

JOLANTA PULIT, MARCIN BANACH, ZYGMUNT KOWALSKI*

WŁAŚCIWOŚCI NANOCZĄSTECZEK MIEDZI, PLATYNY, SREBRA, ŻŁOTA I PALLADU

PROPERTIES OF NANOPARTICLES OF COPPER, PLATINUM, SILVER, GOLD AND PALLADIUM

Streszczenie

Nanostruktury znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak: medycyna, elektronika czy inżynieria optyczna i in. Do najpopularniejszych nanomolekuł metalicznych należą: nanomiedź, nanoplatyna, nanosrebro, nanozłoto i nanopallad. Niniejsze opracowanie ma na celu przedstawić charakterystykę właściwości wymienionych nanostruktur.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nanomiedź, nanoplatyna, nanosrebro, nanozłoto, nanopallad

Abstract

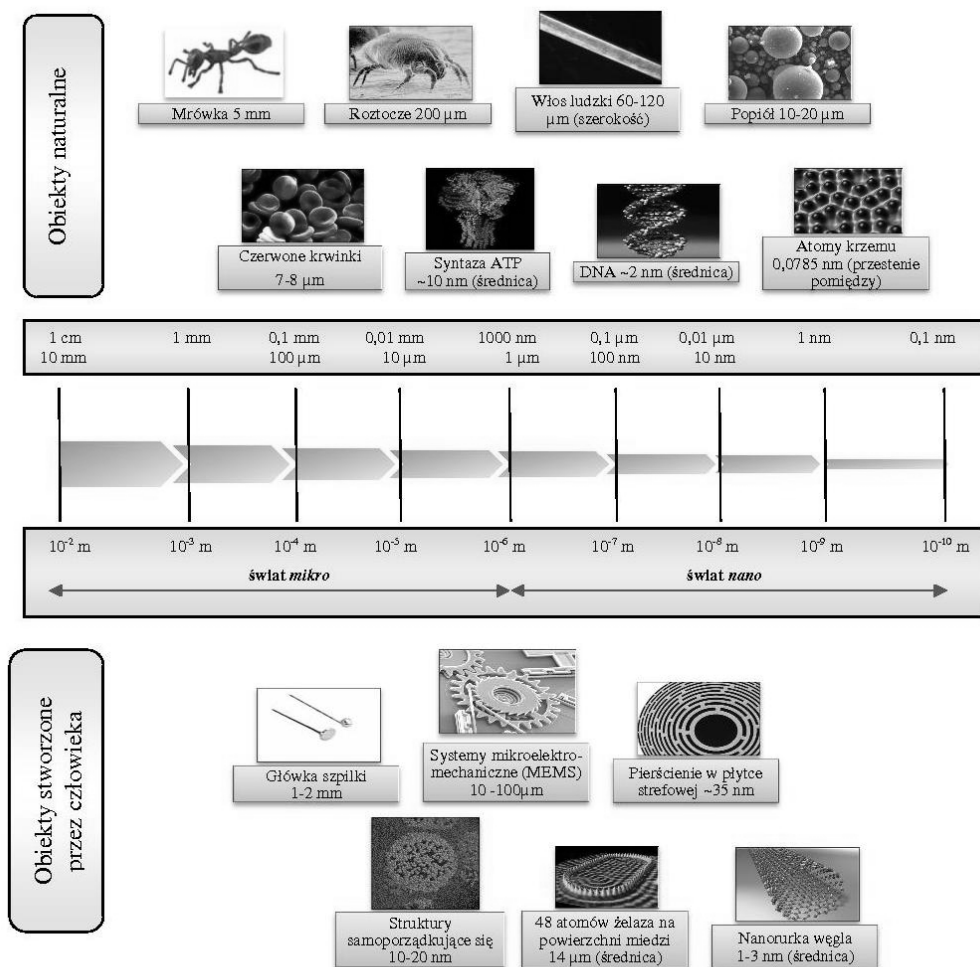
Nanosized materials have been known to have technological applications in many areas such as medicine, electronics, optical engineering and others. Among the most popular nanomolecules we find: nanocopper, nanoplatinum, nanosilver, nanogold and nanopalladium. This paper's target is to introduce the characteristic of properties of nanostructures aforementioned.

Keywords: nanotechnology, nanocopper, nanoplatinum, nanosilver, nanogold, nanopalladium

* Mgr inż. Jolanta Pulit, dr inż. Marcin Banach, prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Nanotechnologia zajmuje się strukturami pochodzenia naturalnego i sztucznego, które rozpatruje się w skali nano. Oznacza to, iż skala pomiaru obejmuje przedział od 10 \AA do 1 \mu m , co odpowiada zakresowi od 1 nm do 100 nm . Jeden nanometr równa się jednej miliardowej metra ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), a jego rozmiar można sobie wyobrazić jako długość pięciu sąsiadujących atomów w przeciętnym ciele stałym [1]. Skalę nanometryczną można przedstawić jak na rys. 1.



Rys. 1. Wizualizacja skali obiektów naturalnych i wytworzonych przez człowieka [2]

Fig. 1. Visualization of scale of natural and man-made objects [2]

Zdumiewający jest fakt, iż w obecnych czasach można sterować ostatecznym wyglądem materii – zarówno na poziomie modelowania atomowego, jak i molekularnego. Nanotechnologia zawdzięcza swoje istnienie rozwojowi dziedziny pochodnej – mikroelektronice. Przyczyniło się do tego wynalezienie obwodu zintegrowanego, co miało miejsce w roku 1958. Od tego momentu nastąpił gwałtowny wzrost liczby tranzystorów wbudowywanych w microchipy, a towarzyszyło temu zmniejszenie rozmiarów drutów używanych w obwodach elektrycznych. W rezultacie naukowcy są w stanie zbudować wyjątkowo mocne komputery, z czego człowiek współczesny czerpie niewątpliwe korzyści [1].

Odkrycie nanorurek węgla, które miało miejsce we wczesnych latach 90. ubiegłego wieku, wywołało znaczne zainteresowanie wykorzystaniem ich w strukturach półprzewodnikowych stosowanych w urządzeniach optoelektrycznych. Podstawą innowacyjności są specyficzna geometria i różnorodne właściwości nanocząsteczek. Spośród trzech wymiarów nanostruktur grupą najważniejszą są cząsteczki jednowymiarowe, które w największym stopniu wykorzystuje się w celu poprawy właściwości urządzeń optoelektrycznych [3].

Nanotechnologię postrzega się także jako niezwykle cenne narzędzie w zakresie technologii materiałowej. Struktury w skali nano na stałe wniknęły do farmacji, umożliwiając naukowcom modyfikację struktury farmaceutyków, czego skutkiem jest ich transformacja w obiekty submikroskopowe. Manipulacje na szczeblu strukturalnym okazują się więc cennym dodatkiem do dominującej chemicznej syntezy organicznej. Istotną rolę odgrywają tu nanocząsteczki zbudowane od kilkudziesięciu do kilku tysięcy atomów srebra, złota, irydu, chromu czy selenu [4].

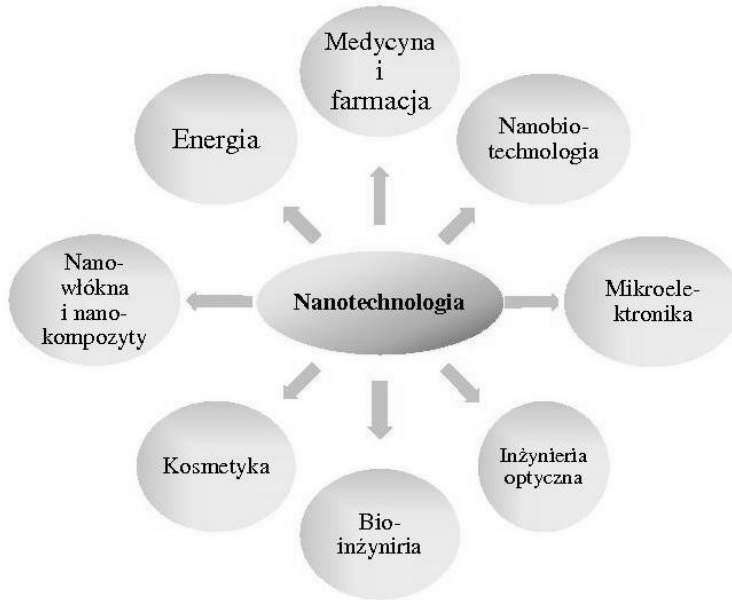
Bardzo ważnym elementem produkcji kosmetyków jest ochrona ich przed zanieczyszczeniem mikrobiologicznym, które może pojawić się podczas wywarzania lub przechowywania produktu. Jako środki konserwujące stosuje się związki organiczne, takie jak fenoksyetanol i parabeny. Jednakże konserwanty te nie tylko działają drażniąco na skórę, ale też zwiększają wrażliwość na światło UV. W zamian wykorzystuje się nanocząsteczki srebra, o którym od stuleci wiadomo, iż posiada właściwości antybakteryjne i odkażające. Ogólnym trendem jest redukcja rozmiarów cząsteczek nanosrebra, gdyż zwiększa to ich biokompatybilność [5].

Schematyczne zastosowanie nanotechnologii przedstawiono na rys. 2.

Naukowcy mają do wiele szereg metod wytwarzania struktur na poziomie nano. Główny ich podział opiera się na drodze dojścia do oczekiwanych wymiarów. Istnieją dwie główne kategorie metod osiągania skali nano: metody *bottom-up* i metody *top-down* [6]. Ich ideę przedstawia rys. 3.

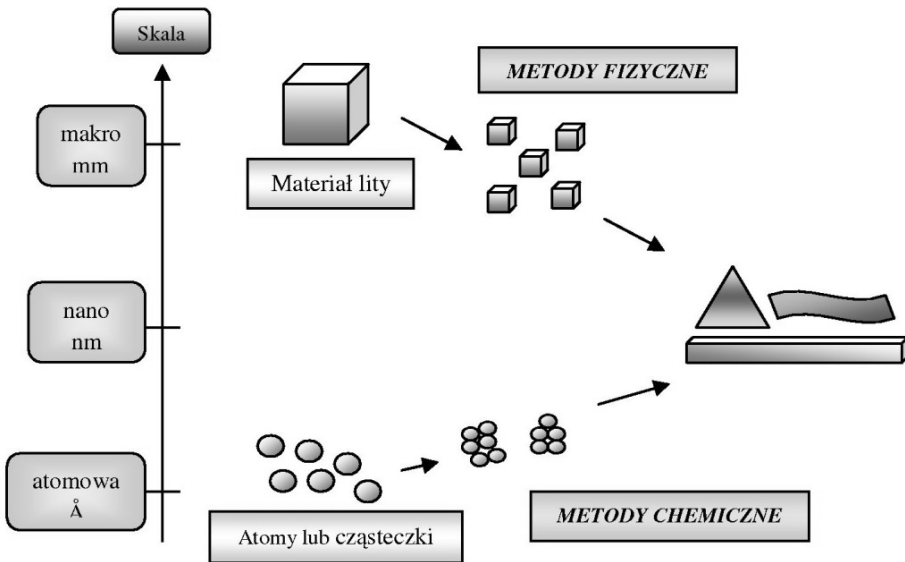
Pierwsza grupa opiera się na budowie od podstaw, czyli atom po atomie. W zależności od charakteru pożądanych właściwości produktu końcowego, składnikami wyjściowymi mogą być atomy, cząsteczki lub cząsteczki koloidalne. Za pomocą manipulacji wielkością użytego budulca oraz warunkami prowadzenia syntezy można kontrolować cechy otrzymywanej struktury.

Odwrotnym mechanizmem charakteryzują się procesy *top-down*. Polegają one na rozdrobnieniu mikromateriału, tak, aby jego finalny rozmiar zawierał się w przedziale 1–100 nm. Głównym narzędziem tych procesów są metody dyspergujące [6].



Rys. 2. Dziedziny spokrewnione z nanotechnologią [7]

Fig. 2. Nanotechnology related fields [7]



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie metod bottom-down i top-down [6]

Fig. 3. *Bottom-down* and *top-down* methods illustrated schematically [6]

2. Budowa nanocząsteczek

Z procesami mającymi na celu zmniejszenie rozmiarów materii (*top-down*) wiąże się równoczesna zmiana wymiarowości struktur, względem których wielkość nanocząsteczek mierzona jest w nanometrach. Generalny podział nanostruktur obejmuje trzy główne grupy: nanocząsteczki jednowymiarowe (a), dwuwymiarowe (b) i trójwymiarowe (c) [6] (tab. 1).

Tabela 1

Najpopularniejsze kształty nanocząsteczek i ich geometria [8, 9]

Wymiar	Kształt	Schemat
1D	rurka o przekroju prostokątnym lub ośmiokątnym	
	rurka o przekroju pięciokątnym	
2D	dysk	
	płaski trójkąt i sześciokąt	
	wstążka	
3D	czworościan	
	sześcian	
	ośmiościan	
	dwudziestościan	

Budowa struktur nano może charakteryzować się losowym ułożeniem budujących ją atomów lub cząsteczek. Przykładem może być amorficzny metal. Istnieje też możliwość uporządkowania budulca w strukturę krystaliczną, zazwyczaj jednak nie jest ona taka sama jak w większych układach o tym samym składzie. Nanocząsteczki, które wykazują określone uporządkowanie, mogą być monokryształami lub skupiskiem kilku kryształów bądź ziaren. Występowanie nanostruktury w postaci wielu połączonych kryształów wiąże się z powstaniem granic ziaren. Fakt ten znacząco wpływa na właściwości fizyczne materiału.

Można również spotkać się z nanocząsteczkami wbudowanymi w strukturę innych metali. Wtedy charakterystyczne jest ułożenie nanomolekuł względem osnowy; każda bowiem cząstka o danym wymiarze (1D, 2D lub 3D) wykazuje właściwą dla siebie orientację względem otaczającego ją metalu. Z faktem tym wiąże się granica faz nanocząsteczka–metal, której istnienie determinuje właściwości fizyczne [6].

3. Charakterystyka właściwości nanocząsteczek

Niewątpliwie nanotechnologia niesie ze sobą wiele profitów. Wyjątkowe właściwości nanostruktur spowodowały wzrost ich produkcji, z czym związane jest powiększenie skali ich zastosowania w różnorodnych dziedzinach nauki. Obecnie nanotechnologia znajduje zastosowanie m.in. w elektronice, farmacji, katalizie, przemyśle kosmetycznym, optoelek-

tronice i in. Fakt ten wynika przede wszystkim z możliwości kontrolowania właściwości nanozwiązków [10], co można zrealizować za pomocą manipulacji kształtem, rozmiarem, składem i strukturą nanomateriału [8]. Do najważniejszych czynników wpływających na jakość uzyskanych nanostruktur należy metoda prowadzenia reakcji – np. do otrzymania nanosrebra wykorzystuje się reakcję redukcji, która może mieć charakter chemiczny, fotochemiczny lub elektrochemiczny. Duże znaczenie ma także skład ilościowy i jakościowy wykorzystywanych substratów. Dodatkowo na finalną postać nanozwiązku wpływają również pH, temperatura i kolejność wymieszania składników [11, 12]. Do najpopularniejszych nanozwiązków metalicznych należą: nanomiedź, nanopłatyna, nanosrebro, nanozłoto i nanopallad. Poniżej przedstawiono charakterystykę wymienionych nanomateriałów.

3.1. Nanomiedź (NCu)

Już w starożytności miedź była używana w leczeniu różnorodnych przypadłości oraz w celach utrzymywania higieny. Zhang i współpracownicy badali właściwości biobójcze miedzi wprowadzonej w tworzywa sztuczne używane w medycynie. Zespół przebadał także powłoki poliwinylometyloketonowe z wbudowanymi nanocząsteczkami miedzi pod kątem ich aktywności zapobiegającej wzrostowi mikroorganizmów. Naukowcy stwierdzili, iż wzbogacenie o miedź powłok nanokompozytowych spowodowało znaczne ograniczenie wzrostu bakterii *E. coli* i *Listerii*. Działanie nanomiedzi skierowane przeciw mikroorganizmom opisali także Gabbay i współpracownicy, którzy zauważyli, że pokrycie włókien poliestrowych lub bawełnianych miedzią wzbogaca je o właściwości antybakteryjne i antygrzybowe [13].

Dotychczas opisano wiele metod otrzymywania nanomiedzi, m.in.: kondensacja gazu, wodorowa redukcja chlorku miedzi w podwyższonej temperaturze, wodorowa redukcja w warunkach podwyższonego ciśnienia w medium organicznym i reakcja dysproporcjonowania. Metoda kondensacji gazu wymaga wysokiej czystości surowców oraz pracy w podwyższonej temperaturze. Podobnie, pozostałe sposoby również wiążą się z wysoką temperaturą i/lub zwiększonym ciśnieniem, czego skutkiem są wyższe koszty przeprowadzania tych procesów oraz trudności z przeniesieniem ich na skalę techniczną.

Sinha i współpracownicy opracowali alternatywną metodę otrzymywania czystej nanomiedzi, wykorzystując reakcję redukcji soli miedzi. Tak uzyskany materiał zbadano za pomocą rentgenografii strukturalnej (XRD). Wyniki wskazują jednoznacznie na brak obecności tlenków miedzi lub nieprzereagowanej soli miedzi, co świadczy o wysokiej czystości materiału. Nie zauważa się żadnych istotnych zmian, gdy zmieniane jest stężenie substratów. Wygląd fizyczny nanomiedzi silnie zależy jednak od stosunku molowego soli miedzi i czynnika redukującego. Nanocząsteczki przybierają kształt kulisty, a ich przeciętna średnica wynosi ok. 200 nm. Jednakże w wyniku zwiększenia siły roztworu soli miedzi, przy stałym stężeniu czynnika redukującego, otrzymuje się nanocząsteczki, których średnica wynosi ok. 80 nm. Utrzymując stałą siłę roztworu soli i zwiększając stężenie reduktora, otrzymuje się materiał o nieregularnych kształtach i zwiększonej aglomeracji nanocząstek [14].

Sole kwasów karboksylowych znane są jako surfaktanty pomocne przy syntezie nanocząstek metali i półprzewodników. Użycie soli sodowych większości kwasów karboksylowych nadaje nanocząsteczkom hydrofilowy charakter. Redukcja chlorku miedzi za pomocą hydrazyny w obecności bursztynianu sodu daje w efekcie brązowy roztwór koloidalnej miedzi. Bursztynian sodu ma za zadanie zapobiegać powstawaniu tlenku miedzi lub chlorku

miedzi (I). Tak otrzymaną nanomiedź poddano badaniu UV-Vis. Pasmo absorpcyjne dla nanocząsteczek miedzi pojawiło się w zakresie 550–600 nm. W związku z tym powyższą metodę uznaje się za interesujący sposób otrzymywania nanomiedzi, która dodatkowo wykazuje zjawisko stabilnego powierzchniowego rezonansu plazmowego począwszy od mieszaniny reakcyjnej do produktu końcowego. Badania tak otrzymanej nanomiedzi przeprowadzone na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) wskazały jednoznacznie na sferyczną budowę cząsteczek [15].

W niedalekiej przeszłości nanomiedź znalazła zastosowanie jako dodatek do smarów. Jedną z metod otrzymywania nanomiedzi odpowiedniej dla tego celu jest redukcja za pomocą borowodorku potasu (KBH_4) w fazie wodnej. Sposobowi temu towarzyszy wiele zalet: łatwość przeprowadzania procesu, krótki czas reakcji i niskie koszty produkcji. Jednak z uwagi na wysoką energię powierzchniową nanocząsteczek, wykazują one tendencję do aglomeracji. Wobec tego należy przerwać reakcję, gdy skupiska aglomeracyjne cząsteczek nie przekraczają skali nano, a informować o tym może np. badanie TEM przeprowadzane *in situ*. Tak otrzymaną nanomiedź zbadano pod kątem właściwości tribologicznych, używając do tego celu maszynę testową. Rezultaty wykazały, iż dodatek nanomiedzi do smaru 650SN powoduje znaczną redukcję współczynnika tarcia, a co więcej dyspersja nanocząsteczek w materiale smarującym jest stała [16].

3.2. Nanoplatyna (NPt)

W ostatnim czasie naukowcy ze wzmożonym zainteresowaniem przypatrują się zastosowaniu platyny w różnych dziedzinach życia. Platyna charakteryzująca się wysokim stopniem rozdrobnienia, naniesiona na węgiel, znalazła zastosowanie w elektrochemii, a szczególnie w procesie elektrokatalitycznej redukcji. Jak dotychczas, opracowano dwie metody poprawy elektrokatalitycznej aktywności platyny w procesie redukcji. Pierwszą z nich jest utworzenie kompleksu katalitycznego platyny z innym pierwiastkiem, np. Pt-Co, Pt-Fe, Pt-Cr i in. Po drugie należy położyć nacisk na jakość przygotowanych struktur katalitycznych, gdyż wiadomo, że kształt i rozmiar nanocząsteczek platyny lub kompleksów platynowych mają wpływ na ostateczny efekt katalizy. Innym ważnym czynnikiem jest oddziaływanie platyny z drugim metalem. Należy zatem zwrócić uwagę na sposób prowadzenia syntezy, który ma istotny wpływ na strukturę nanoplatyny i jej właściwości fizyczne. Piorier i Stoner ustalili, iż wydajność procesu redukcji przebiegającego na cienkim filmie platynowym jest uzależniona od rozmiaru cząstki, właściwości powierzchniowych i charakteru sieci krystalicznej. Z danych doświadczalnych opracowanych przez zespół wynika, że wraz ze wzrostem ziaren nanoplatyny zmniejsza się aktywność redukcyjna. Wnioski te są jednak niezgodne z wcześniej uzyskaną wiedzą na ten temat. Rozbieżność ta stwarza nowy pogląd, nad którego interpretacją naukowcy już pracują [17].

Wiadomo, że nanocząsteczki tlenku tytanu (IV) (TiO_2) charakteryzują się wysoko rozwiniętą powierzchnią, co czyni je potencjalnie dobrym katalizatorem. Jednakże ich efektywne zastosowanie w przemyśle ograniczane jest przez wiele czynników, a są to m.in.: tendencja do aglomeracji, trudności w oddzieleniu TiO_2 z mieszaniny poreakcyjnej. W związku z tymi ograniczeniami postanowiono wykorzystać jako dodatek do TiO_2 platynę nanocząsteczkową, którą wyróżniają unikatowe właściwości elektroniczne, optyczne i magnetyczne, a także pożądane w tym przypadku właściwości katalityczne. Jednym z najistotniejszych parame-

trów wpływających na aktywność katalityczną kompleksu Pt-TiO₂ jest rozmiar nanopłaty. Opracowanie odpowiednich i korzystnych metod otrzymywania nanocząsteczek platyny osadzonej na tlenku przy jednoczesnej kontroli ich wielkości jest jednym z zadań chemii katalizy. Zespół Mohameda zbadał parametry adsorpcji azotu (N₂) na powierzchni katalizatorów. Izoterma adsorpcji N₂ na katalizatorze wzbogaconym o nanopłatynę nie odbiega od tej typowej dla ciała stałego (typ IV). Zauważono jednak, iż adsorpcja N₂ zachodzi w większym stopniu, gdy do tlenku tytanu (IV) wprowadza się nanocząsteczki platyny. Co więcej, po dodaniu nanoplatyny powierzchnia właściwa zwiększa się o 7%, tj. od 582 do 623 m²/g. Ponadto zespół stwierdził, że całkowita objętość porów katalizatora z dodatkiem nanoplatyny jest większa niż w przypadku niewzbogaconego tlenku [18].

Inne zastosowanie nanoplatyny opisali Kim i współpracownicy. Naukowcy opracowali elektrodę kompozytową, której głównym budulcem są nanosfery i nanorurki platyny. Tak przygotowana elektroda wpływa na podwyższenie aktywności katalitycznej. Zhou i współpracownicy opracowali syntezę nanorurek hybrydowego kompozytu – nanoPt/poli-(3-metylotiofenu) (P3MT), która przebiega na powierzchni węgla szklanego. Średnica nanorurek wynosi od 150 do 200 nm, a ich długość jest większa niż 500 nm. Na podstawie wyników badań mikroskopowych naukowcy doszli do wniosku, że cząsteczki nanoplatyny są adsorbowane na powierzchni nanorurek P3MT, przez co całość tworzy trójwymiarową strukturę. Taka forma nanoplatyny wykazuje wysoką stabilność i nadzwyczajną aktywność katalityczną reakcji utleniania metanolu i azotynów, co może być w przyszłości wykorzystane przy konstrukcji ogniw paliwowych [19].

Istotnie, Liu i współpracownicy stwierdzili, iż stopy węgla wzbogaconego o platynę są najlepszymi elektrokatalizatorami reakcji anodowych lub katodowych w ogniwach paliwowych. Jak już wiadomo, aktywność katalityczna jest uzależniona od kształtu i wielkości nanocząstek. Metody konwencjonalne otrzymywania nanoplatyny, oparte na np. redukcji chemicznej prekursorów metalu, nie zawsze dają możliwość kontroli kształtu i wielkości cząsteczek nanoplatyny. W związku z tym zespół wykorzystał alternatywne sposoby syntezy oparte na mikroemulsjach, fotochemii i promieniowaniu mikrofalowym. Metody te są bardziej sprzyjające powstawaniu nanocząsteczek platyny o jednolitym kształcie i wielkości [20, 21].

3.3. Nanosrebro (N_{Ag})

Srebro jest kruszcem, którym człowiek zaczął się interesować wiele tysięcy lat temu. Sam Hipokrates, ojciec medycyny, określał srebro jako materiał mający właściwości uzdrawiającej i przeciwochorobowej [22]. W czasie I wojny światowej, główną bronią skierowaną przeciwko licznym zakażeniom i ranom były związki srebra, a rolę tę spełniały aż do momentu wynalezienia antybiotyków [23]. Obecnie nanosrebro znajduje zastosowanie w wielu sferach życia codziennego, a także nieustannie zgłębianą jest wiedza na temat jego właściwości przez przedstawicieli różnorodnych gałęzi nauki. Do obszarów w największym stopniu wykorzystujących zalety nanosrebra należą: medycyna, farmacja, kosmetologia, dentystryka, przemysły budowlany, jubilerski i fotograficzny, a także materiałów wybuchowych [22].

Z uwagi na fakt, iż srebro nanocząsteczkowe charakteryzuje się specyficzną powierzchnią i dużym ułamkiem atomów powierzchniowych, posiada ono rzadkie właściwości fizykochemiczne. Wieloletnie badania przyczyniły się do potwierdzenia od wieków znanej tezy, iż

jony srebra wykazują działanie spowalniające funkcjonowanie bakterii. Najświeższe wyniki badań laboratoryjnych sugerują, iż w reakcji z grupą tiolową (-SH) metal łączy się z białkiem mikroorganizmu, co prowadzi do jego dezaktywacji. Proces ten uznawany jest za jeden z głównych w zagadnieniach związanych z inaktywacją protein. W związku z codziennym narażeniem organizmów ludzkich lub zwierzęcych na działanie mikroorganizmów, takich jak: bakterie, grzyby, drożdże czy wirusy, nanosrebro odgrywa więc kluczową rolę w procesach antyseptycznych.

Cho i współpracownicy prowadzili badania nad interakcją między roztworem nanocząsteczek srebra o średnicy 10 nm, które stabilizowane były poli-(*N*-winylo-2-pirolidonem) (PVP) i dodecylosulfonianem sodu (SDS), a bakteriami *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Jednoznacznie stwierdzono, iż potraktowanie roztworem obu bakterii spowodowało zahamowanie ich wzrostu, a dodatkowo ustalono, że nanosrebro stabilizowane PVP przy dwukrotnie niższym stężeniu działa tak samo jak to stabilizowane SDS [24]. Do innych bakterii niszczonej przez nanosrebro należą także m.in.: *Staphylococcus aureus*, *Chlamydia trachomatis*, *Providencia stuarti*, *Vibrio vulnificus*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus paratyphi* [25].

Interesujące wydaje się zastosowanie srebra nanocząsteczkowego w materiałach budowlanych. Horner i współpracownicy doszli do wniosku, że materiały takie jak izolacje, sidingi, pokrycia dachowe i in., mające w swoim składzie cząsteczki nanosrebra, w wyższym stopniu są odporne na działanie bakterii, grzybów i innych mikroorganizmów [26]. Na rynku można także nabyć farby malarskie zawierające srebro nanocząsteczkowe (w stężeniu 30 ppm). Taki produkt nie pozwala na rozwijanie się drobnoustrojów w powłokach malarskich [27].

Niezwykle ważnym i przyszłościowym zagadnieniem jest zastosowanie nanosrebra w medycynie. Roe opisuje zalety powłoki nanosrebrowej naniesionej wewnątrz rurek cewnikowych zbudowanych z tworzyw sztucznych. Taka warstwa srebra przyczynia się do dezaktywacji bakterii i działa odkażająco, a efekt ten utrzymuje się do 72 godzin, czego dowodem są badania przeprowadzone *in vitro* [28].

3.4. Nanozłoto (NAu)

W ostatnich czasach pojawiła się duża ilość publikacji na temat nanozłota, gdyż jest ono postrzegane jako atrakcyjny materiał, z uwagi na możliwość stosowania go w wielu dziedzinach nauki m.in.: w nanoelektronice, katalizie, czujnikach biologicznych i in. [29].

Jedną z najważniejszych właściwości złota nanocząsteczkowego jest jego aktywność katalityczna. Jej istotą jest duży stosunek powierzchni do objętości, w porównaniu z litym metalem, przez co nanozłoto jest świetnym materiałem wykorzystywanym w katalizie zarówno związków nieorganicznych, jak i organicznych [30]. Pomimo faktu, iż złoto przez długi czas było postrzegane jako metal inertny, ostatnie odkrycia świadczą jednak, że nanozłoto posiada zdolność zachowywania się jak słaby kwas Lewisa. Ta właściwość pozwala złotu aktywować nienasycone związki organiczne, takie jak: alkiiny, alkeny, i aleny i spowodować powstanie wiązań węgiel–węgiel i węgiel–heteroatom w niezwykle łagodnych warunkach [31]. Przykładem takiej reakcji jest addycja alkinu do grupy C, X. Silne powinowactwo alkinu do atomu złota daje w efekcie powstanie acetylenków złota, które w dalszym etapie są używane w alkilowaniu aldehydów. Inne procesy katalitycznie wspomagane przez nanozłoto to m.in. addycja grup arylowych do alkinów, alkenów, iminów i epoksydów, wewnątrzcząsteczkowa nukleofilowa substytucja I° alkoholi, selektywne utlenianie alkoholi, powstawanie wiązania C–N [32].

Poza cennymi właściwościami katalitycznymi nanozłoto jest również szeroko stosowane w biomedycynie i farmacji. Za przykład niech posłuży diagnostyka medyczna. W immunohistochemii (wykrywanie substancji antygenowych) nanocząsteczki są stosowane w konstrukcji elektrochemicznych immunosensorów, w których odgrywają kluczową rolę – w poprawie jakości sygnałów elektrochemicznych [33]. Nanocząsteczki złota są również wykorzystane w szeroko pojętym wykrywaniu chorób, wchodząc w skład elektrochemicznych i amperometrycznych biocujników używanych w diagnozach, np. nowotworów wątroby [34].

Znane są także terapeutyczne zastosowania nanozłota. Częsteczki wykorzystując swoje unikatowe właściwości chemiczne i fizyczne, są odpowiedzialne za transport i „rozładowanie” substancji czynnych. Wykorzystuje się tu molekuly, których przeciętna średnica wynosi od 1 do 150 nm [35]. Częsteczki nanozłota mają zdolność poprawy rozpuszczalności leków, a także zwiększają ich stabilność w organizmie oraz pozytywnie wpływają na rozsyłanie ich do odpowiednich części ciała. Złoto nanocząsteczkowe jest zdolne również zmieniać niekorzystną farmakokinetykę niektórych „wolnych” substancji aktywnych. Z uwagi na fakt, iż rozmiar cząsteczek może być z łatwością modyfikowany, nanozłoto jest również przydatne w rozpoznawaniu takich biomolekuł jak: peptydy, proteiny czy kwasy nukleinowe (DNA lub RNA).

Gdy nanocząsteczki złota zostaną napromieniowane światłem o długości fali z zakresu 800–1200 nm, mogą lokalnie ogrzewać powierzchnię, na której się znajdują. Huang i współpracownicy opisali zastosowanie tak zachowującego się nanozłota w fototermicznym unieszkodliwianiu guzów. Od roku 2008 znany jest lek zawierający m.in. gemcytabinę (przeciwnowotworowa substancja czynna), którego nośnikiem są nanocząsteczki złota [32].

3.5. Nanopallad (NPd)

Pomimo dużej liczby przeprowadzonych badań nad zawierającymi pallad kompleksami katalitycznymi stosowanych w reakcji uwodornienia, niestety rzadko zajmowano się systemami, w których nanopallad byłby zakotwiczony w matrycy polimerowej. Prawdopodobnie jest to wynik słabych właściwości chemicznych, termicznych i mechanicznych wybieranych polimerów oraz tendencji metalu do opuszczania matrycy. W literaturze przedstawiono jedynie chemię nanocząsteczek palladu stabilizowanych solami tetraalkiloamoniumowymi, dendrymerami, chitozanem i cyklodekstrynami. W większości tych sprawozdań nie ujęto niestety szczegółów dotyczących kontroli wielkości cząsteczek nanopalladu w czasie przeprowadzania reakcji ich otrzymywania. Dodatkowo nie zwrócono uwagi na efekt aglomeracji molekuł następującej w czasie trwania katalizy i czy nanocząsteczki mogą być odtworzone bez utraty zdolności katalitycznej. Należy więc przeprowadzać więcej badań, ażeby w pełni zrozumieć mechanizm nanokatalizy palladu. Mukherjee i współpracownicy opisali zastosowanie nanopalladu naniesionego na bromek tetrabutylamonowy jako wydajny katalizator w reakcjach olefinowego uwodornienia. W swojej pracy naukowcy zauważyli wyższość tego katalizatora nad konwencjonalnymi związkami rozpuszczalnymi zakotwiczonymi w polimerach. Mikrozdjęcia ujawniły skłonność cząsteczek nanopalladu do agregacji w czasie trwania reakcji uwodornienia, a fakt ten odbija się na zwiększeniu przeciętnego rozmiaru nanomolekuł. Przeciętna średnica nanocząsteczek palladu użytych w doświadczeniu wynosiła $4,1 \pm 0,98$ nm. Zespół doszedł do wniosku, że aktywność katalityczna palladu jest znacznie wyższa niż innych, wcześniej używanych w reakcji uwodornienia związków [36]. Stanowi to potwierdzenie korzyści płynących ze stosowania nanopalladu w reakcjach katalitycznych.

4. Wnioski

Biorąc pod uwagę wszechstronne zastosowanie nanotechnologii, można wysunąć wniosek, iż w przeważającej części życia codziennego mamy z nią do czynienia. Omówione struktury nanozwiązków niewątpliwie odgrywają znaczącą rolę w różnorodnych dziedzinach nauki, co w następstwie przekłada się na jakość życia człowieka dnia dzisiejszego. Niemniej jednak wraz z wprowadzaniem w życie codzienne produktów zawierających w swojej strukturze nanozwiązki, należy zwracać uwagę na ewentualne zagrożenia wynikające ze stosowania przez człowieka nanostruktur. Potencjalne działanie toksyczne wywołane działaniem nanocząsteczek metali, które mogą być wchłaniane przez organizmy żywe, nie zostało dotychczas dogłębnie zbadane. Należy jednak z optymizmem patrzeć w przyszłość, która z pewnością przyniesie jeszcze wiele odkryć dotyczących nanotechnologii, czyniąc ją tym samym przodującą dziedziną nauki.

Literatura

- [1] Bruus H., *Introduction to nanotechnology*, MIC – Department of Micro- and Nanotechnology Technical University of Denmark. Lyngby, spring 2004, 1.
- [2] Nano (www.nano.gov/html/facts/The_scale_of_things.html).
- [3] Jie J., Zhang W., Bello I., Lee C., Lee S., *One-dimensional II–VI Inanostructures: Synthesis, properties and optoelectronic applications*, Nano today, 2010, 5, 313-336.
- [4] Pike Biegunski M.J., *Nanotechnologia w medycynie i farmacji*, Lek w Polsce, 9'05, 207, 2005, 30-37.
- [5] Kokura S., Handa O., Takagi T., Ishikawa T., Naito Y., Yoshikawa T., *Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics*, Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine, 2010, 6, 570-574.
- [6] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M., *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009, s. 30.
- [7] Bioinfo (lib.bioinfo.pl/app/webroot/img/UserFiles/65944/Image/Figure%203.%20Diverse%20application%20of%20nanotechnology.JPG).
- [8] Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E., *Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?* *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48, 60-103.
- [9] Sun Y., An C., *Shaped gold and silver nanoparticles. Frontiers of Materials Science in China*, DOI 10.1007/s11706-011-0100-1.
- [10] Niemeyer C.M., *Nanoparticles, proteins and nucleic acids: biotechnology meets materials science*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40, 4128-4158.
- [11] Khan Z., Al-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Al-Youbi A.O., *Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, DOI:10.1016/j.colsurfb.2010.10.008.
- [12] Uzio D., *Nano-structured heterogeneous catalysts: one more step to an atomic scale design of the active surface*, Saudi Aramco, R&DC, Process & Catalysis, Dhahran 31311.

- [13] Mary G., Bajpai S.K., Chand N., *Copper (II) ions and copper nanoparticles-loaded chemically modified cotton cellulose fibers with fair antibacterial properties*, Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113, 757-766.
- [14] Sinha A., Das S.K., Kumar T.V., V., Rao V., Ramachandrarao P., *Synthesis of nanosized copper powder by an aqueous route*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 1999, 7, 6, 373-377.
- [15] Khanna P.J., More P., Jawalkar J., Patil Y., Rao N.K., *Synthesis of hydrophilic copper nanoparticles: effect of reaction temperature*, Journal of Nanoparticle Research, 2009, 11, 793-799.
- [16] Wang X., Xu B., Xu Y., Yu H., Shi P., Liu Q., *Preparation of nano-copper as lubrication oil additive*, Journal of Central South University of Technology, 2005, 12, 2, 203-206.
- [17] Huang Y., Dai H., Li W., Zhang Q., Zhao L., Li W., *Preparation of nano-platinum and its catalytic activity toward methanol oxidation and oxygen reduction*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17, 1006-1009.
- [18] Mohamed R.M., *Characterization and catalytic properties of nano-sized Pt metal catalyst on TiO₂-SiO₂ synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods*, Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209, 577-583.
- [19] Zhou Y., Xian H., Li F., Wu S., Lu Q., Li Y., Wang L., *Construction of hybrid nanocomposites containing Pt nanoparticles and poly(3-methylthiophene) nanorods at a glassy carbon electrode: characterization, electrochemistry, and electrocatalysis*, Electrochimica Acta, 2010, 55, 5905-5910.
- [20] Liu Z., Ling X.Y., Su X., Lee J.Y., Gan L.M., *Preparation and characterization of Pt/C and Pt Ru/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells*, Journal of Power Sources, 2005, 149, 1-7.
- [21] Zgłoszenie patentowe nr US 2004/0087441A1, USA.
- [22] Murr L.E., *Nanoparticulate materials in antiquity: the good, the bad and the ugly*, Materials Characterization, 2009, 60, 261-270.
- [23] Chen X., Schluesener H.J., *Nanosilver: a nanoproduct in medical application*, Toxicology Letters, 2008, 176, 1-12.
- [24] Cho K., Park J., Osaka T., Park S., *The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient*, Electrochimica Acta, 2005, 51, 956-960.
- [25] Zgłoszenie patentowe nr U.S. 6379712 B1, USA.
- [26] Zgłoszenie patentowe nr U.S. 2006/0272542 A1, USA.
- [27] Zgłoszenie patentowe nr U.S. 2005/0287112 A1, USA.
- [28] Roe D., Karandikar B., Bonn-Savage N., Gibbins B., Rouillet J.B., *Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2008, 61, 869-876.
- [29] Zhou X., Liu C., Zhang Z., Jian L., Li J., *A novel nanogold multilayer constructed by Langmuir-Blodgett and self-assembly techniques*, Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284, 354-357.
- [30] Hutchings G.J., *New Directions in gold catalysis*, Gold Bulletin., 2004, 37, 1-2.
- [31] Georgy M., Boucard V., Debleds O., Zotto C., Campagne J., *Gold(III)-catalyzed direct nucleophilic substitution of propargylic alcohols*, Tetrahedron 2009, 65, 1758-1766.

- [32] Alanazi F.K., Radwan A.A., Alsarra I.A., *Biopharmaceutical applications of nanogold*, Saudi Pharmaceutical Journal, 2010, 18, 179-193.
- [33] Wang M., Wang L., Wang G., Ji X., Bai Y., Li T., Gong S., Li J., *Application of impedance spectroscopy for monitoring colloid Au-enhanced antibody immobilization and antibody-antigen reactions*, Biosensors and Bioelectronics, 2004, 19, 575-582.
- [34] Ying Z., Ruo Y., Yaqin Chai, Dianping Tang, Ying Zhang, Na W., Xuelian L., Qiang Z., *A reagentless amperometric immunosensor based on gold nanoparticles/thionine/Nafion-membrane-modified gold electrode for determination of α -1-fetoprotein*. Electrochemistry Communications, 2005, 7, 355-360.
- [35] Connor E.E., Mwamuka J., Gole A., Murphy C.J., Wyatt M.D., *Gold nanoparticles are taken up by human cells but do not cause acute cytotoxicity*, Small. 2005, 1, 3, 25-327.
- [36] Mukherjee D., Ghosh N., *Superiority of palladium nano particles as hydrogenation catalysts over soluble and polystyrene anchored palladium complexes*, Bulletin of the Catalysis Society of India, 2006, 5, 155-163.