

Sinteza Ag/SiO₂ nanokompozita

Tropčić, Marino

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:563935>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-08**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMKI STUDIJ

Marino Tropčić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat **Marino Tropčić**

Predao je izrađen završni rad dana: 16. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Iva Movre Šapić, predavačica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Irena Ivanišević, asistent, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marino Tropčić

Sinteza Ag/SiO₂ nanokompozita

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Dr. sc. Iva Movre Šapić

Dr. sc. Irena Ivanišević

Zagreb, rujan 2021.

SAŽETAK

Istraživanja u području nanotehnologije u zadnjih nekoliko desetljeća su sve intenzivnija. Istražuje se sve od sinteze do primjene nanostrukture u raznim područjima ljudskog djelovanja. Cilj ovog rada je sintetizirati Ag/SiO₂ nanokompozit primjenjujući dva različita reducirajuća agensa - natrijev borhidrid (NaBH₄) i dopamin hidroklorid (DOPA). Karakterizacija dobivenog nanokompozita provedena je primjenjujući instrumentalne tehnike analize, kao što je dinamičko raspršenje svjetlosti (*eng. Dynamic Light Scattering*, DLS), UV-VIS spektrofotometrija (*eng. UltraViolet-VISible*) i FTIR spektroskopija (Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom). Veličina dobivenih čestica nanokompozita s oba reducirajuća agensa je bila približno uniformna u rasponu od 2 do 10 nm, a nakon ispiranja i centrifugiranja taj se raspon drastično mijenja te dolazi do njihove aglomeracije, tj. do povećanja njihovih dimenzija.

Ključne riječi: nanokompozit, nanotehnologija, sinteza, Ag nanočestice, SiO₂ nanočestice

ABSTRACT

Research in the field of nanotechnology has intensified in the last few decades. Everything from synthesis to the application of nanostructures in various fields of human activity is being explored. The aim of this work is to synthesize Ag/SiO₂ nanocomposites. It was synthesized using two different reducing agents, sodium borohydride (NaBH₄) and dopamine hydrochloride (DOPA). The characterization of the obtained nanocomposite was performed using instrumental analytical techniques, such as Dynamic Light Scattering (DLS), UV-VIS spectrophotometry (UltraViolet-VISible) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The particle size of the nanocomposites with both reducing agents was approximately uniform in the range of 2 to 10 nm. After washing and centrifugation this range changes drastically and their agglomeration of the particles occurs, and their size dimensions increases.

Key words: nanocomposite, nanotechnology, synthesis, Ag nanoparticles, SiO₂ nanoparticles

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI UVOD	2
2.1	„NANO“	2
2.2	NANOTEHNOLOGIJA	2
2.3	POVIJESNI KONTEKST NANOČESTICA	3
2.4	SVOJSTVA NANOČESTICA	5
2.4.1	SPECIFIČNA POVRŠINA NANOČESTICA.....	5
2.4.2	KVANTNI FENOMENI NA NANORAZINI	5
2.5	KLASIFIKACIJA NANOČESTICA	7
2.6	SINTEZA NANOČESTICA	8
2.6.1	„TOP-DOWN“ SINTEZA	8
2.6.2	„BOTTOM-UP“ SINTEZA	8
2.7	STABILIZACIJA NANOČESTICA.....	9
2.8	Ag NANOČESTICE.....	10
2.8.1	SINTEZA NANOČESTICA SREBRA	10
2.8.2	SVOJSTVA Ag NANOČESTICA.....	12
2.8.3	PRIMJENA Ag NANOČESTICA	12
2.9	SiO ₂ NANOČESTICE	14
2.9.1	DOBIVANJE AMORFNOG SiO ₂	14
2.9.2	SVOJSTVA SiO ₂ NANOČESTICA	15
2.9.3	PRIMJENA SiO ₂ NANOČESTICA.....	15
2.10	NANOKOMPOZITI.....	16
3	EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1	KEMIČKE.....	17
3.2	INSTRUMENTI	17
3.3	INSTRUMENTALNE METODE	18
3.3.1	DINAMIČKO RASPRŠENJE SVJETLOSTI (DLS)	18
3.3.2	UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA	22
3.3.3	IR SPEKTROSKOPIJA	23
3.4	OPIS RADA	27

4	REZULTATI I RASPRAVA.....	28
4.1	DLS-ANALIZA; RASPODJELA VELIČINA ČESTICA.....	30
4.2	UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA.....	32
4.3	FTIR ANALIZA.....	33
5	ZAKLJUČAK	34
6	POPIS SIMBOLA.....	35
7	LITERATURA.....	36
8	ŽIVOTOPIS	38

1 UVOD

Nanotehnologija kao znanstvena disciplina koja se bavi stvarima i pojavama na nanorazini sve više potiče istraživanja u tom području koja su sve intenzivnija u zadnjim godinama. Istražuje se sve od sinteze do primjene nanostrukture u raznim područjima ljudskog djelovanja, te specifičnih pojava i svojstava na nanorazini koja posebno privlače pozornost, poput njihove velike specifične površine i kvantnih efekata, o čemu će više riječi biti kasnije. Nanočestice srebra su odavno postale jedne od najkorištenijih metalnih nanočestica. U prvom redu razlog za to je jedinstveno svojstvo srebra zbog izvrsnog antimikrobnog svojstva, koje je poznato više od 2000 godina, time su nanočestice srebra našle mogućnost šire primjene na mjestima koja su podložna za razmnožavanje mikroorganizama. Razlog više za upotrebu nanočestica srebra je taj što bakterije još uvijek nisu našle mehanizam kojim bi se oduprle njihovom djelovanju. No s nanočesticama srebra valja biti oprezan jer njihovim nagomilavanjem u okolišu one negativno djeluju na okoliš baš zbog svojih antimikrobnih svojstava. Nanočestice SiO_2 , zbog njihove vrlo velike specifične površine i mogućnosti adsorpcije tvari na njihovu površinu, također nalaze široku primjenu. U nanotehnologiji nanočestice SiO_2 se dosta često funkcionaliziraju raznim tvarima ili tehnikama u svrhu dobivanja novih svojstava, a time se dobiva mogućnost za novi način primjene SiO_2 nanočestica.

2 TEORIJSKI UVOD

2.1 „NANO“

Riječ nano dolazi od grčke riječi *nano*, što znači patuljak, a koristi je Međunarodni sustav za mjerne jedinice (SI sustav) za iskazivanje milijarditog dijela (10^{-9}) mjerne jedinice [1]. Nanočesticom se može nazvati svaka jedinka kojoj je bar jedna dimenzija u rasponu od 1 do 100 nm. Ovakva definicija je donekle proizvoljna, ali se slaže s većinom znanstvene literature u tom području. Unutar navedenog raspona dimenzija dolazi do pojava karakterističnih za nano dimenzije [2].

2.2 NANOTEHNOLOGIJA

Ne postoji jedinstvena definicija nanotehnologije, svatko tko se bavi područjem nano dimenzija ima svoju definiciju. Tako Kraljevska inženjerska akademija Velike Britanije nanotehnologiju definira kao *„osmišljavanje, karakterizaciju, proizvodnju i primjenu materijala, naprava i sustava kontrolom oblika i veličine na nanorazini, gdje nanorazina podrazumijeva područje veličina od 1 do 100 nm.“* Nacionalna svemirska agencija, NASA, SAD nanotehnologiju vidi kao *„kreiranje funkcionalnih materijala, naprava i sustava kontrolom materijala na nanometarskoj skali (1-100 nm) te iskorištavanje novih fenomena i svojstava (fizikalnih, kemijskih i bioloških) koji se javljaju pri ovim dimenzijama.“* Nacionalno znanstveno i tehnologijsko vijeće, NSTC, SAD govori o nanotehnologiji kao *„istraživanju i razvoju tehnologije na atomskoj, molekulskoj ili makromolekulskoj razini zbog temeljnog razumijevanja fenomena i materijala na ovoj skali veličina te kreiranja i korištenja struktura, naprava i sustava koji imaju nova svojstva i funkcije upravo zbog svoje male veličine.“* Nanorječnik, Nanotechnology Perceptions definira nanotehnologiju kao *„namjernu i kontroliranu manipulaciju, precizno postavljanje, mjerenje, modeliranje i proizvodnja materijala na nanoskali radi stvaranja materijala, naprava i sustava s fundamentalno novim svojstvima i funkcijama.“* Neki nanotehnologiju definiraju kao *„inženjerstvo materijala s atomskom preciznošću“* ili kao *„skupinu tehnologija u kojima se struktura tvari kontrolira na nanometarskoj skali da bi se proizveli novi materijali i naprave s korisnim i jedinstvenim svojstvima.“* Ova definicija čak dovodi u pitanje postojanje nanotehnologije. Neki smatraju da korištenje naziva u množini *„nanotehnologije“* pravilnije, od onog u jednini *„nanotehnologija“*, jer smatraju da se ovdje radi o skupu različitih tehnologija, a ne o posebnoj ili novoj tehnologiji. Ali ipak prevladava razmišljanje da se radi o posebnoj i jedinstvenoj tehnologiji karakteriziranoj kontrolom na nanoskali. Nacionalna nanotehnološka

inicijativa (National Nanotechnology Initiative, NNI) koju je osnovala Vlada SAD-a definirala je tipične značajke nanotehnologije:

- kao „*istraživanje i razvoj tehnologije radi razumijevanja i kontrole materijala s dimenzijama u približnom rasponu 1-100 nm*“
- „*sposobnost razumijevanja, stvaranja i korištenja struktura, naprava i sustava koji imaju fundamentalno nova svojstva zahvaljujući nanodimenzijama*“
- „*sposobnost dobivanja slike, mjerenja i modeliranja te manipulacije materijalima na nanorazini u cilju iskorištavanja njihovih svojstava i funkcionalnosti*“
- „*sposobnost integracije ovih svojstava i funkcionalnosti u sustave nano do makroskopskih veličina*“

Prefiks nano se dosta često koristi za materijale, naprave i sustave izvan zavedenih značajki poglavito u komercijalne svrhe zbog velikog marketinškog potencijala [2].

2.3 POVIJESNI KONTEKST NANOČESTICA

Nanomaterijali se nalaze u uporabi već tisućama godina, međutim ništa se nije znalo o njihovoj veličini i svojstvima. Prve nanočestice koje je napravio čovjek bili su koloidno dispergirani pigmenti koji su se koristili u starom Egiptu kao tinta [1].

Jedan od najstarijih primjera upotrebe nanočestica u povijesti nalazimo u Rimskom Carstvu u 4.st. gdje su nanočestice srebra i zlata korištene kao pigment za Likurgov pehar. Staklo pehara zbog nanočestica postaje dikroično; na izravnom svjetlu poprima zelenu boju, a ukoliko se svjetlost širi kroz staklo pehara tj. ukoliko se izvor svjetlosti nalazi iza pehara poprima crvenu boju. Razlog tomu je što veće srebrne nanočestice izazivaju raspršenje svjetla pa pehar tada izgleda zeleno, a manje nanočestice zlata rezonancijom površinskih plazmona adsorbiraju dio spektra vidljive svjetlosti što se onda vidi kao crveno obojenje stakla [2]. Boja nanočestica zlata ovisi o veličini i obliku nanočestice, tako manje i sferične nanočestice staklu daju crvenu boju, a veće i izduženije nanočestice staklo boje ljubičasto ili plavo [1].

Michael Faraday bio je prvi znanstvenik koji se bavio istraživanjima nanočestica, posebno zlatnim koloidima, te je 1857. uočio da su njihova optička svojstva različita od svojstava metalnog zlata. Njegovo otkriće povezanosti veličine čestica i boje njihove suspenzije smatra se početkom nanoznanosti i nanotehnologije kakvu danas poznajemo [3].



SLIKA 1. Likurgov pehar [4]

1959. Richard Feynman, fizičar i dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1965., održao je predavanje na godišnjem sastanku Američkog fizikalnog društva pod nazivom „*Na dnu ima mnogo mjesta!*“ (eng. „*There`s Plenty of Room at the Bottom!*“) [5], gdje je izložio da će se materijali i uređaji jednoga dana moći izraditi s atomskom preciznošću bez kršenja zakona fizike. Cilj mu je bio istražiti područje mikrotehnologije, kako bi se razvila nova tehnologija sposobna za proizvodnju, sastavljanje i umnožavanje malih komponenata [1,5,6].

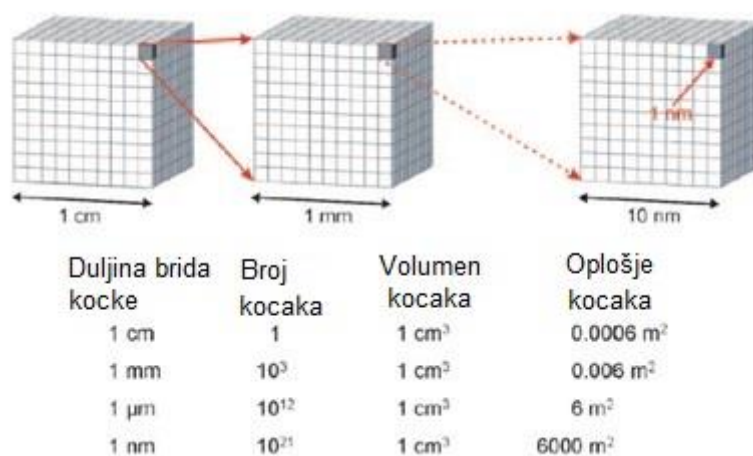
Tijekom 70-tih i 80-tih godina 20. stoljeća istraživanja na području nanotehnologije su napredovala zajedno s pojavom novih i usavršavanjem postojećih instrumentalnih metoda analize, kao što su masena spektroskopija (MS), infracrvena spektroskopija (IR), infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom (FTIR), te tehnikama elektronske mikroskopije; skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i transmisijским elektronskim mikroskopom (TEM). Time se nanotehnologija počela proučavati u okviru mnogih znanosti kao što su biologija, kemija, fizika, znanost o materijalima i drugima [6].

Napredovanjem znanosti i znanstvenih disciplina, nanočestice su do danas ostale predmet istraživanja. Istraživanja su usmjerena na razumijevanje podrijetla svojstava koja su specifična za nanorazinu, zajedno s razvojem i primjenom novih instrumenta i tehnika za promatranje, mjerenje i manipulaciju na nanorazini, koji omogućuju sintezu visoko kvalitetnih nanočestica sa željenom morfologijom za specifičnu primjenu, što pridonosi većoj minijaturizaciji i složenosti tehničkog razvoja. To znači da nanočestice ne možemo zvati samo „malim česticama“ kako su prvi puta nazvane 1980-tih, već ih se mora proučavati neovisno s postojećim novim svojstvima i uspostavom novih teorija [6].

2.4 SVOJSTVA NANOČESTICA

2.4.1 SPECIFIČNA POVRŠINA NANOČESTICA

Kao što je već rečeno u prvom poglavlju, nanočesticom se može nazvati svaka čestica kojoj je bar jedna dimenzija u rasponu od 1 do 100 nm. Posljedica tako male veličine čestica je izrazito velika specifična površina, što dokazuje i misaoni eksperiment prikazan na slici 2. Imamo kocku brida duljine 1 cm, koju prvo podijelimo na kocku duljine brida 1 mm, te zatim nju podijelimo na kocku duljine brida 1 nm. Ukupni volumen kocaka ostaje isti, ali broj pojedinačnih kockica i njihova površina višestruko je narasla. Površina 10^{21} „nanokockica“ iznosi 6000 m^2 , što je ekvivalentno površini prosječnog nogometnog terena, stvoreno od kocke volumena 1 cm^3 . U usporedbi s tvarima makroskopskih dimenzija, kod nanočestica možemo očekivati da će njihova specifična površina snažno utjecati na fizikalno-kemijska svojstva [2]. Na nanorazini dolazi do značajnog povećanja omjera atoma na površini u odnosu na unutrašnjost čestice, dok je kod čestica makroskopskih dimenzija taj omjer gotovo zanemarivo mali. Kod nanočestica, izrazito malih dimenzija, moglo bi se reći da se većina atoma nalazi na površini čestice, što bitno utječe na svojstva nanočestica [1].



SLIKA 2. Prikaz misaonog eksperimenta za prikaz specifične površine nanočestica [2].

2.4.2 KVANTNI FENOMENI NA NANORAZINI

Od kvantnih fenomena na nanorazini ističu se efekt kvantne veličine, kvantno ograničenje i efekt tuneliranja. Na nanorazini dolazi do promjene u elektronskoj strukturi čestice u odnosu na makroskopsku veličinu čestice. Mijenja se gustoća stanja u elektronskim vrpama. Iz kontinuirane gustoće stanja u vrpce, koja je karakteristika tvari makroskopskih

dimenzija, dolazi do pojave diskretnih energijskih razina, a razmaci između njih postaju sve veći. Tako nanočesticu možemo gledati kao malu nakupinu atoma koja postaje nalik atomu s diskretnim energijskim razinama, i njihovo se energetska stanje može opisati kvantno-mehaničkim pristupom, što se naziva efektom kvantne veličine [1].

Prelaskom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu dolazi do stvaranja para elektron-šupljina koji se naziva eksciton. Udaljenost elektrona i šupljine zove se Bohrov radijus ekscitona i ovisi o vrsti tvari nanočestice. U poluvodičima Bohrov radijus ekscitona iznosi nekoliko nanometara, pa tako u velikom kristalu poluvodiča eksciton se može slobodno kretati kroz poluvodič. Dok u nanočestici poluvodiča Bohrov radijus ekscitona je približno jednak veličini nanočestice te je eksciton ograničen u kretanju, a to stanje naziva se kvantno ograničenje. Do pojave kvantnog ograničenja uglavnom dolazi kod dimenzija do 30 nm. Ako su u nanočestici poluvodiča ekscitoni ograničeni u sve tri prostorne dimenzije, takva nanočestica naziva se kvantnom točkom (*eng. quantum dot*), ako je kretanje ekscitona ograničeno u dvije dimenzije radi se o kvantnoj žici (*eng. quantum wire*), a kada je ograničenje samo u jednoj dimenziji govorimo o kvantnoj jami (*eng. quantum well*). Kvantne točke, žice i jame se zajedno nazivaju kvantnim materijalima [1].

Fenomeni na nanorazini ne mogu se u potpunosti objasniti klasičnom mehaničkim modelom, već se objašnjavaju pomoću kvantne mehanike. Prema klasičnoj mehanici elektron da bi preskočio određenu energetska barijeru mora imati dostatnu kinetičku energiju. Efekt tuneliranja je kvantno mehanički fenomen koji omogućava da elektroni prođu zabranjenu zonu koja je veća od kinetičke energije elektrona. To objašnjava valna priroda elektrona koju elektron posjeduje prema kvantno mehaničkom modelu. Takvo ponašanje elektrona omogućuje tuneliranje kroz sloj izolatora. Što je u skladu s Schrödingerovom jednačinom vjerojatnosti pronalaženja elektrona na određenoj udaljenosti od jezgre, gdje je ta udaljenost definirana kvadratom amplitude valne funkcije. Posljedica efekta tuneliranja je pojava toka struje, te na tom efektu počiva rad pretražnog tunelirajućeg mikroskopa [1].

2.5 KLASIFIKACIJA NANOČESTICA

Nanočestice se mogu razvrstati prema dimenzionalnosti, sastavu, morfološkim svojstvima, uniformnosti i mogućnosti aglomeracije [7,8].

U ovisnosti o broju dimenzija, nanočestice mogu postojati kao nultodimenzionalni (0D), jednodimenzionalni (1D), dvodimenzionalni (2D), trodimenzionalni (3D) nanomaterijali. Za svaki razred dimenzionalnosti postoje određena karakteristična svojstva pa tako nultodimenzionalni nanomaterijali imaju veliku specifičnu površinu, jednodimenzionalni nanomaterijali imaju mogućnost raspršenja svjetlosti, dvodimenzionalni nanomaterijali imaju vrlo glatke površine što im omogućuje visoku adheziju, a trodimenzionalni nanomaterijali su nositelji velike mobilnosti [7,8].

Nanočestice mogu biti sastavljene od jedne komponente ili više komponenata, a tada se nazivaju nanokompozitima. Jednokomponentni nanomaterijali mogu se danas jednostavno sintetizirati, a u prirodi su prisutniji višekomponentni nanokompoziti kao aglomerati različitog sastava [7,8].

Nanočestice su prisutne u različitim oblicima i veličinama, pa su tako prema svome obliku dobili ime. Postoje nanocijevi, nanospirale, nanopiramide, nanokocke, nanosfere, nanonožice i različiti nespecifični oblici. Nanosfere zbog najmanjeg omjera površine i volumena termodinamički su najstabilnije. Oblik ovisi o interakciji nanočestice sa stabilizatorima, prirodi materijala i procesu sinteze [7,8].

Jedan od ciljeva sinteze nanočestica je dobiti čestice uniformne veličine i oblika jer se tako dobiva homogeni materijal jednakih svojstava na cijelom svom području [7,8].

Nanočestice mogu biti u obliku raspršenog aerosola, suspenzija, koloida ili formirati agregate, a to ovisi o njihovim kemijskim i elektromagnetskim svojstvima, pa tako nanočestice s izraženim magnetskim svojstvima imaju sklonost aglomeriranju, što se sprječava nanošenjem ne magnetičnog materijala na površinu nanočestica, čime se smanjuje mogućnost aglomeracije čestica. Aglomeracijom dolazi do povećanja nanočestica i njihove pretvorbe u makročestice, a samim time se gube specifična svojstva karakteristična za nanorazinu [7,8].

2.6 SINTEZA NANOČESTICA

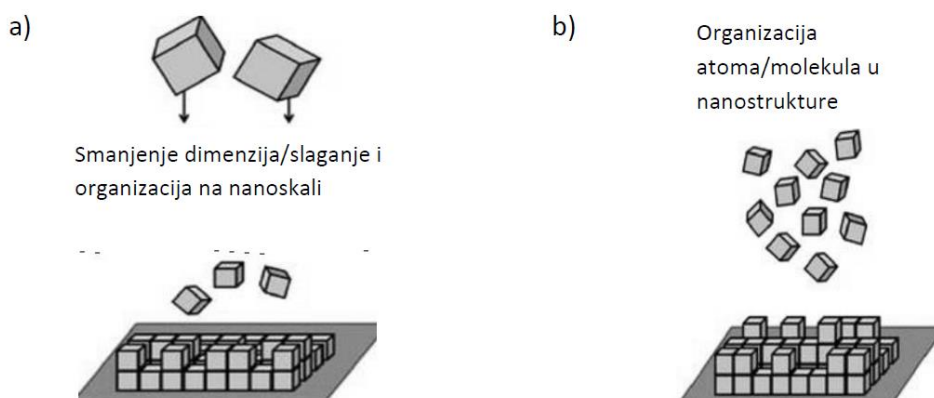
Zbog vrlo velikog interesa za nanočestice u raznim područjima znanosti, ustanovljene su razne metode sinteze nanočestica. Postoje dva glavna pristupa sintezi nanočestica; „*top-down*” sinteza i „*bottom-up*” sinteza [9].

2.6.1 „*TOP-DOWN*” SINTEZA

„*Top-down*” sinteza u doslovnom prijevodu znači „odozgo prema dolje”. Primjenjuje metode usitnjavanja (lomljenje, rezanje, mljevenje) čestica makromaterijala do funkcionalne nanostrukture. Neke od tehnika koje se primjenjuju u „*top – down*” pristupu sintezi su mokro ili suho mljevenje i reaktivno mljevenje. Prednost ovakvog načina sinteze je to što omogućava stvaranje čestica podjednake veličine, a nedostaci su to što dolazi do aglomeracije nanočestica i njihovog onečišćenja materijalom iz uređaja za mljevenje. Ovom metodom se dobivaju čestice većih dimenzija, pri čemu je vrlo malo čestica manjih od 50 nm. Ipak, ova metoda ima širu primjenu u industriji jer omogućuje proizvodnju veće količine nanočestica uz male troškove [7].

2.6.2 „*BOTTOM-UP*” SINTEZA

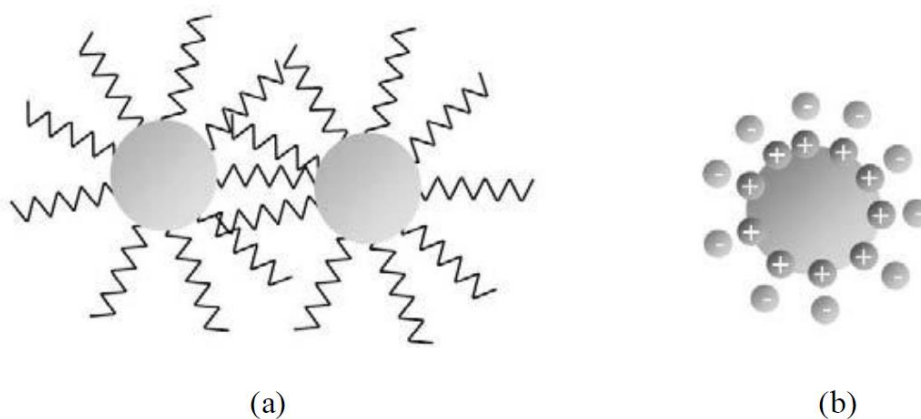
Drugi pristup sintezi nanočestica, „*bottom-up*” („odozdo prema gore”), popularniji je u odnosu na „*top-down*” pristup. Nanočestice se ovim pristupom sintetiziraju iz jednostavnijih jedinica, pri čemu se procesima nukleacije i rasta, atomi ili molekule na uređeni način slažu u složenije strukture. Ovaj pristup sinteze omogućava sintezu u plinskoj i tekućoj fazi [7].



SLIKA 3. Osnovni pristupi sintezi nanomaterijala: a) odozgo prema dolje (eng. *top-down*); b) odozdo prema gore (eng. *bottom-up*) [7]

2.7 STABILIZACIJA NANOČESTICA

Koloidi, čestice raspršene u tekućem mediju, termodinamički su nestabilne i teže aglomeriranju. Kako bi se izbjegao daljnji rast i aglomeracija čestica treba stabilizirati koloid. Dvije su glavne vrste stabilizacije koje se koriste za sprječavanje aglomeracije i stvaranje dugotrajnog metastabilnog stanja nanočestica u otopini. Sterička stabilizacija podrazumijeva vezanje dugolančanih organskih molekula (npr. oleinske kiseline) na površinu metalnih nanočestica, pri čemu je onemogućeno njihovo međusobno približavanje. Druga vrsta stabilizacije je elektrostatska stabilizacija koja se temelji na formiranju električnog dvosloja oko nanočestica. Adsorpcijom ionskih vrsta (npr. H^+ , OH^- , NO_3^- , $RCOO^-$) na površini čestice generira se naboj. Ovako adsorbirani ioni na površini čestice čine nepomičan sloj, kojeg okružuje difuzni sloj. Približavanjem dviju stabiliziranih čestica uslijed Coulombovih odbojnih sila, dolazi do njihova međusobna odbijanja. [10,7].



SLIKA 4.: Osnovni načini stabilizacije koloida: (a) sterička; (b) elektrostatska stabilizacija [6].

2.8 Ag NANOČESTICE

Nanočestice srebra su jedne od najkorištenijih metalnih nanočestica [1]. Razlog tomu je to što nanočestice srebra posjeduju jedinstvena svojstva. Stoljećima je poznato da srebro posjeduje visoko antibakterijsko djelovanje, pa tako i njegove nanočestice posjeduju to svojstvo, a najvažnija je činjenica da bakterije nisu našle način kako bi se oduprle njihovom djelovanju, tj. nisu razvile rezistenciju [7].

2.8.1 SINTEZA NANOČESTICA SREBRA

S obzirom na široku primjenu nanočestica srebra razvili su se razni načini sinteze nanočestica srebra koji se mogu podijeliti u tri kategorije: fizikalna sinteza, kemijska sinteza i biološka sinteza.

2.8.1.1 FIZIKALNA SINTEZA

Kod fizikalne sinteze primjenjuju se dva postupka: 1. isparavanje-kondenzacija; 2. laserska obrada materijala.

Postupak „isparavanje-kondenzacija“ temelji se na isparavanju izvornog materijala, pri atmosferskom tlaku, u prisutnosti inertnog plina, u cijevnoj peći, i nakon kojeg hlađenjem dolazi do kondenzacije nanočestica. Nedostatak ovog postupka sinteze je taj što cijevna peć zauzima veliki prostor, troši veliku količinu energije, potrebna snaga grijača je do nekoliko kW, što uzrokuje velike troškove postupka. Potrebno je nekoliko desetaka minuta da se postigne stabilna radna temperatura. Ovaj postupak osim za dobivanje nanočestica srebra, koristi se i za dobivanje nanočestica zlata, olovnog (II) sulfida i fulerena. Postoji i druga metoda kojom se materijal može ispariti. Pomoću malih keramičkih grijača koji imaju lokalna područja grijanja. Grijač može postići vrlo visoku temperaturu u vrlo kratkom vremenu (u nekoliko sekundi), te na samom grijaču ne postoji temperaturni gradijent, što ga čini prikladnijim za sintezu nanočestica od cijevne peći. Grijači nisu raspoređeni na cijelom području, pa je između grijača i na području oko grijača prisutan veliki temperaturni gradijent koji omogućava brzo hlađenje, a time se dobivaju male nanočestice velike koncentracije što je prednost ovog načina sinteze [7,11].

Drugi postupak fizikalne sinteze je laserska obrada materijala, gdje manji dio materijala isparava, to se postiže tako da je laserska zraka visoke energije usmjerena na lokalno područje materijala koje se zagrijava te isparava. Svojstva nanočestica dobivenih laserskom obradom materijala ovisit će o valnoj duljini, duljini laserskog pulsiranja, duljini

trajanja obrade materijala, mediju, prisutnosti površinski aktivnih tvari, koji omogućavaju stabilnost nanočestica i ograničavaju njihovu veličinu. Laserskom obradom materijala dobiva se manje nanočestica, a koristi se za dobivanje nanočestica materijala s vrlo visokom temperaturom isparavanja [7,11].

2.8.1.2 KEMIJSKA SINTEZA

Kemijska sinteza je jedna od najčešćih metoda sinteze nanočestica srebra kao koloidnih disperzija u vodi ili organskom otapalu. Redukcijom iona srebra Ag^+ u vodenoj otopini dobiva se koloidno srebro promjera čestica nekoliko nanometara. Najčešće korištena redukcijska sredstva su natrijev borhidrid (NaBH_4), citrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) i elementarni vodik (H_2). U početku, dolazi do redukcije različitih kompleksa s ionima Ag^+ što dovodi do stvaranja atoma srebra (Ag^0). Zatim se atomi srebra aglomeriraju u oligomerne nakupine, te na kraju dolazi do stvaranja koloidnih čestica srebra. Korištenjem jačeg redukcijskog sredstva kao što je borhidrid nastaju male monodisperzne čestice, Upotrebom slabijeg redukcijskog sredstva poput citrata, redukcija iona srebra je sporija i raspodjela veličina čestica je široka [11].

Tijekom sinteze nanočestica potrebno je koristiti zaštitna sredstva za stabilizaciju disperznih nanočestica, takva sredstva vežu se za površinu nanočestica kako bi spriječili njihovu aglomeraciju [11].

Općenito, za kemijsku sintezu nanočestica potrebne su tri osnovne komponente: 1. metalni prekursor; 2. reducirajući agens; 3. stabilizirajući agens [8,7].

2.8.1.3 BIOLOŠKA SINTEZA

Biološku sintezu možemo smatrati tipom kemijske sinteze, jer i za ovu vrstu sinteze su potrebne tri komponente: metalni prekursor, reducirajuće sredstvo i stabilizator. Osnovna razlika je ta što su reducirajuće sredstvo i stabilizator sintetizirali živi organizmi, kao što su bakterije, gljive, kvasac, alge ili biljke. I stanična membrana ima ulogu u sintezi nanočestica, tako da negativno nabijena membrana djeluje kao redukcijsko sredstvo s pozitivno nabijenim ionima srebra i reducira ih u nanočestice. Zbog korištenja prirodnih tvari, sinteza nanočestica nije štetna za okoliš, te se naziva još i „zelena sinteza“. Uz to, prednost im je i to što se redukcija odvija puno brže u odnosu na konvencionalne načine sinteze. No nedostatak ovog načina sinteze je taj što se dobivaju vrlo ograničene količine nanočestica, pa se još uvijek češće upotrebljava kemijska sinteza [7,8,11].

2.8.2 SVOJSTVA Ag NANOČESTICA

Nanočestice srebra posjeduju jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva kao što su velika električna i toplinska vodljivost, površina podložna Ramanovom raspršenju, kemijska stabilnost, katalitička aktivnost i specifična optička svojstva. No najznačajnije svojstvo im je antibakterijsko djelovanje. Nanočestice srebra pokazale su djelovanje na 16 vrsta bakterija [12]. Ono se ostvaruje na način da se nanočestice vežu na površinu stanične membrane bakterije i na taj način ometaju njene osnovne funkcije poput staničnog disanja i propusnosti same membrane. Zatim dolazi do otpuštanja Ag^+ iona iz nanočestica, koji ulaze u stanicu i reagiraju s molekulom DNA i proteinima i na taj način zaustavljaju osnovne životne funkcije bakterije. Iz ovoga je vidljivo da su za antibakterijsko djelovanje srebra odgovorni ioni srebra, što pokazuju i neka istraživanja gdje nanočestice srebra u koncentraciji od 200 ppm nisu imale antibakterijsko djelovanje dok otopine iona srebra koncentracije od samo 15 ppb imaju antibakterijsko djelovanje. Veličina nanočestica izravno utječe na njihovo antibakterijsko djelovanje. Tako nanočestice manjih dimenzija imaju izraženije baktericidno djelovanje od većih čestica, a razlog tomu leži u činjenici da manje čestice lakše otpuštaju ione srebra i lakše se vežu za staničnu membranu bakterija [12,7].

2.8.3 PRIMJENA Ag NANOČESTICA

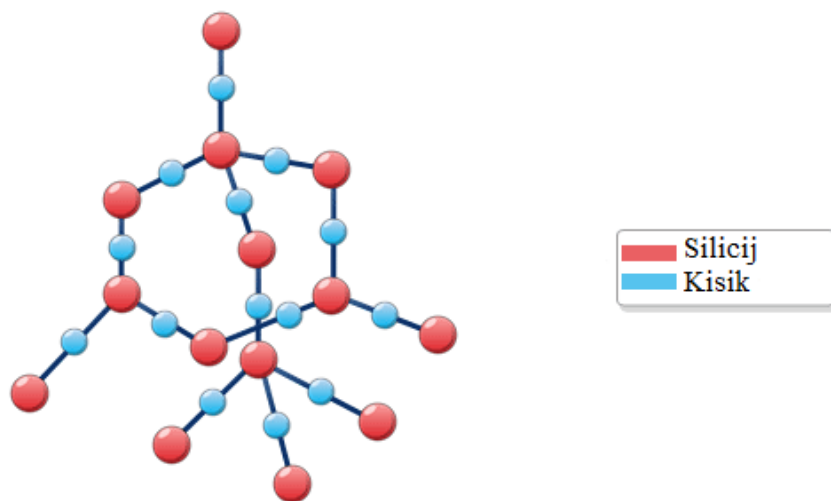
Kao što je već ranije rečeno nanočestice srebra su jedne od najkorištenijih nanočestica. Primjena nanočestica srebra uglavnom se temelji na njihovom antibakterijskom djelovanju. Tako nanočestice srebra svoju primjenu nalaze u dezinfekciji zraka gdje se nanočestice ugrađuju u filtere zraka u ventilacijskim sustavima i sustavima grijanja i klimatizacije, te sprječavaju razmnožavanje i nakupljanje mikroorganizama i time se povećava kvaliteta zraka u prostoriji. Koriste se i za dezinfekciju pitke vode gdje se nanočestice srebra sintetiziraju kemijskim putem i nanose se na keramički materijal te s molekulom 3-aminopropiltriethoxysilana (APTES) čine nanokompozit, tu dolazi do polaganog otpuštanja Ag^+ iona koji dezinficiraju vodu. Nanočestice srebra koriste se i kao sastojak boja i premaza na površinama gdje je prisutna velika cirkulacija ljudi, a samim time stvara se dobra podloga za razvoj mikroorganizama, to su uglavnom površine na javnim mjestima gdje se nanočestice srebra dispergiraju u boji i premazu. Takve boje i premazi mogu se koristiti na drvu, staklu, čeliku i raznim polimernim materijalima. Primjenjuju se i kao sastojak ambalaže za prehrambene proizvode jer zbog antimikrobnog djelovanja stvaraju atmosferu nepovoljnu za njihovo razmnožavanje čime se produljuje rok upotrebe hrane i ona ostaje dulje svježja. No ne

koriste se nanočestice srebra samo zato što imaju antimikrobno djelovanje, već one povećavaju vlačnu čvrstoću materijala do 40 % što omogućuje smanjenje količine materijala u proizvodnji ambalaže, povećava se termička stabilnost, smanjuje se propusnost ambalaže na plinove, vlagu, hlapljive komponente i UV zračenje. Također zbog antimikrobnog djelovanja, nanočestice srebra se koriste u medicinske svrhe, pa tako se koriste u zavojima, medicinskom tekstilu, implantatima gdje uz antimikrobno djelovanje nanočestice srebra štite materijal od trošenja [8,7]. U 2020. godini provedena su istraživanja antivirusnog djelovanja nanočestica srebra na virus SARS-CoV-2 koji je uzrokovao globalnu pandemiju bolesti COVID-19, pri čemu su se nanočestice srebra pokazale kao vrlo snažno antivirusno sredstvo. Naime, dokazano je kako nanočestice promjera od 2 do 15 nm pri koncentraciji od najmanje 20 ppm djeluju citotoksično na virus SARS-CoV-2 [13].

Uz sva svojstva koja posjeduju nanočestice srebra, ona mogu i negativno utjecati na ljudski i životinjski organizam. Procjenjuje se da se tone srebra ispušta u okoliš iz industrijskog otpada, a toksičnost srebra u okolišu uglavnom je posljedica slobodnih iona srebra. Ioni srebra utječu negativno na način da uzrokuju trajno plavkasto-sivo obojenje kože (argirija) ili bjeloočnice (argiroza), a izloženost spojevima srebra izaziva oštećenje jetre i bubrega, iritacije oka, kože dišnih putova i crijeva i negativno utječu na crvena krvna zrnca, eritrocite [12].

2.9 SiO₂ NANOČESTICE

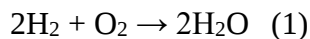
Nanočestice SiO₂, poznate su i pod nazivom pirogena silika, zapravo su čestice amorfno silicijeva (IV) oksida, u kojem su atomi silicija povezani kovalentnom vezom. Amorfni SiO₂ je jedna od komponenta pijeska, a u prirodi može se pronaći i kao mineral kvarc, kristobalit i tridimit. Danas su nanočestice silike jedne od najčešće upotrebljivanih čestica. Prva komercijalna primjena nanočestica silike bila je na početku 20. stoljeća, tijekom Prvog svjetskog rata kada je korišten kao adsorpcijsko sredstvo u plinskim maskama. Vremenom se pojavljuju nove vrste sintetskog polidisperznog, amorfno SiO₂ [1,14].



SLIKA 5. Struktura SiO₂ [14]

2.9.1 DOBIVANJE AMORFNOG SiO₂

Amorfni SiO₂ dobiva se pirogenim postupkom, visokotemperaturnom plamenom hidrolizom SiCl₄ u plamenu plina praskavca. Homogena smjesa plinovitog SiCl₄, H₂, zraka, i uz dodatak inertnog plina, izgara u plameniku, u hlađenom reaktoru, prema sljedećim jednadžbama:



Izgaranjem takve homogene smjese dolazi do nastajanja amorfni čestica SiO₂ jednakih dimenzija. Promjenom količine SiCl₄, viška H₂ i duljinom zadržavanja nastalog SiO₂ u reaktoru može se mijenjati veličina čestica, a time se mijenja specifična površina čestica. Nastali HCl se djelomično adsorbira na površini čestica SiO₂ pa se ispire vodenom parom i zrakom u reaktoru s fluidiziranim slojem [1].

2.9.2 SVOJSTVA SiO₂ NANOČESTICA

Nanočestice SiO₂ su bezbojne ili bijele boje. Ne reagiraju s vodom i otporne su na djelovanje većine kiselina, osim fluorovodične. Nanočestice SiO₂ dobivene pirogenim postupkom su vrlo čiste, imaju promjer čestica od 10 do 40 nm i specifične površine od 50 do 380 m²g⁻¹ [14,1].

2.9.3 PRIMJENA SiO₂ NANOČESTICA

Nanočestice SiO₂ imaju vrlo široku primjenu, koriste se za izradu prozorskog stakla i drugih staklenih proizvoda, cementa, stakloplastike, keramičkog emajla, lakog i vatrostalnog betona, optičkih vlakana [14].

Nanočestice SiO₂ pokazuju dobra svojstva kao punila za ljepila i brtvila, dodatkom nanočestica SiO₂ u brtvilo ili ljepilo dolazi do formiranja mrežaste strukture čime se povećava brzina i učinak lijepljenja i time povoljno utječe na barijerna svojstva brtvila, poboljšava im mehanička i reološka svojstva. Čime omogućuju spajanje različitih materijala, od metalnih do biopolimernih materijala [14]. Pa tako i same koloidne mezoporozne čestice silike se koriste kao adheziv za hidrogelove i tkiva [15].

Nanočestice SiO₂ se primjenjuju kao sastojak premaza, zbog stvaranja trodimenzionalne mrežaste strukture i velike specifične površine povećavaju čvrstoću i poboljšavaju završnu obradu premaza te štite pigment boje da duže zadrži svoju izvornu boju i ne izbljedi, koriste se za sprečavanje korozije metala, udio SiO₂ u premazu mora biti između 0,5% i 2% [14]. U tekstilnoj industriji nanočestice SiO₂ se ugrađuju u vlakna tkanine kako bi štitile od UV-zračenja, a služe i kako bi se usporilo starenje tkanine [14]. Zbog svoje velike specifične površine, velike poroznosti i dobre površinske aktivnosti nanočestice SiO₂ se koriste kao nosači katalizatora u kemijskoj industriji, radi istih svojstava primjenjuju se kao nosač fungicida čime omogućuju dugotrajniju zaštitu od gljivica zbog jednolikog otpuštanja fungicida [14]. Također, nanočestice SiO₂ dodaju se sredstvima za podmazivanje kako bi se na površini metala stvorio sloj SiO₂ koji dodatno štiti metal cjevovoda od abrazije uzrokovane tokom fluida pod visokim tlakom [16]. Mogu zamijeniti čađu kao sredstvo za ojačavanje i protiv starenja polimera gume [14]. Nanočestice SiO₂ imaju vrlo dobru biokompatibilnost te se zato koriste kao prijenosnik bioloških molekula u staničnoj funkcionalizaciji [14]. U farmaceutskoj industriji se upotrebljavaju kao jedna od najvažnijih pomoćnih tvari [14]. U prehrambenoj industriji nanočestice SiO₂ imaju višestruku ulogu, upotrebljavaju se kao

antikoagulant (tvar za sprečavanje stvaranja grudica), kao zgušnjivač, pjenilo i kao tvar koja regulira sadržaj vlage [14].

2.10 NANOKOMPOZITI

Nanokompoziti su višefazni čvrsti materijali, s najmanje dvije fizički različite komponente, te jasnom faznom granicom i najmanje jednom dimenzijom manjom od 100 nm, što rezultira materijalom boljih svojstava u usporedbi s pojedinim sastojcima kompozita. Takvi materijali imaju veliki raspon primjena jer se mogu sintetizirati na način da njihova svojstva odgovaraju željenim zahtjevima. Jedan od primjera nanokompozita su polimerni nanokompoziti koji postaju alternativa konvencionalnim polimerima. Takvi nanokompoziti se sastoje od anorganskog punila nanodimenzija raspršenog u polimernoj matrici. Time se dobivaju nova poboljšana svojstva materijala kao što su veća vlačna čvrstoća, toplinska i kemijska otpornost, viskoelastična svojstva. Nanokompoziti se već široko koriste u različitim područjima ljudskog djelovanja kao što su transport, građevinarstvo, elektronika, itd. [6].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 KEMIČALIJE

- Srebrov nitrat (AgNO_3) (Alkaloid Skopje)
- 3,4 – dihidroksifenetilamin hidroklorid; dopamin hidroklorid (DOPA) (99%, ACROS Organics™)
- Silicijev (IV) oksid (SiO_2) (MKN- SiO_2 -015P: hidrofilni, amorfni SiO_2 , 99.5%, APS: 15 nm; SSA: $650 \text{ m}^2/\text{g}$)
- 2-amino-2-(hidroksimetil)-1,3-propandiol (TRIS)
- Natrijev borhidrid (NaBH_4)
- destilirana voda

3.2 INSTRUMENTI

- Magnetska miješalica (Heidolph MR 3001)
- Ultrazvučna miješalica (Ultrasonicator XO-650D, NANJING XIANOU INSTRUMENTS MANUFACTURE CO., LTD)
- pH metar (Mettler Toledo AG SevenGo Duo pH/Ion/DO meter SG98)
- ZetaSizer Ultra, Malvern
- Centrifuga (Sigma Laboratory Centrifuges 6-15 H)
- UV – VIS spektrofotometar (Shimadzu UV-1280)
- FTIR spektrometar (Perkin Elmer Instruments, Spectrum One FTIR spectrometer)

3.3 INSTRUMENTALNE METODE

3.3.1 DINAMIČKO RASPRŠENJE SVJETLOSTI (DLS)

Dinamičko raspršenje svjetlosti (*eng. Dynamic Light Scattering, DLS*) je instrumentalna tehnika koja omogućuje karakterizaciju nanostrukture, jedna je od najčešće primjenjivanih metoda za određivanje veličine čestica u suspenziji. Temelji se na promjeni intenziteta izvorne svjetlosti i promjeni intenziteta svjetlosti raspršene na česticama. Do raspršenja zračenja dolazi samo u heterogenim sustavima, zbog razlike u optičkim svojstvima između dispergiranih čestica i medija u kojem se one nalaze, tj. zbog razlike u optičkim svojstvima pojedinih faza u sustavu [17,18].

Djelovanjem monokromatskog zračenja, poput lasera na suspenziju u kojoj se kreću čestice Brownovim gibanjem dolazi do raspršenja svjetlosti. Brownovo gibanje je nasumično gibanje čestica do kojeg dolazi zbog sudaranja s molekulama otapala. DLS mjeri brzinu Brownovog gibanja čestica i povezuje je s veličinom čestice u suspenziji. Što je čestica suspendirana u mediju veća, to će njeno gibanje biti sporije. Brzina čestica je definirana preko translacijskog difuzijskog koeficijenta (D) koji se računa pomoću Einstein-Stokesove jednadžbe:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d} \quad (3)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, T apsolutna temperatura, η viskoznost otapala, a d hidrodinamički promjer čestice [17,18].

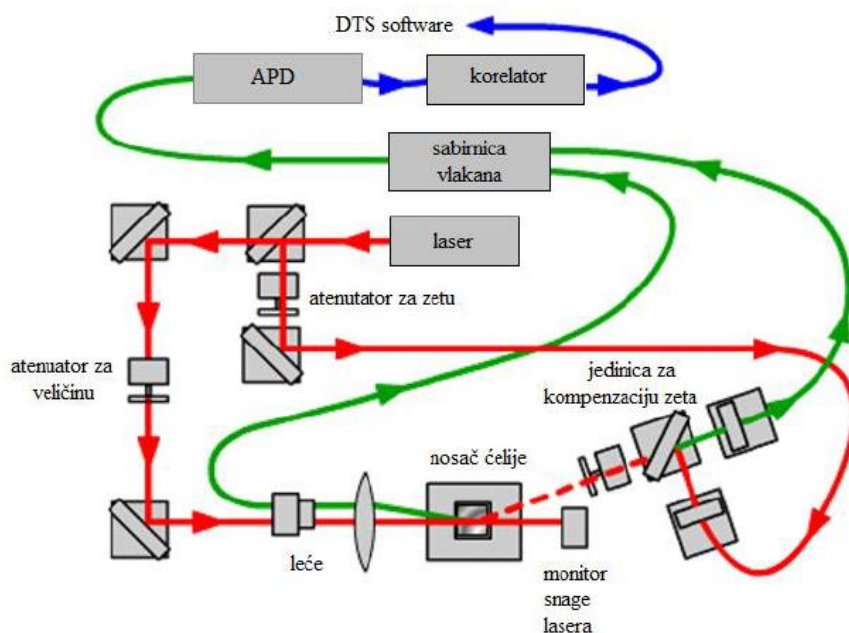
Vrijednost difuzijskog koeficijenta ovisi o veličini čestice, ionskoj jakosti medija, strukturi površine čestice i obliku čestice. Ionska jakost i vrsta iona utječu na brzinu difuzije čestice tako da mijenjaju debljinu električnog međupovršinskog sloja. Bilo koja promjena na površini čestice koja utječe na brzinu difuzije rezultirat će promjenom debljine hidrodinamičkog sloja. Velika ionska jakost medija smanjuje međupovršinski sloj, zbog čega se povećava brzina difuzije, a hidrodinamički promjer je manji i obratno [17,18].

Prilikom određivanja veličine čestica pojavljuje se problem kako izraziti veličinu nesferičnih čestica. Sfera je jedini oblik čija se veličina može izraziti samo jednom veličinom, njenim polumjerom ili promjerom. Hidrodinamički promjer nesferičnih čestica je promjer ekvivalentne sfere, tj. sferične čestice čiji je difuzijski koeficijent jednak izmjenom difuzijskom koeficijentu nesferične čestice. Različite metode mjerenja su osjetljive na

različita svojstva čestica (npr. gustoća, intenzitet, broj) i dat će različite prosječne veličine i raspodjelu veličina za dani uzorak, te niti jedan od tih rezultata nije u potpunosti točan [17,18].

Postoje tri teorije kojima se opisuje raspršenje svjetlosti: Rayleigheva aproksimacija, Mieova i Rayleigh-Gans-Debye teorija. Rayleigheva aproksimacija vrijedi za čestice koje su male u usporedbi s valnom duljinom lasera ($d=\lambda/10$) i pokazuje da je $I \sim d^6$ i $I \sim 1/\lambda^4$, gdje je I intenzitet raspršenog zračenja, d promjer čestice, a λ valna duljina lasera. Proporcionalnost intenziteta i veličine čestice ukazuje na mogućnost da raspršenje većih čestica prekrije raspršenje manjih. Mieova se teorija primjenjuje za čestice čija je veličina približno jednaka valnoj duljini lasera ($d \approx \lambda$). Rayleigh-Gans-Debye teorija primjenjuje se za nešto veće čestice koje imaju mali relativni indeks loma svjetlosti. Ova teorija omogućuje transformaciju izmjerene raspodjele veličine po intenzitetu u raspodjelu po volumenu, a može se smatrati modificiranom Rayleighevom aproksimacijom [17,18].

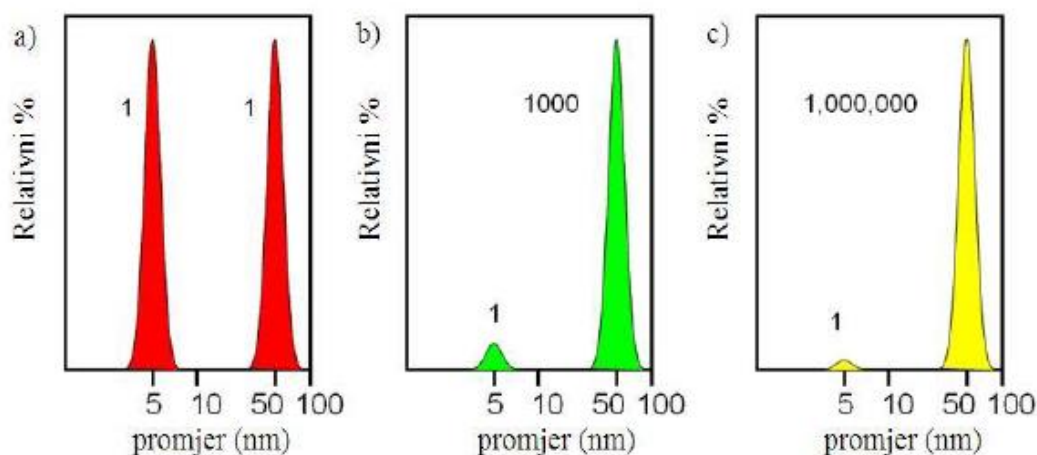
Shematski prikaz tipičnog instrumenta za DLS je prikazan na slici 6. Kao izvor svjetlosti koristi se He-Ne laser čija zraka pada na uzorak pomoću sustava leća. Raspršena svjetlost detektira se na fotodiodi (APD) pri kutu od 173° . Intenzitet raspršenog zračenja mora biti u određenom rasponu kako bi ga detektor uspješno izmjerio. Detektor će postati zasićen ako detektira previše svjetlosti. Kako bi se izbjeglo zasićenje, koristi se attenuator koji smanjuje intenzitet laserske zrake, odnosno intenzitet raspršene svjetlosti. Za uzorke koji ne raspršuju puno svjetlosti, odnosno one niskih koncentracija ili oni koji sadrže male čestice, potrebno je povećati količinu raspršenog svjetla. U tom slučaju attenuator će dozvoliti da veći intenzitet laserske zrake padne na uzorak. Za uzorke koji raspršuju više svjetlosti, oni koji sadrže veće čestice ili su veće koncentracije, attenuatorom se smanjuje intenzitet laserske zrake [17,18].



SLIKA 6. Shematski prikaz uređaja za mjerenje dinamičkog raspršenja svjetlosti [17].

Kada zraka svjetlosti padne na nepomičnu česticu dolazi do raspršenja svjetlosti u svim smjerovima, a raspršena svjetlost ima jednaku frekvenciju kao i upadna zraka. Budući da se u realnom sustavu čestice uvijek gibaju, dolazi do pomaka u frekvenciji, tj. do Dopplerovog efekta. U suspenziji čestica zbog Brownovog gibanja dolazi do pojave nasumičnih fluktuacija raspršene svjetlosti koja pada direktno na fotomultiplikator. Fluktuacije intenziteta raspršene svjetlosti se s vremenom pretvaraju u električni puls iz kojeg se zatim na korelatoru konstruira vremenski ovisna korelacijska funkcija. Iz korelacijske funkcije se zatim različitim algoritmima mogu izračunati veličine čestica. Kumulativna metoda je najčešće korištena metoda u DLS-u pomoću koje se osim raspodjele veličine čestica, računa prosječna z -vrijednost veličine čestica (eng. *z-average*) i polidisperznost (eng. *dispersity*, Đ) [17,18].

Primarne informacije dobivene DLS-om izražene su kao raspodjela veličine po intenzitetu, po volumenu ili broju. Takve raspodjele omogućuju bolji uvid u važnost drugog pika i asimetrične raspodjele. Općenito vrijedi: d (intenzitet) $>$ d (volumen) $>$ d (broj). Razlika je posljedica toga da dvije čestice različitih veličina jednako doprinose ukupnom broju čestica, ali različitom intenzitetu raspršenju, kao što je prikazano na slici 7. [17,18].



SLIKA 7. Shematski prikaz raspodjele veličine preko: a) broja, b) volumena, c) intenziteta [17].

Ako se u sustavu nalazi jednak broj čestica veličina 5 i 50 nm, raspodjela po broju daje dva pika omjera 1:1. Kada se raspodjela za isti sustav prikaže po volumenu, omjer se promijeni u 1:1000 jer je volumen sfere proporcionalan s d^3 . U prikazu po intenzitetu, omjer pikova je 1:1000000 jer je intenzitet proporcionalan d^6 [17,18].

Prilikom pripreme uzorka potrebno je pripaziti na koncentraciju, na medij u kojem se suspendira, te na prašinu jer ona isto tako može raspršiti svjetlost i na taj način unijeti pogrešku u rezultat. Raspršenje svjetlosti na česticama trebalo bi biti neovisno. Ako je koncentracija prevelika, može doći do višestrukog raspršenja svjetlosti ili ako su čestice velike, mogu sedimentirati što može uzrokovati krivu interpretaciju rezultata da se prosječni promjer smanjuje s vremenom. Jedan od problema može predstavljati i interakcija među česticama. Odbojne sile dovode do povećanja difuzijskog koeficijenta s koncentracijom, dok privlačne sile poput van der Waalsovih uzrokuju smanjenje difuzijskog koeficijenta s koncentracijom. Također temperatura treba biti stabilna, jer će konvekcija struje u uzorku uzrokovati neslučajne pokrete koji će spriječiti ispravnu interpretaciju veličine [17,18].

3.3.2 UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA

Spektrofotometrija je metoda koja pruža kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o analitu temeljem mjerenja intenziteta upadnog i izlaznog zračenja zrake koja prolazi kroz uzorak mjereći koliko neka tvar apsorbira zračenje.

UV-VIS spektrofotometrija koristi elektromagnetsko zračenje u UV (185-400 nm) i vidljivom području (400-800 nm) elektromagnetskog zračenja. Energija UV-VIS zračenja dovoljna je da pobudi elektrone zadnje elektronske orbitale, pa elektroni prelaze iz najviše okupirane molekulske orbitale (HOMO) u najnižu neokupiranu molekulsku orbitalu (LUMO), što rezultira molekulom u pobuđenom stanju [6].

Kada se molekule uzorka izlože UV-VIS svjetlu koje ima energiju koja odgovara elektronskom prijelazu unutar molekule, dio svjetlosne energije se apsorbira i elektron se promovira na orbitalu veće energije, a optički spektrometar bilježi valne duljine na kojima dolazi do apsorbanicije, zajedno sa stupnjem apsorbanicije na svakoj valnoj duljini. Intenzitet izvornog elektromagnetskog zračenja I_0 smanjuje se prolazom kroz otopinu uzorka. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari (c) koja apsorbira zračenje, optičkom putu kroz uzorak (b) i molarnom apsorpcijskom koeficijentu (ε) koji je specifičan za svaku tvar i mijenja se s valnom duljinom. Odnos intenziteta elektromagnetskog zračenja prije i nakon prolaska kroz uzorak definirali su Lambert, Beer i Bourguier zakonom apsorpcije:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot c \cdot b \quad (4)$$

Kao rezultat dobiva se spektar ovisnosti apsorbanicije (A) na y osi u odnosu na valnu duljinu (λ) na x osi. Apsorbancija uzorka je proporcionalna broju molekula, tj. koncentraciji koje apsorbiraju zračenje određene valne duljine [6,17].

3.3.3 IR SPEKTROSKOPIJA

Infracrveno područje elektromagnetskog zračenja je valnih duljina od $8 \cdot 10^{-7}$ m do $1 \cdot 10^{-4}$ m, što znači da je manje energije od vidljivog zračenja, a veće od mikrovalova i radiovalova. Energija zračenja se izražava pomoću valnih brojeva $\tilde{\nu}$, koja odgovara rasponu od $12\,500\text{ cm}^{-1}$ do 100 cm^{-1} , za infracrveno područje. Valni broj je recipročna vrijednost valne duljine:

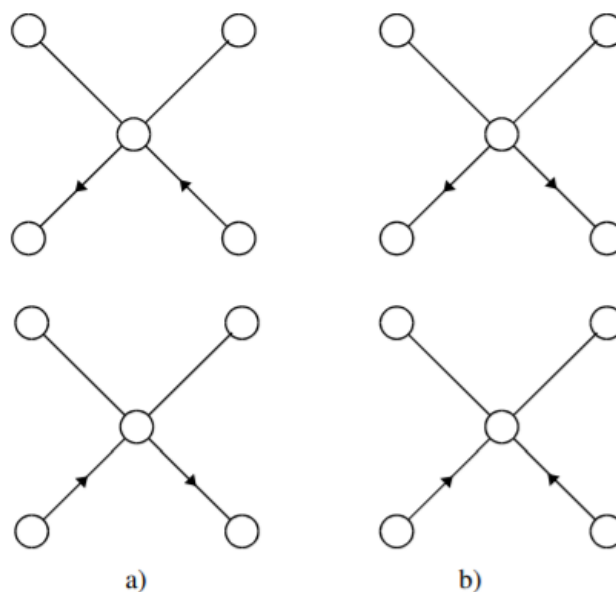
$$E = h \cdot \nu \quad (5)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{n \cdot \nu}{c} \quad (6)$$

koji je proporcionalan s energijom (E) i frekvencijom fotona (ν) i indeksom loma sredstva (n), a obrnuto proporcionalno brzini elektromagnetskog zračenja u vakuumu (c).

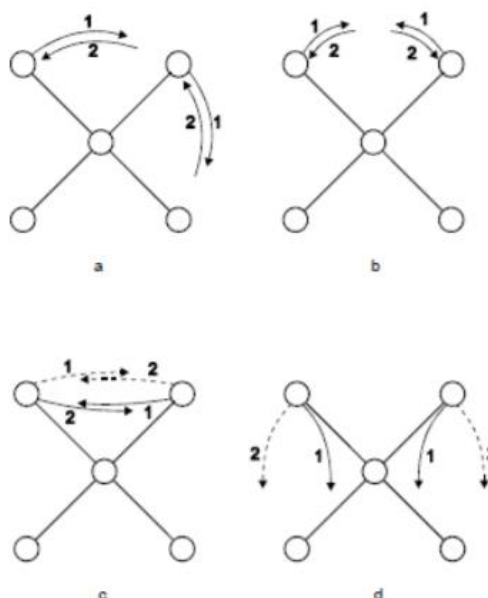
Infracrvena spektroskopija je jedna od najkorištenijih spektroskopskih tehnika koja proučava interakcije molekula i elektromagnetskog zračenja u infracrvenom području. Infracrveni spektrometri ne koriste cijelo područje infracrvenog spektra nego valne duljine između $2,5 \cdot 10^{-6}$ m i $25 \cdot 10^{-6}$ m što odgovara valnim brojevima od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Da bi došlo do međudjelovanja molekula mora imati dipolni moment koji je pod utjecajem elektromagnetskog polja promjenjiv. Apsorpcije u infracrvenom području odgovaraju promjenama u vibracijskim i rotacijskim nivoima u molekuli. Do takvih promjena dolazi kada frekvencija promjenjivog električnog polja postigne odgovarajuću promjenu frekvencije vibracije ili rotacije molekule. Molekula može apsorbirati infracrveno zračenje ako u trenutku apsorpcije postoji promjena dipolnog momenta, a ako ne postoji promjena u raspodjeli naboja u molekuli ne dolazi do interakcije s električnom komponentom zračenja, pa se energija ne može prenijeti na molekulu. Kod molekula koje imaju simetričnu raspodjelu naboja, one molekule kod kojih nema promjene dipolnog momenta niti kada vibriraju ili rotiraju s drugačijom amplitudom, ne dolazi do apsorpcije. Takve molekule su neaktivne u infracrvenom području.

Molekulske vibracije dijele se u dvije kategorije, vibracije rastezanja (*eng. stretching*) i vibracije svijanja (*eng. bending*). Vibracije rastezanja odgovaraju oscilacijama uzduž međunuklearne osi i one mogu biti simetrične ili asimetrične. Asimetrično rastezanje se događa kad se jedna jezgra približava centru masa dok se druga istovremeno od njega udaljava (slika 8.a). Simetrično rastezanje je vibracija pri kojoj se dvije jezgre istovremeno približavaju istoj točki ili se od nje udaljavaju. To rastezanje predstavlja simetričnu vibraciju (slika 8.b) [17,19].



SLIKA 8. Prikaz vibracija istezanja višeatomne molekule [19]

Vibracije svijanja ili deformacije su gibanja jezgara koja uzrokuju promjene kuta između dviju veza koje vibriraju, te se dijele na deformacije u ravnini i izvan ravnine. U slučaju skupine tri atoma u kojoj su dva istovrsna atoma vezana na atom druge vrste razlikuju se četiri vrste deformacijskih vibracija (slika 9): njihanje (eng. *rocking*), striženje (eng. *scissoring*), uvijanje (eng. *twisting*) i mahanje (eng. *wagging*) [17,19].



SLIKA 9. Prikaz vibracija deformacija višeatomne molekule. Strelice označene punom crtom označavaju gibanje jezgara iznad, a crtkanom ispod ravnine papira [19]

Moguća su i vibracijska sprezanja (eng. *coupling*) među molekulama, a do njih dolazi kada su grupe koje vibriraju vrlo blizu, odnosno kad vibriraju kod približno istih frekvencija. Sprezanje se najčešće javlja kod vibracija istezanja koje imaju zajednički atom, a kod vibracija deformacije kada vibrirajuće grupe dijele zajedničku kemijsku vezu. Dakle sprezanja se događaju kada je jedna veza koja se rasteže i steže ujedno i veza koja je uključena u deformaciju. Vibracijsko sprezanje je rijetko, a opaža se kada su vibrirajuće grupe odvojene međusobno preko više od jedne veze. Svaka vibracija je potencijalno moguća apsorpcijska vrpca u infracrvenom spektru i ako je poznat broj atoma (N) u molekuli, moguće je izračunati ukupan broj vibracija. Za nelinearne molekule broj vibracija jednak je $3N-6$, a za linearne molekule $3N-5$. Taj broj vibracija proizlazi iz toga što kod nelinearnih molekula postoje tri stupnja slobode translacije i 3 stupnja rotacije, a kod linearnih molekula postoje samo 2 stupnja slobode rotacije jer rotacija oko internuklearne osi ne predstavlja gibanje. Položaj apsorpcijskih vrpca u infracrvenom spektru neke molekule ovisi o više čimbenika, a to su relativne mase atoma, polarnost molekule, jakost veze među atomima i dr., a moguće su i dodatne interakcije između vibracija unutar iste molekule. Također utječu i neki vanjski čimbenici čiji utjecaj ovisi o uvjetima u kojima se mjerenje izvodi (npr. solvatacija, međumolekulske vodikove veze i dr.). Na izgled spektra može utjecati i koncentracija ispitivanog uzorka, jer se povećanjem koncentracije povećava i mogućnost međumolekulskih interakcija. Važan čimbenik je temperatura pri kojoj se provodi snimanje, zato što se pri povišenoj temperaturi mijenjaju rotacijske razine molekule, a to se manifestira proširenjem apsorpcijske vrpce [17,19].

3.3.3.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Osnovna primjena infracrvene spektroskopije je identifikacija nepoznatih supstanci pomoću infracrvenog zračenja. Najčešće se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Kako bi došlo do pojave, atomi i molekule u uzorku moraju titrati s frekvencijom u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Kod spektrometra s Fourierovom transformacijom, sve frekvencije se mjere istovremeno i dobiveni interferogram se obrađuje pomoću računala da bi se dobilo traženo frekventno područje [17].

U ovoj metodi se mjeri apsorbanca ili transmitancija infracrvenih zraka koje prolaze kroz uzorak. Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekularni otisak uzorka. Metoda je razvijena kako bi prevladala ograničenja koja sadrže disperzivni instrumenti [17].

Da bi se provelo ispitivanje nekog uzorka potrebni su izvor, interferometar, uzorak, detektor i računalo. Najvažniji dio predstavlja jednostavan optički uređaj interferometar. Interferometar proizvodi jedinstvenu vrstu signala i sadrži sve infracrvene frekvencije. Signal se može mjeriti jako brzo, obično u sekundi. Sadrži razdvajač zraka koji prima ulaznu infracrvenu zraku i razdvaja ju u dvije optičke zrake. Jedna zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je fiksirano u mjestu, a druga se reflektira od ravnog zrcala koje je na mehanizmu koji dozvoljava tom zrcalu da se pomiče po kratkoj udaljenosti od razdvajača zraka. Put jedne zrake koja prolazi je konstantne duljine, a druge se konstantno mijenjaju kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat djelovanje između te dvije zrake. Rezultirajući signal se zove interferogram i ima jedinstveno svojstvo da svaki podatak zrake koji tvori signal ima informacije o svakoj infracrvenoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. Kada je interferogram mjeren, sve frekvencije se istovremeno izmijere, što dovodi do brzih vremena mjerenja. U ovoj metodi je potrebno dekodirati pojedine frekvencije, a to se rješava upotrebom matematičke tehnike zvane Fourierova transformacija. Ova transformacija je izvedena pomoću računala koji prikazuje korisniku željeni spektar podataka potrebnih za analizu [17].

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom može identificirati nepoznate materijale, odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka, odrediti količinu komponenata mješavine, a može se koristiti i za površinsku karakterizaciju poluvodičkih materijala. Koriste se valne duljine od 850 do 1300 nm, a razlučivanje površinskih defekata je oko 1 μm . Mjerenja s FTIR-om su vrlo precizna i primjenjiva, te je metoda pogodna za identifikaciju bilo kojeg uzorka. Velika osjetljivost omogućuje identifikaciju čak i najmanjih čestica i nečistoća [17].

3.4 OPIS RADA

Nanokompozit Ag/SiO₂ u ovom radu sintetiziran je na dva načina, tj. sa dva različita reducirajuća agensa metalnog prekursora (Ag⁺). Prvi reducirajući agens je natrijev borhidrid, a drugi je dopamin hidroklorid (DOPA).

- Sinteza nanokompozita Ag/SiO₂ s natrijevim borhidridom

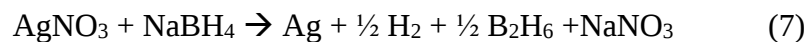
U 150 ml destilirane vode usuto je 200 mg nanočestica SiO₂ i miješano 1 sat u ultrazvučnoj miješalici. Zatim se koloid ohladi na sobnu temperaturu, te je dodano 1 ml 0,1 M otopine AgNO₃ te se miješa u ultrazvučnoj miješalici još 30 minuta. Koloid se nakon miješanja na ultrazvučnoj miješalici stavlja u ledenu kupelj, kako bi temperatura koloida bila na oko 4°C koju je potrebno održavati cijelo vrijeme. Dodaje se 3 ml 0,2 M otopine NaBH₄ kap po kap uz miješanje na magnetskoj miješalici koje se nastavlja jedan sat. Dodavanjem otopine NaBH₄ bijelo zamućena koloidna otopina prelazi u smeđe-zelenu otopinu. Koloidna otopina je prekrivena parafilmom i čuvana u hladnjaku na temperaturi od 5°C. Za provođenje instrumentalnih analiza, koloid je centrifugiran, dio uzorka je ispiran vodom, a dio etanolom, svaki dio uzorka je ispiran i centrifugiran po 3 puta na 3000 rpm 15 minuta [20].

- Sinteza nanokompozita Ag/SiO₂ s dopamin hidrokloridom (DOPA)

U 30 ml destilirane vode doda se 40 mg SiO₂ i izmiješa se kratko u ultrazvučnoj miješalici, dodaje se 70 ml 0,2 M otopine AgNO₃ i koloid se miješa 3 minute u ultrazvučnoj miješalici. Priprema se otopina DOPA i 1 M TRIS pufera (pH = 8,5) tako da se u prethodno pripremljenu otopinu TRIS pufera doda odvaga DOPA i miješa se do nastanka potpuno bistre bezbojne otopine. Na 30 ml TRIS pufera dodaje se 60 mg DOPA, te se ta otopina dodaje u koloid kap po kap miješajući na magnetskoj miješalici, miješanje se nastavlja jedan sat. Dodatkom DOPA boja koloida iz bezbojne prelazi u maslinasto zelenu. Suspenzija je prekrivena parafilmom i čuvana u hladnjaku na temperaturi od 5°C [21].

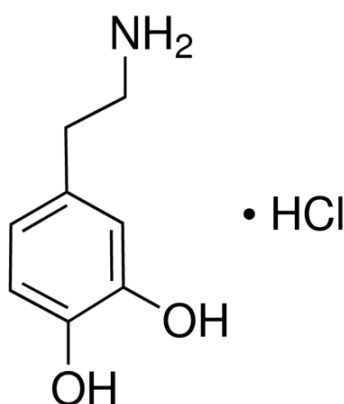
4 REZULTATI I RASPRAVA

Sinteza nanokompozita Ag/SiO₂ s natrijevim borhidridom odvija se prema jednadžbi (7) u kojoj je prikazana redukcija Ag⁺ iona:



Natrijev borhidrid osim što služi kao reducirajući agens on ima funkciju stabilizacije koloidne otopine, pošto su nanočestice sklone aglomeraciji, on je dodan u suvišku, omjer množina AgNO₃ i NaBH₄ je 1:6. BH₄⁻ ioni formiraju dvosloj oko nanočestica srebra i negativni naboj dovodi do njihovog odbijanja i na taj način se sprječava aglomeracija nanočestica. BH₄⁻ ioni djeluju adhezivno na način da njihov negativni naboj privlači parcijalno pozitivno nabijene nanočestice SiO₂ i tako čine nanokompozit. No dodatak natrijeva borhidrida ne smije biti prevelik kako se ne bi povećala ionska jakost otopine i time potaknula aglomeraciju nanočestica [20,1].

Sinteza Ag/SiO₂ nanokompozita s dopamin hidrokloridom (DOPA) napravljena je po uzoru na sintezu Ag/TiO₂ nanokompozita [21]. U ovoj sintezi dopamin hidroklorid (DOPA) ima ulogu reducirajućeg agensa. Dopamin je biomaterijal koji se sastoji od kateholnog dijela molekule i amino skupine koji posjeduju izvrsnu adhezivnu sposobnost, sposobnost stvaranja filma i redukcijsku sposobnost. DOPA stvara polidopaminski film na površini nanočestica SiO₂. Hidroksilne skupine kateholnog dijela molekule se oksidiraju i nastaje kinon, a dolazi do redukcije iona srebra i stvaraju se njegove nanočestice. Amino skupina sprječava stvaranje aglomerata nanočestica. Dopamin stvara ljepljivi polimerni film na površini SiO₂ nanočestica, što osigurava adsorpciju iona srebra na njihovu površinu i naknadnu redukciju u nanočestice srebra. Na taj način dopamin imam dvostruku funkciju [21].

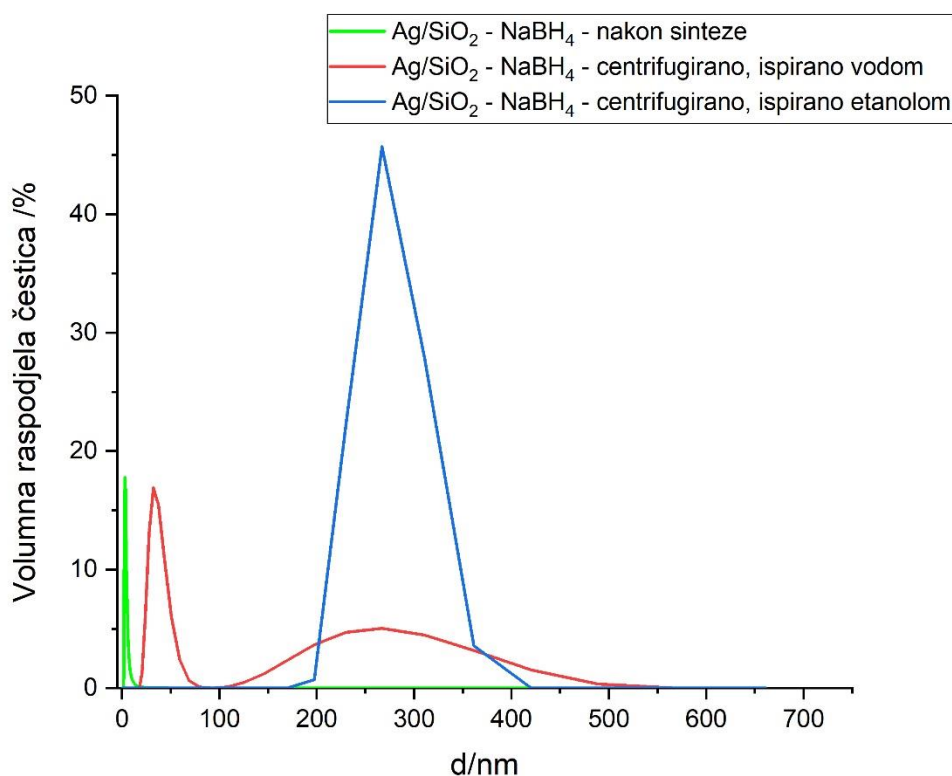


SLIKA 10. Strukturna formula 3,4-dihidroksifenetilamin hidroklorida; dopamin hidroklorida (DOPA) [22].

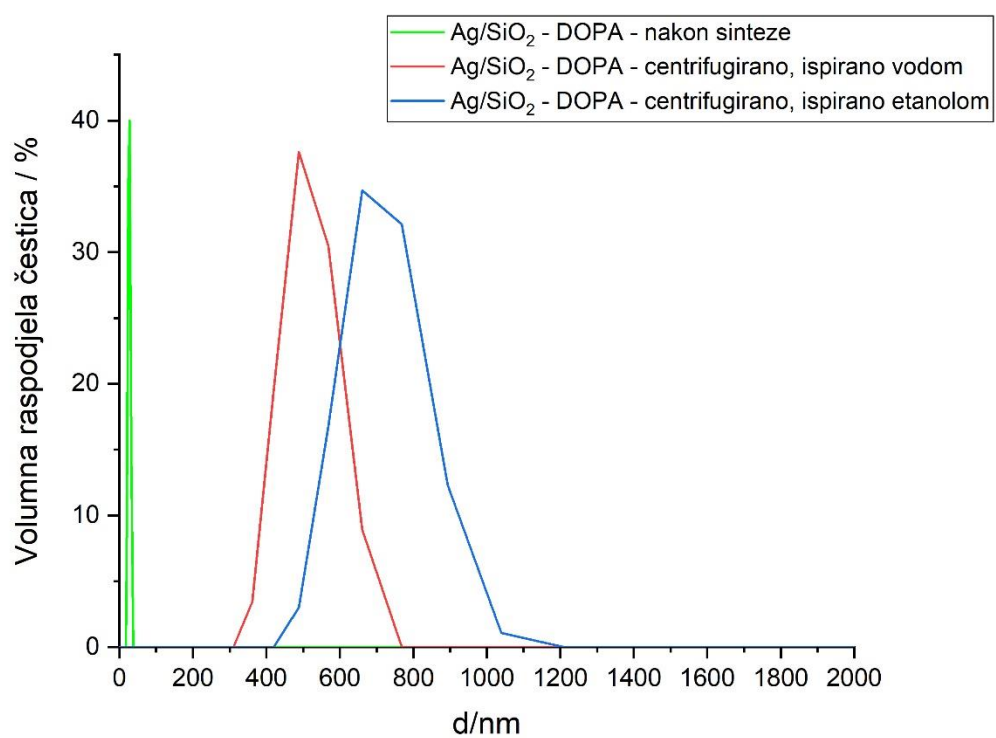
Postupak sinteze Ag/SiO₂ nanokompozita s DOPA je jednostavan, učinkovit i ekološki bezopasan [21]. Za provođenje instrumentalnih analiza, koloid je centrifugiran, dio uzorka je ispiran vodom, a dio etanolom, svaki dio uzorka je ispiran i centrifugiran po 3 puta na 3000 rpm 15 minuta.

4.1 DLS-ANALIZA; RASPODJELA VELIČINA ČESTICA

Raspodjela veličina čestica nanokompozita mjerena je metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti. Nakon provedene DLS analize vidljivo da odmah nakon sinteze Ag/SiO₂ nanokompozita s NaBH₄ i DOPA nastaju nanočestice u rasponu od 2 do 10 nm. (slike 11. i 12.). Kod uzorka Ag/SiO₂ sintetiziranog s NaBH₄ (slika 11.) volumna raspodjela čestica nakon centrifugiranja i ispiranja vodom se mijenja, najveći udio čestica je od 20 do 60 nm i od 120 do 490 nm, a čestice koje su ispirane etanolom u rasponu su veličina od 200 do 420 nm. Česticama Ag/SiO₂ sintetiziranim s DOPA (slika 12.) nakon ispiranja s vodom veličina se kreće od 300 do 800 nm, a onima ispiranim etanolom veličina čestica je od 420 do 1200 nm.



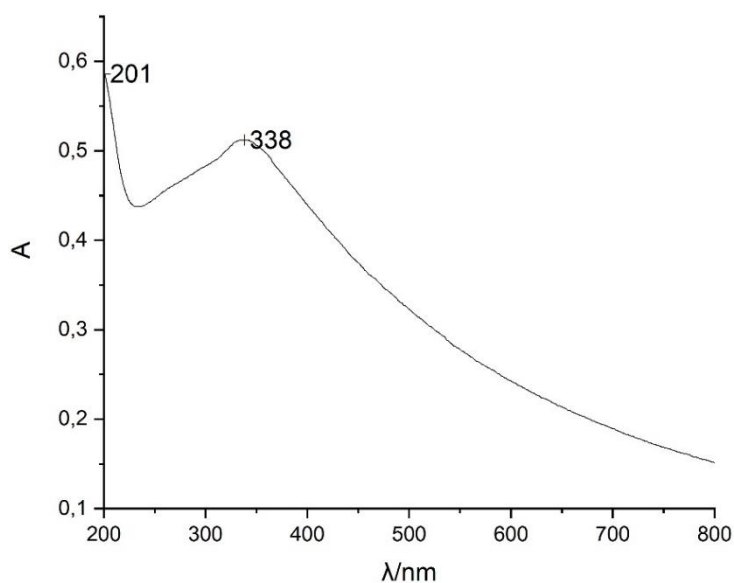
SLIKA 11. Volumna raspodjela čestica Ag/SiO₂ nanokompozita sintetiziranog s NaBH₄



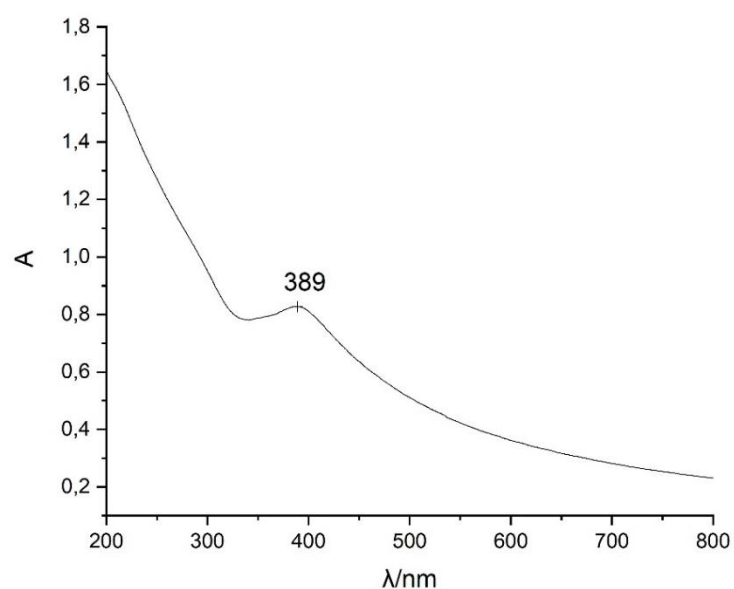
SLIKA 12. Volumna raspodjela čestica Ag/SiO₂ nanokompozita sintetiziranog s DOPA

4.2 UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJA

Na slici 13. i 14. prikazani su UV/VIS spektri sintetiziranog nanokompozita. Na prvom UV/VIS spektru (slika 13.) vidljiv je maksimum na 201 nm što ukazuje na prisutnost SiO_2 [20], a maksimum na 338 nm ukazuje na prisutnost Ag nanočestica. Na drugom UV/VIS spektru (slika 14.) maksimum je prisutan na 389 nm što također ukazuje na prisutnost Ag nanočestica [23,24].



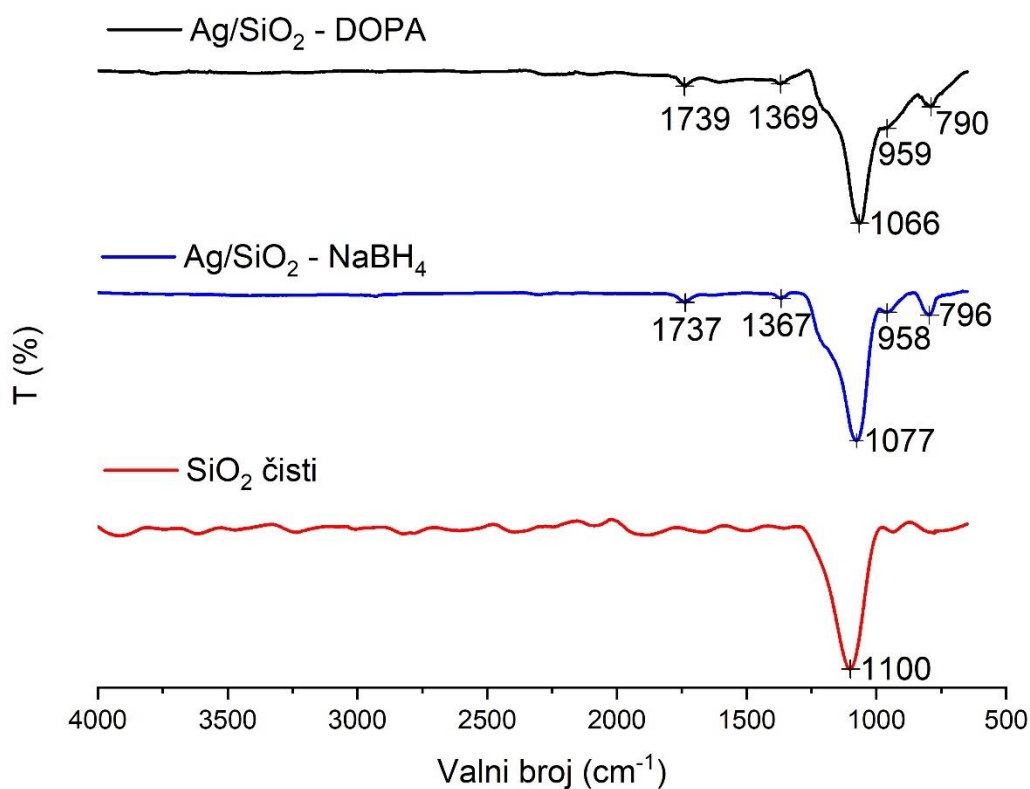
SLIKA 13. UV – VIS spektar (1) Ag/SiO₂ – NaBH₄ nanokompozita



SLIKA 14. UV – VIS spektar (2) Ag/SiO₂ – DOPA nanokompozita

4.3 FTIR ANALIZA

Provedena je FTIR analiza priređenih nanokompozita. Nanokompoziti prije FTIR analize su sušeni u vakuum sušioniku na 50°C 2 sata dok je čisti SiO₂ snimljen izravno na FTIR-u bez prethodnog sušenja. Na slici 15. prikazani su FTIR spektri Ag/SiO₂ nanokompozita sintetiziranog s DOPA, s NaBH₄ i čistog SiO₂. Uočava se da su FTIR spektri za nanokompozite vrlo slični. U njima se uz vrpce karakterističnu za SiO₂ pojavljuju vrpce oko 1740 cm⁻¹ te 1370 cm⁻¹ i 960 cm⁻¹ koje ukazuju na prisustvo karbonilne te simetričnih vibracija –CH₃ skupine, koje su se vezale tijekom priprave kompozita. Vrpce oko 790 cm⁻¹ ukazuje na prisutnost Si-CH₃ veza. U spektru čistog SiO₂ uočava se vrpca na 1100 cm⁻¹ karakteristična za Si-O-Si simetrična istezanja. Zanimljivo, premda je riječ o komercijalnom hidrofilnom nanopunilu ne uočava se vrpca u području oko 3500 cm⁻¹ karakteristična za OH skupinu [25].



SLIKA 15. FTIR spektar Ag/SiO₂ nanokompozita

5 ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je sintetizirati Ag/SiO₂ nanokompozit i karakterizirati ga. Ag/SiO₂ nanokompozit sintetiziran je na dva načina, primjenom dva različita reducirajuća agensa, natrijeva borhidrida (NaBH₄) i dopamin hidroklorida (DOPA). Postupci sinteze su djelomično slični te su izvođeni u podjednakim uvjetima. Nanokompoziti dobiveni na oba načina karakterizirani su s tri instrumentalne metode analize: dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS), UV/VIS spektrofotometrijom i FTIR spektroskopijom. DLS analizom ispitivana je volumna raspodjela veličina čestica i uočeno je da raspodjela veličina čestica nanokompozita sintetiziranih na oba načina gotovo podjednaka. A nakon centrifugiranja i ispiranja s dva različita otapala, voda i etanol, dolazi do aglomeracije nanokompozitnih čestica. Najveće aglomeriranje, s obzirom na otapalo, uočeno je kod uzoraka ispiranih etanolom, dok je korištenjem DOPA kao reducirajućeg agensa zabilježena izraženija aglomeracija u priređenom nanokompozitu. Aglomerirane čestice prelaze veličinu od 100 nm, te se one više ne mogu nazvati nanočesticama. UV/VIS spektrofotometrijom dokazana je prisutnost Ag nanočestica i SiO₂ u uzorcima sintetiziranim na oba načina.

Potencijalna primjena ovog nanokompozita, s obzirom na antimikrobna svojstva srebra, moguća je kao sastojak nekog mineralnog veziva u građevinarstvu, poput cementa, kako bi spriječio rast i razmnožavanje mikroorganizama u vlažnim prostorima ili kao sastojak tekstilnog vlakna od kojeg bi se izrađivale antibakterijske tkanine, s ciljem sprječavanja razmnožavanja bakterija i širenja bolesti koje one uzrokuju.

6 POPIS SIMBOLA

b - optički put kroz uzorak

c - koncentracija tvari; brzina elektromagnetskog zračenja u vakuumu

DLS - dinamičko raspršenje svjetlosti (eng. Dynamic Light Scattering)

DOPA - 3,4 – dihidroksifenetilamin hidroklorid; dopamin hidroklorid

E - energija

FTIR - Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

h – Planckova konstanta ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J·s)

I_0 - intenzitet izvornog elektromagnetskog zračenja

IR – Infracrveno zračenje (eng. InfraRed)

$\log$ -dekadski logaritam

n - indeks loma sredstva

UV – Ultraljubičasto zračenje (eng. UltraViolet)

VIS – Vidljivo zračenje (eng. Visible)

ε - molarni apsorpcijski koeficijent

ν – frekvencija fotona

$\tilde{\nu}$ – valni broj

7 LITERATURA

- [1] Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017. str. 2-248.
- [2] Goesmann, H., Feldmann, C., Nanoparticulate Functional Materials, Angewandte Chemie International Edition, **49** (2010) 1362-1395. <https://doi.org/10.1002/anie.200903053>
- [3] Thompson, D., Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology, Gold Bull, **40** (2007) 267–269. <https://doi.org/10.1007/BF03215598>
- [4] <https://lh3.googleusercontent.com/-vijG5D5WBAw/WFOLCoTg68I/AAAAAABRBM/igZh01Qp2RM/lycurgus-cup-32.jpg?imgmax=1600> (pristupljeno 25.srpnja 2021.)
- [5] Feynman, Richard P., There's Plenty of Room at the Bottom, Engineering and Science, **23** (1960) 22-36. <https://resolver.caltech.edu/CaltechES:23.5.1960Bottom>
- [6] Etemadi, H., Silver nanoparticle-polymer nanocomposites, Master Thesis, University of Manchester, (2012)
https://www.research.manchester.ac.uk/portal/files/54517858/FULL_TEXT.PDF
- [7] Zračko, M., Sinteza i karakterizacija nanokompozita srebra i huminskih kiselina, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2017)
<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:062126>.
- [8] Tran, Q.H., Nguyen, Q., Le, A.T., Silver nanoparticles-synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives, Advances in natural science: Nanoscience and nanotechnology, **4** (2013) 1-20. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aad12b>
- [9] Linkov, I., Steevens, J., Adlakha-Hutcheon, G., Bennett, E., Chappell, M., Colvin, V., Davis, J.M., Davis, T., Elder, A., Foss Hansen, S., Hakkinen, P.B., Hussain, S.M., Karkan, D., Korenstein, R., Lynch, I., Metcalfe, C., Ramadan, A.B., Satterstrom, F.K., Emerging methods and tools for environmental risk assessment, decision-making, and policy for nanomaterials: summary of NATO Advanced Research Workshop, Journal of Nanoparticle Research: an Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology, **11** (2008) 513-527. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9514-9>
- [10] Belloni, J., Metal nanocolloids, Current Opinion in Colloid & Interface Science, **1** (1996) 184-196. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(96\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80003-3)
- [11] Abou El-Nour, K.M.M., Eftaiha, A., Al-Warthan, A., Ammar, R.A.A., Synthesis and applications of silver nanoparticles, Arabian Journal of Chemistry, **3** (2010) 135-140.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>
- [12] Prabhu, S., Poulouse, E.K., Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects, International Nano Letters, **2** (2012). <https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-32>
- [13] Jeremiah, S.S., Miyakawa, K., Morita, T., Yamaoka, Y., Ryo, A., Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2, Biochemical and Biophysical Research Communications, **533** (2020) 195-200. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2020.09.018>
- [14] <https://nanografi.com/blog/sio2-nano-powder-properties-applications/> (pristupljeno 5. kolovoza 2021.)

- [15] Kim, J.H., Kim, H., Choi, Y., Lee, D.S., Kim, J., Yi, G.R., Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles as Strong Adhesives for Hydrogels and Biological Tissues, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9** (2017) 31469-31477. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09083>
- [16] Peng, D.X., Chen, C.H., Kang, Y., Chang, Y.P., Chang, S.Y., Size effects of SiO₂ nanoparticles as oil additives on tribology of lubricant, *Industrial Lubrication and Tribology*, **62** (2010) 111 – 120. <https://doi.org/10.1108/00368791011025656>
- [17] Drušković, M., Biokompatibilne nanočestice s povećanom terapijskom efikasnošću flavonoida, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2016). <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:522830>
- [18] Kaszuba, M., Zetasizer nano series and HPPS training course. Malvern. 2012.
- [19] Popović, Z., Infracrvena spektroskopija (interna skripta), Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno matematički fakultet. 1999. Str. 2-7
- [20] Le, T.T., Nguyen, T.V., Nguyen, T.A., Nguyen, T.T.H., Thai, H., Tran, D.L., Dinh, D.A., Nguyen, T.M., Lu, L.T., Thermal, mechanical and antibacterial properties of water-based acrylic Polymer/SiO₂-Ag nanocomposite coating, *Materials Chemistry and Physics*, **232** (2019) 362-366. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.001>
- [21] Jatoi, A.W., Kim, I.S., Ni, Q.Q., Cellulose acetate nanofibers embedded with AgNPs anchored TiO₂ nanoparticles for long term excellent antibacterial applications, *Carbohydrate Polymers*, **207** (2019) 640-649. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.029>
- [22] https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/content/dam/sigma-aldrich/structure8/166/mfcd00012898.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00012898-large.png (pristupljeno 15.kolovoza 2021.)
- [23] Panwar, K., Jassal, M., Agrawal, A.K., In situ synthesis of Ag-SiO₂ Janus particles with epoxy functionality for textile applications, *Particuology*, **19** (2015) 107-112. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.06.007>
- [24] Narasimha, G., Janardhan, A., Alzohairy, M., Khadri, H., Mallikarjuna, K., Extracellular synthesis, characterization and antibacterial activity of Silver nanoparticles by Actinomyces isolate, *International Journal of Nano Dimension*, **4** (2013) 77-83. <https://doi.org/10.7508/ijnd.2013.01.010>
- [25] Yi, Z., Tang, Q., Jiang, T., Cheng, Y., Adsorption performance of hydrophobic/hydrophilic silica aerogel for low concentration organic pollutant in aqueous solution *Nanotechnology Reviews*, **8** (2019). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0025>

8 ŽIVOTOPIS

Marino Tropčić [REDACTED] 2017. završio Gimnaziju Karlovac, opći smjer, te iste godine upisuje preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradio tijekom treće godine studija u Zavodu za javno zdravstvo Karlovačke županije, Služba za zdravstvenu ekologiju u Laboratoriju instrumentalne analitike, Laboratoriju za kontrolu vode za ljudsku potrošnju, vode za kupanje i bazenske vode, Laboratoriju za površinske, podzemne i otpadne vode.