarnim ćelijama ili fotonaponskim sustavima. Koriste se i isto i u sustavima sa zaslonom, u plazma sustavima, dodirnim panelama ili diodama koje emitiraju svjetlost, tekućim kristalima, ravnim panelima i solarnim ćelijama, koje zahtijevaju materijale s visokom električnom provodnošću i optičkom prozirnošću. [7]

#### 1.2.4. TRODIMENZIONALNI ANORGANSKI NANOMATERIJALI

U trodimenzionalne anorganske nanomaterijale ubrajaju se nanočestice i kvantne točke. Nanočestice mogu biti od raznih metala i polumetala, kao što su silicij, ugljik, zlato srebro ili bakar. Trodimenzionalni anorganski nanomaterijali su materijali koji su ograničeni u dimenzije nanometra u sve tri dimenzije

##### 1.2.4.1. KVANTNE TOČKE

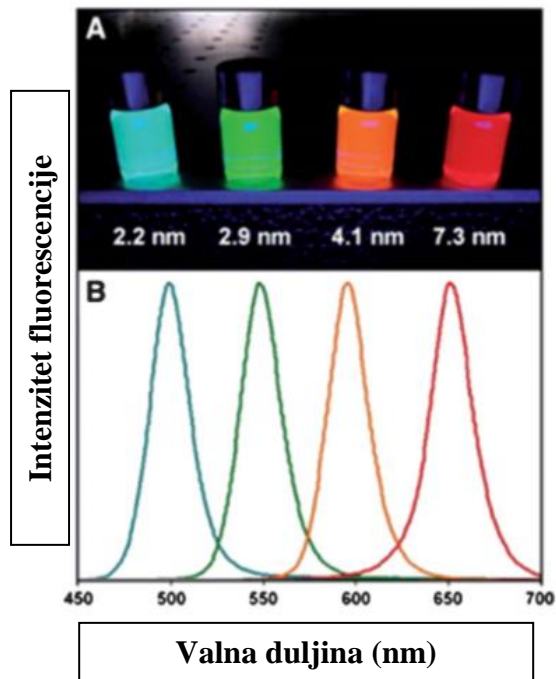
Kvantne točke su poluvodički nanokristali čije su sve tri dimenzije ograničene u prostoru na svega nekoliko nanometara te je njihova struktura elektronskog pojasa promjenjiva i ovisi o veličini čestica same kvantne točke.

Posjeduju zanimljiva optička svojstva, koriste se i aktivno istražuju njihovi utjecaji u biomedicinskim domenama kao detekcijske sonde. S obzirom na nevjerovatnu fotostabilnost i dobro definirana spektralna svojstva, kvantne točke su nevjerovatno i neopisivo dobro prilagođene za *in vitro* medicinska snimanja. Kvantne su točke posebno značajne u optici radi mogućnosti visokog koeficijenta zumiranja.

Neka od svojstava kvantnih točaka su emisija svjetlosti pri prijelazu iz pobuđenog u početno stanje. One su visoko otporne na izbjeljivanje boje, mogućnost prilagodbe spektra emisija veličinom (“size quantization effect”), posjeduju široki spektar pobude te uski, simetrični spektar emisija.

Kvantne točke mogu sadržavati čiste materijale, kao što je selen (Se) ili spojeve, kadmijev selenat, kadmijev sulfid, cinkov oksid, cinkov selenat i slično.

Ipak, najpoznatije kvantne točke sastoje se od upravo kadmijevog selenata (CdSe) i to u veličini od 2 do 10 nm.



Slika 1. Prikaz ovisnosti fluorescentne boje o veličini nanočestice. (A) prikaz fluorescencije pod ultraljubičastim svjetlom, (B) fluorescentni prikaz istih uzoraka. Veće kvantne točke imaju veći pomak spektra prema crvenoj, time i manje izražena kvantna svojstva, u odnosu na manje točke koje pokazuju veći pomak prema plavoj. (Preuzeto iz [6])

Flouescencija istog varira ovisno o točnoj veličini nanočestica od crvene prema plavoj što je vidljivo iz slike 1. Generalno, kvantne točke imaju strukturu jezgra - ljuska i ona sadrži ogroman broj atoma (više od 1000), a gotovo polovica tih atoma locirana je na površini.

Kako bi se kvantne točke zaštitile od degradacije, vanjska ljuska štiti se cinkovim sulfidom (ZnS) za pasivaciju, kako ne bi reagirala.

Glavna je prednost kvantnih točaka kontrola nad njihovom veličinom jer se tako mogu kontrolirati i provodna svojstva materijala.

Sinteza kvantnih točaka provodi se metodama “top-down” i “bottom-up” koje su opisane dalje u ovom radu, (Slika 3).

### 1.3. METALNE ANORGANSKE NANOČESTICE

Metalne nanočestice već više od jednog stoljeća fasciniraju znanstvenike diljem svijeta, a danas se koriste u biomedicini i inženjerstvu. Ti se materijali mogu sintetizirati i modificirati s različitim kemijskim funkcionalnim skupinama koje omogućuju konjugaciju s ligandima, antitijelima i lijekovima. Na taj način otvara se široki spektar potencijalnih primjena u biotehnologiji, magnetskoj separaciji, predkoncentraciji ciljanih analita, kontrole lijekova, gena i mnogočega drugog uključujući i postavljanje dijagnoze kao što su magnetska rezonanca, računalna tomografija, ultrazvuk i Ramanova spektroskopija.

Sve navedene tehnike razlikuju se u različitim upotrebnim instrumentacijama i samoj tehnici, a zahtijevaju kontrastne agense s jedinstvenim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Zbog te potrebe, istraživanja su dovela do raznih nanočestica.

#### 1.3.1. ZLATNE ANORGANSKE NANOČESTICE

Zlatne anorganske nanočestice pojavljuju se u rasponima veličinama od 2 do 100 nm. Ipak, rasponi od 20 do 50 nm pokazali su se kao najučinkovitiji za stanično unošenje. Konkretno, u stanicu ulaze one u rasponu veličina od 40 do 50 nm te prepoznaju tumorsku stanicu i u istu difundiraju te u konačnici oporavljaju. One raspona od 80 do 100 nm ne difundiraju u tumore, već ostaju u blizini krvnih žila.

Zlatne anorganske nanočestice posjeduju jedinstvena svojstva od kojih su visoki omjer površine i volumena te veliki disperzilitet u tekućem mediju, optička i elektrokemijska svojstva i katalitička aktivnost vrlo povoljne za dobivanje željenih osobina, poput niske toksičnosti, jednostavne pripreme i modifikacije te jednostavna kontrola tijekom dobivanja željenih dimenzija i veličina.



Veličine zlatnih anorganskih nanočestica mogu se kontrolirano sintetizirati. Prednosti ovih nanočestica su njihova jedinstvena fizikalna i kemijska svojstva koja povećavaju učinkovitost lijekova; punjenje, biokompatibilnost te utječe na to kako će doprijeti do ciljanog mjesta u organizmu protokom krvi, a da bude netoksično za ostale stanice. Nanomaterijali izgrađeni od zlatnih anorganskih nanočestica mogu biti nanoštapići, nanosfere i različiti oblici nanošupljina.

Za sintezu se koriste fizikalne, kemijske i biološke metode. Fizikalne metode daju nizak prinos reakcije jer su metalni ioni na nanočesticama veći. Kemijskim metodama ti se metalni ioni smanjuju, što odmah daje veći prinos reakciji. Ovdje su prisutni i određeni nedostaci s obzirom na to da se koriste otrovne kemikalije (zbog toga je manji prinos bolji) i doći će do stvaranja opasnih nusproizvoda.

Zahvaljujući njihovim svojstvima, zlatne anorganske nanočestice su ključni materijali u biološkim i medicinskim aplikacijama, uključujući bioseparacije i imunološka ispitavanja.

Zlatne anorganske nanočestice koriste se za izradu nanomaterijala u područjima senzoričke i biosenzoričke, dijagnosticiranja i liječenja raznih tumora te impliciranja lijekova u stanice i u raznim genetskim terapijama.

Postoje uistinu različite metode i tehnike sinteze zlatnih anorganskih nanočestica, a mnoge se baziraju na taloženju iona zlata iz njegovih soli što je popraćeno izmjenjivanjem površine kako bi koloidalna stabilnost došla do izražaja. Koristi se tetrakloroaurinska kiselina,  $\text{HAuCl}_4$ , tako što dolazi do redukcije iona zlata u nanočestice zlata. Nekoliko je polaznih reducensa koji se mogu koristiti u svrhe dobivanja nanočestica zlata iz aurinske kiseline, a to su: limunska kiselina, natrijev citrat, galinska kiselina i luminescentni reagensi.

Natrijev citrat, u navedenom slučaju koristi se kao reducens i kao stabilizator koloidalne otopine. Zanimljiv je podatak taj, da je korištenje natrijevog citrata u ove svrhe netoksičan proces i prioritarno se koristi kao funkcionalna metoda za biološke aplikacije.

Osim redukcijских metoda, valja napomenuti da se još koriste i metode mikrovalnim zračenjem, samostalna redukcija i "zelena sinteza" koja obuhvaća ekstrakciju metalnih zlatnih nanočestica iz mikroorganizama i zelenih biljaka.

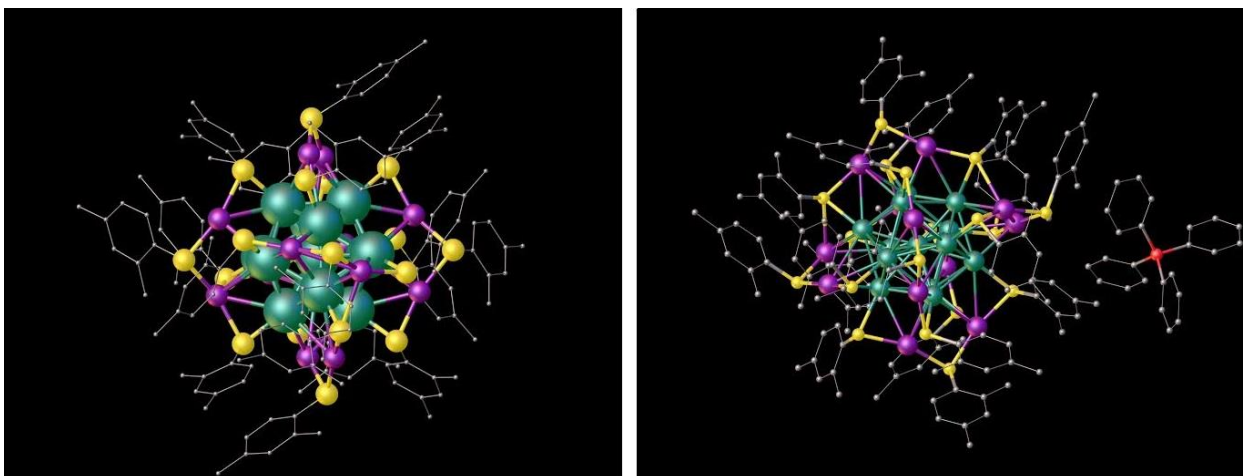
Korištenjem zelene sinteze, koristi se manje organskog otapala što je okolišno prihvatljivije. Primjerice, nanočestice zlata mogu se taložiti u vodenom mediju koji sadrži glukozu i škrob te tako nastaju nanočestice zlata koje sadrže škrob te su stoga veoma prihvatljive za daljnu biomedicinsku upotrebu. Nadalje, tom je metodom sinteze omogućeno taloženje nanočestica zlata od strane bioloških medija; enzima, proteina, polisaharida, aminokiselina i vitamina. [6]

### 1.3.2. SREBRNE ANORGANSKE NANOČESTICE

Srebrne anorganske nanočestice posjeduju plemenitu metalnu nanostrukturu (Slika 2). S obzirom na jedinstvena svojstva koriste se u mnogim područjima, kao što su kataliza, optika, nanotehnologija i bioinženjering.

Sintetiziraju se, također kao i zlatne nanočestice, kemijskom redukcijom, raznim elektrokemijskim metodama, fotokemijskim metodama te biokemijskim metodama.

Dakle, u prisutstvu redukcijskog sredstva, kao što je  $\text{NaBH}_4$  (natrij-bor-hidrid), dolazi do velikog efekta na ione srebra ( $\text{Ag}^+$ ) te na samu karakteristiku čestice. Kada se koristi jako redukcijsko sredstvo, dolazi do formacije malih i gotovo monodisperznih čestica. Suprotno tome, korištenje slabijeg redukcijskog sredstva, primjerice citrata, formiraju se polidisperzne, veće čestice.



a) prikaz bez protuiona

b) prikaz sa protuionom

Slika 2. Prikaz strukture “Zlatnog” srebrnog nanoklastera s 25 atoma srebra i 18 molekula liganada koji okružuju srebrne atome. Kemijska formula negativno nabijenog iona nanoklastera je  $[Ag_{25}(SPhMe_2)_{18}]^-$ .

Atomi srebra nalaze se na vrhovima ikozaedra (zeleno) i na stranicama ikozaedra (ljubičasto), atomi ugljika (sivo), atomi sumpora (žuto) i atomi fosfora (crveno).  
 [<https://phys.org/news/2015-09-golden-silver-nanoparticle-gold.html> 31.7.2020.]

## 2. METODE SINTEZE ANORGANSKIH NANOMATERIJALA

Razvijene su mnoge metode sinteze nanočestica, a u ovom radu biti će opisane one koje se najviše koriste i koje su po iskorištenju i svojstvima produkta najviše isplative. Neke od metoda koje su do sada razvijene za sintezu nanočestica su; kondenzacija u parnoj fazi, mokro kemijsko taloženje, prskanje, sol-gel tehnike, hidrotermalna sinteza, različite katalize, mehanokemijska sinteza te manipulacija atoma i/ili molekula.

Mnoge od ovih metoda koriste se nuklearnim reakcijama, bilo u vakuumu, u tekućini ili u plinu, što je pomalo riskantno. Korištenjem takvih metoda nema garancije da će se čestice raspršiti bez anglomeracije niti hoće li uopće doći do disperzije, a to rezultira vrlo lošom kontrolom ukupne raspodjele čestica željenog produkta. Kod odabira metode, disperzija bez anglomeracije je jedan od najvažnijih faktora. [5]

### 2.1. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA NANOČESTICA

Mehanokemijska sinteza se, osim sinteze nanokristaliničnih materijala mehaničkim mljevenjem, široko proučavala, kako bi se došlo do željenih produkata na najviše iskoristiv način. Mehanokemijska sinteza koristi se tehnikama mljevenja, a sinteza se odvija u posebnim mlinovima; planetarni mlinovi, kuglični mlinovi i vibracijski mlinovi. Tehnike mljevenja omogućuju sintezu nanokristalnih struktura u prahu. Za inicijaciju reakcije koristi se mehanička energija.

Sinteza nanočestica mehanokemijskom metodom ima mnogo prednosti u odnosu na druge metode u pogledu niskih troškova, disperzije čestica bez anglomeracije, malih veličina čestica, jednolikosti kristalne strukture i morfologije te uskih raspodjela veličina. Jednostavnije, štedi se otapalo jer je sintezi potrebna mala količina istog, vrijeme je puno kraće od vremena potrebnog za neke druge metode (konkretno, manje od sat vremena, što bi za druge metode bilo i do nekoliko dana) te je postupak “čist”.

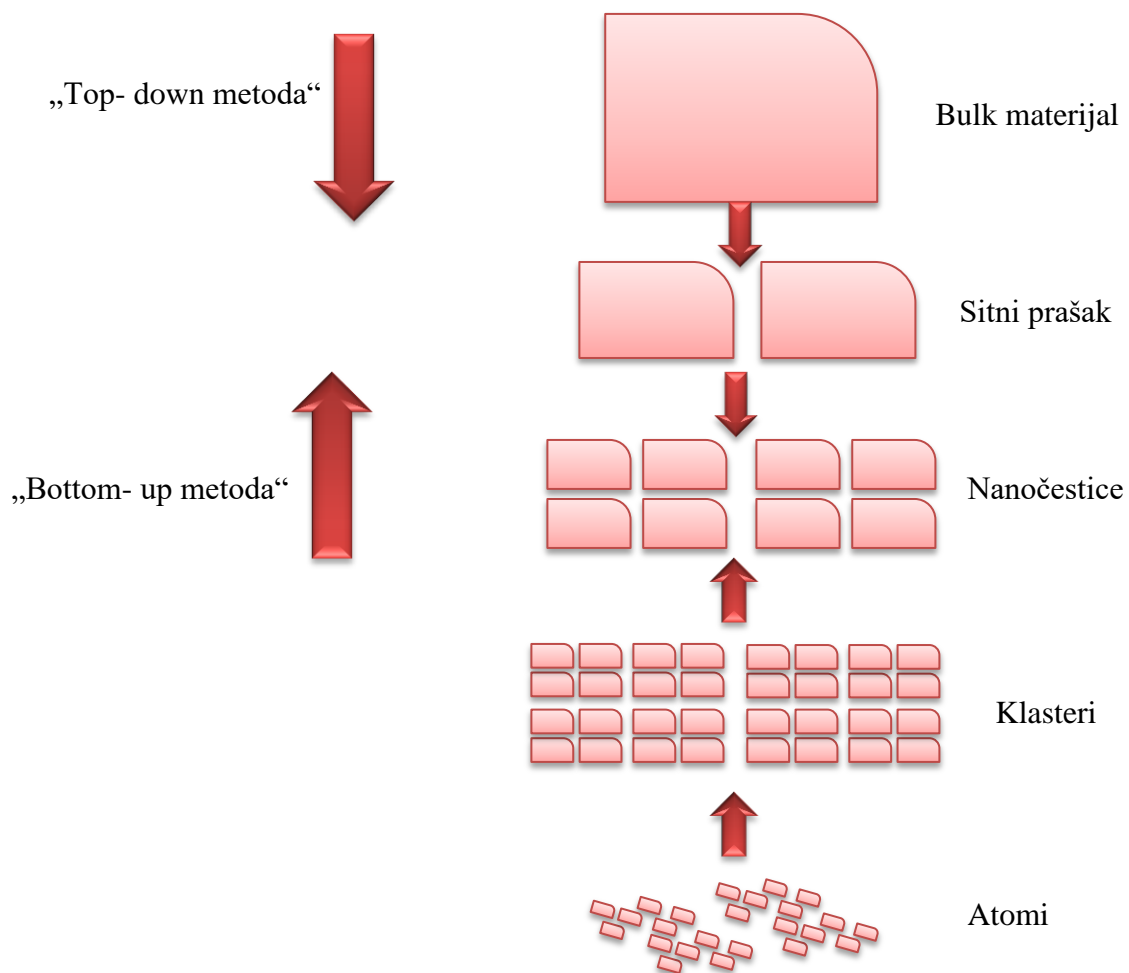
Pravilnim odabirom slijeda kemijskih reakcija, ovom je metodom dokazano da pravilnom stehiometrijom polaznih reaktanata i točno odabranim uvjetima mljevenja, mehanokemijsku obradu moguće je iskoristiti za sintezu veoma širokog spektra nanokristalnih čestica koje će biti raspršene unutar matriksa topljivih soli. Njih se izdvaja selektivno na način da se svaka matriksna faza ukloni ispiranjem odgovarajućim otapalima. [4]

## 2.2. MANIPULACIJA ATOMA I/ILI MOLEKULA

Manipulacija atoma i molekula pojednostavljeno je prikazana na slici 3. Naime, dvije su osnovne vrste pristupa manipulacije; “*Top-down metoda*” i “*Bottom-up metoda*”.

“*Top-down metoda*” koristi makromaterijale (bulk) za dobivanje nanomaterijala. Neke od tehnika preslikavanja uzoraka na podlogu (silikonska, polimerna ili staklena) koje se koriste su: litografija, mehaničko drobljenje, nagrizanje nanomaterijala te inženjering koristeći se atomskim mikroskopom. Prednost je ove metode što je moguća proizvodnja na veliko, ali s druge strane, dolazi do oštećenja kristalne strukture te je površina dobivenih produkata nesavršena. Još jedan problem je što je za nano skalu svaki alat prevelik za obradu nanomaterijala dobivenog ovom metodom.

“*Bottom-up metoda*”, s druge strane koristi mikročestice kako bi se kao produkt dobile makročestice. Temelji se na fizičkom i litografskom principu mikro i nanotehnologije jer polazi od velike materijalne cjeline. Ova metoda je jednostavnija, ali za potrebe koje ju zahtjevaju. Ova metoda omogućuje spajanje sitnijih čestica od nanočestica u one veće, koje kasnije mogu biti obrađene alatima ili strojevima. Prednost u odnosu na “*Top-down metodu*” je stvaranje materijala s manje nepravilnosti i većom homogenosti te je obećavajući put za kontrolu rasta, sastava, morfologije i svojstava nanomaterijala. [5]



*Slika 3. Shematski prikaz dviju metoda manipulacije atoma i/ili molekula („Bottom-up“ i „Top-down“ metode) koji prikazuje kojim se putem i kojom metodom mogu dobiti nanočestice.*

## 2.3. KATALIZA

Andreas Libavius je prvi koji je spomenuo katalizu u svom prvom priručniku kemije davne 1597. godine. Godinama nakon njega, mnogi su znanstvenici, poput Berzeliusa i Pasteura izvodili reakcije kojima su opisivali svojstva kataliziranih reakcija. Jons Jacob Berzelius je opisao platinu kao katalizator nakon što je ostala nepromjenjena nakon reakcije spajanja kisika i vodika. Opisao je to djelovanje kao utjecaj unutarnjih sila, čije je podrijetlo, u ono doba, bilo nepoznato. Sila je dobila ime katalitička sila, a reakcije koje su se odvijale utjecajem te sile nazvao je katalitičkim reakcijama, dok je pojavi dao naziv kataliza. Nobelovu nagradu za rad na katalizi dobio je Wilhelm Ostwald, 1909. godine jer je proširio i upotpunio definiciju iste.

Kataliza je potrebna kada kemijske reakcije treba ubrzati. Obično se promjenom tlaka ili temperature ubrzava kemijska reakcija, ali u mnogim slučajevima, energetski je neisplativo. Primjerice, povišenje temperature često ubrzava kemijske reakcije, ali kod termosenzibilnih tvari dolazi do njihovog raspada, što može reakciju potpuno onemogućiti. Stoga se koriste katalizatori od kojih svaki ima svoj mehanizam djelovanja, ali u principu, snižavaju energiju aktivacije što rezultira povećanjem brzine kemijske reakcije. [10]

### 2.3.1. FOTOKATALIZA

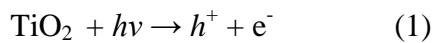
Fotokataliza je proces koji koristi elektromagnetsko zračenje za pokretanje ili ubrzavanje kemijske reakcije na način što aktivira fotokatalizator. Fotokatalizator, koji je po prirodi poluvodič, treba primiti proton kako bi se aktivirao, a pritom se ne smije mijenjati. Dvije su vrste fotokatalize; homogena i heterogena.

Homogena fotokataliza podrazumijeva istu fazu i reaktanata i fotokatalizatora, dok su u heterogenoj fotokatalizi fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi.

Najpoznatiji fotokatalizator, zbog brojnih prednosti kao što je reaktivnost, stabilnost, niska toksičnost, i naravno, cijena je titanijev (IV) oksid –  $\text{TiO}_2$ . Titanijev (IV) oksid je inertan u

mraku, ali utjecajem ultraljubičastog zračenja (eng. Ultraviolet, UV) on se aktivira (<390nm). TiO<sub>2</sub> je bijele boje i nalazi se u čvrstom stanju te u vidljivom dijelu spektra ne adsorbira.

Sam princip fotokatalize je jednostavan s obzirom da se može koristiti i ono malo (4-5%) Sunčevog zračenja. Iz elektromagnetnog izvora fotoni pobuđuju elektrone u fotokatalizatoru te elektroni prelaze iz valentine vrpce u vodljivu vrpcu. Na taj način dobiva se jedan slobodni elektron, koji služi kao jak reducens, i šupljina pozitivnog naboja, koja je jak oksidans (reakcija 1 – reakcija aktivacije). Reakcijom šupljine pozitivnog naboja s vodom nastaje hidroksilni radikal prema reakciji (2). Reakcija (3) prikazuje reakciju redukcije.



Na fotokatalitičku razgradnju utječe nekoliko faktora; količina katalizatora, pH otopine, struktura i veličina fotokatalizatora, temperatura, količina i vrste primjesa te anorganski ioni. (Tablica 1).



Tablica 1. Prikaz faktora koji utječu na fotokatalitičku razgradnju.

FAKTORI	UTJECAJ
Količina katalizatora	Proporcionalna razgradnji, ali ne smije doći do prezasićenosti da efikasnost katalizatora ne bude umanjena.
pH otopine	<7 za efikasnost TiO <sub>2</sub>
Struktura i veličina fotokatalizatora	Važno je osigurati pokrivenost što veće površine zračenjem jer o tome ovisi brzina reakcije.
Temperatura	20-80°C
Količina i vrste primjesa	Vežu se na površinu fotokatalizatora; što su manje količine prisutne, to je bolje za reakciju.
Anorganski ioni	Smanjuju efikasnost fotokatalizatora adsorpcijom na površinu istog.

### 3. BUDUĆNOST NANOTEHNOLOGIJE

Nanotehnologija je sveprisutna. Nanomaterijali se koriste u raznim područjima, kao što su: robotika, magnetika, elektronika, mehanika, fluidika, fotonika, pa čak i biologija. S obzirom na jedinstvena kvantna svojstva te pojačane katalitičke učinke, nanomaterijali se mogu manipulacijom prevesti u nanouređaje jedinstvenih svojstava ili pak u kombinirane nanosustave. Zahvaljujući tome, nastali su jedinstveni potrošački proizvodi koji se danas masovno proizvode i koriste te koji olakšavaju svakodnevni život.

Nultodimenzionalni nanomaterijali privukli su pozornost svojim svojstvima magnetizacije koja su zaslužna za liječenje hipertemije (povišene temperature) koja se javlja samostalno ili kao nuspojava uzimanja nekih lijekova. Koriste se u biosenzorici jer njihova svojstva pogoduju upravo potrebnoj osjetljivosti za otkrivanje ranih bolesti te u transportu lijekova do određenih tkiva ili stanica zbog vrlo dobrih magnetnih svojstava i superparamagnetizma.

Biosenzorička mreža magnetskih nanočestica presvučena zlatom pokazala se odličnom u otkrivanjima raka u ranim fazama. Isto tako, dizajnirana je fluorescentna spektroskopska platforma koja se koristi za analiziranje biomarkera raka jajnika. [13]

Nanomaterijali plemenitih materijala, konkretno zlata, posjeduju potpuno drugačija svojstva u odnosu na makroskopske materijale. Iz tog razloga, u prisutnosti svjetlosti, nanočestice zlata mogu generirati elektronsku rezonanciju što poboljšava raspršivanje i adsorpciju svjetlosti. Nanomaterijali zlata i srebra koriste se radi poboljšanih fotofizikalnih svojstava kao fluorescentne sonde u biomedicini.

Zlatni anorganski nanomaterijali posjeduju svojstvo električne vodljivosti, a to poboljšava prijenos elektrona od redoks – centra do površine elektrode te se na taj način povećava broj aktivnih mjesta za osjetljivo otkrivanje tumorskih biomarkera uz pomoć biosenzorne elektrode. Kombinacija zlata i bakra poboljšava aktivnu površinu zlata te se interakcija prijenosa elektrona poboljšava. Upravo taj hibrid je najbolji u otkrivanju tumorskih biomarkera jajnika, čak i u svojim ranim fazama. [10]

Srebrne nanočestice najviše se koriste kao antibakterijski nanomaterijali. Mogu služiti kao antimikrobna sredstva, a isto tako mogu graditi platforme za električne analize gdje se prijenos elektrona, radi nano – svojstava poboljšava, te se na razini mikrookoliša koristi kao antimikrobno sredstvo. [13]

## ZAKLJUČAK

Anorganski nanomaterijali relativno su novo područje kemije. Sintetizirano je mnogo različitih nanomaterijala s mnogo različitih dimenzija i različitih, ali jedinstvenih svojstava. Dokazano je da nanomaterijali imaju bolja svojstva i bolje uvjete za korištenje u određene svrhe u odnosu na makro materijale od kojih su napravljeni.

Sinteze nanomaterijala moraju biti brze, jednostavne te iskorištenje mora biti što veće uz što veću uštedu energije. Tako postoji nekoliko metoda koje se svakodnevno usavršavaju kako bi uvjeti bili što bolji, a sam proces sinteze što isplativiji i što efikasniji. Mehanokemijska metoda sinteze slovi kao jedna od jednostavnijih jer je vrlo brza, a ušteda energije je najprihvatljivija. Osim što je dobiveni produkt u kristaliničnom stanju i što nije anglomeriran, iskorištenje reakcije je veliko, a proces je vrlo jednostavan. Koriste se planetarni, kuglični i drugi mlinovi za sintezu nanomaterijala željenih svojstava.

Metode manipulacije atoma i/ili molekula su jedne od najčešćih koje se koriste za samu sintezu. "Top-down" i "Bottom-up" metode su najpoznatije manipulativne metode. "Top-down" metoda koristi makromaterijale koji se posebnim nanoalatima prevode u nanomaterijale. Prednost je proizvodnja na veliko uz minimalne troškove. Naime, još uvijek se radi na usavršavanju tehnike iz razloga što se kristalna struktura može oštetiti. "Bottom-up" metoda je suprotna, dakle iz čestica sitnijih od nanočestica posebnim se alatima prevode sitnije čestice u one veće. Prednost u odnosu na "top-down" je pravilnija kristalna struktura.

Nanomaterijali se upotrebljavaju ponajviše u biomedicini. Koriste se kao senzori za rano otkrivanje tumorskih bolesti ili pak transport lijekova do ciljanih stanica ili tkiva bez da se lijek razgradi u metabolizmu. Isto tako, upotreba leži i u prehrambenoj industriji gdje se nanofilmovi koriste kao ambalažna pakiranja za zaštitu hrane od vanjskih utjecaja te joj poboljšavaju kvalitetu.

Znanstvenici svakodnevno rade na spomenutim istraživanjima kako bi što više poboljšali i unaprijedili sam pojam nanotehnologije te time olakšali sintezu, upotrebu i poboljšali kvalitetu života.

## LITERATURNI IZVORI

- [1] L. E. Smart, E.A. Moore, Solid state chemistry, An introduction, Third edition, 433-463
- [2] M. Ivanković, Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici, Polimeri, 32 (2011.)
- [3] Z. Jerković, G. Pavlović, Ekološki aspekti primjene nanomaterijala – nanoekologija, TEDI 5 (2015.)
- [4] T. Tsuzuki, P. McCormick, Mechanochemical synthesis of nanoparticles, Research Centre for Advanced Mineral and Materials Processing, University of Western Australia, (2004)
- [5] Z. Wu, W. Wu, S. Yang, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Seocheon-Dong, Giheung-Gu, 446-701 Yongin-Si, Korea, (2015)
- [6] R. Ladj. A. Bitar, M. Eissa, Y. Mugnier, R. Le Dantec, H. Fessi, A.Elaissari, Individual inorganic nanoparticles:preparation, functionalization and *in vitro* biomedical diagnostic application, Journal of materials chemistry B (2012.) 1381-1396.
- [7] P. Pandey, M. Dahiya, A brief review on inorganic nanoparticles, J Crit Rev, Vol 3, Issue 3, 18-26, (2016.)
- [8] H. He, L. Ai Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, C. Pham-Huy, Carbon nanotubes: application in pharmacy and medicine, Hindawi publishing corporation, vol 2013., (2013.)
- [9] J. J. Richardson, M. Bjornmalm, F. Caruso, Technology – driven layer – by – layer assembly of nanofilms, Science, Vol. 348, Issue 6233, (2015.)
- [10] K. Nakata, A. Fujisima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO<sub>2</sub>.photocatalysis and related surface phenomena, Surface science reports, 515-582, (2008.)
- [11] I. Rouibah, H. Zeghiou, N. Khellaf, A. Aymen, H. Benmansour, H. Djelal, A. Amrane; Intesified Photocatalitic Degradation of Solophenyl Scarlet BNLE in Simulated Textile

Effluents using TiO<sub>2</sub> Supported on Cellulosic Tissue; International Journal of Chemical Reactor Engineering, (2019.)

[12] A. Ranzoni, M. A. Cooper; The Growing Influence of Nanotechnology in Our Lives; Institute for Molecular Bioscience, University of Queensland, St. Lucia, QLD, Australia, (2017.)

[13.] Z. Wang, T. Hu, R. Liang, M. Wei; Application of Zero – Dimensional Nanomaterials in Biosensing, Tianjin University, China, (2020.)