

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra fyzikální chemie



STUDIUM REKRISTALIZACE NANOČÁSTIC KOVŮ

ZA ZVÝŠENÉ TEPLoty

Bakalářská práce

Autor práce:

Martina Kubíková

Studijní program:

B1407 - Chemie

Obor:

Nanomateriálová chemie

Vedoucí bakalářské práce:

doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2017

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. Veškerá literatura, kterou jsem pro práci využila, je uvedena v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Martina Kubíková

Poděkování

Poděkování patří vedoucímu mé bakalářské práce panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za cenné rady a odborné vedení při práci a veškerý čas, který mi věnoval. Poděkování patří také panu doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za vyhotovení snímků z transmisního elektronového mikroskopu a v neposlední řadě katedře Fyzikální chemie, která mi umožnila vypracování mé bakalářské práce na své půdě. Také bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za podporu během mého studia.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Martina Kubíková
Název práce:	Studium rekrystalizace nanočástic kovů za zvýšené teploty
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2017
Abstrakt:	Cílem této práce je studium využitelnosti aplikace metody "digestive ripening" na lyosoly stříbra a zlata připravených jinými metodami, než je originální metoda "digestive ripening", a to v závislosti na použitém stabilizátoru. Je posuzována velikost a šíře velikostní distribuce připravených nanočástic. Jako problém metody se v případě nanočástic zlata jeví malá výtěžnost nanočástic po rekrystalizaci.
Klíčová slova:	nanočástice kovů, AgNPs, AuNPs, "digestive ripening"
Počet stran:	41
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname:	Martina Kubíková
Title:	The study of metal nanoparticles recrystallization at elevated temperature
Type of thesis:	Bachelor thesis
Department:	Department of physical chemistry
Supervision:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Year of presentation:	2017
Abstract:	The aim of this work is to study the applicability of the method of digestive ripening on silver and gold nanoparticles prepared by methods other than the original method of digestive ripening, depending on the used stabilizing agent. The size and width of the size distribution of the prepared nanoparticles are study. As a problem with the method, in the case of gold nanoparticles, is low yield of nanoparticles after recrystallization.
Key words:	metal nanoparticles, AgNPs, AuNPs, digestive ripening
Number of pages:	41
Number of appendices:	0
Language:	Czech

OBSAH

I.	Úvod.....	7
II.	Teoretická část	8
2.1.	Nanomateriály a nanočástice.....	8
2.1.1.	Optické vlastnosti nanočástic kovů.....	10
2.2.	Stabilizace a příprava nanočástic	12
2.3.	Nanočástice stříbra, využití a příprava	14
2.4.	Nanočástice zlata, využití a příprava	16
2.5.	Metoda „Digestive ripening“	18
2.5.1.	Aplikace metody „digestive ripening“ na nanočástice stříbra	18
2.5.2.	Aplikace metody „digestive ripening“ na nanočástice zlata.....	19
III.	Experimentální část.....	21
3.1.	Chemikálie	21
3.2.	Přístrojové vybavení.....	23
3.3.	Pracovní postupy	25
3.3.1.	Pracovní postupy přípravy základních koloidů	25
3.3.2.	Fázový přenos nanočástic z 90 % methanolu do toluenu	27
3.3.3.	Aplikace metody „digestive ripening“ na koloidy zlata a stříbra	28
IV.	Výsledky	29
4.1.	Rekrystalizace nanočástic stříbra za zvýšené teploty.....	29
4.2.	Rekrystalizace nanočástic zlata za zvýšené teploty	32
V.	Diskuze.....	36
VI.	Závěr	38
VII.	Summary	39
VIII.	Literatura	40

I. Úvod

Nanočástice kovů jsou předmětem studia již více než poslední desetiletí. Využití nanočástic vyplývá především z jejich relativně velké plochy povrchu, mechanických a optických vlastností.¹ Mezi významné aplikace nanočástic kovů patří katalýza, biosenzory, nejrůznější medicínské aplikace, součástky elektronických přístrojů nebo povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) apod.²

Jeden z problémů aplikace kovových nanočástic je nutná příprava vysoce monodisperzních lyosolů. Lin a kolektiv vyvinuli účinnou metodu přípravy monodisperzních koloidů zvanou „digestive ripening“. Jedná se o rekrystalizaci nanočástic kovů (stříbra či zlata) za zvýšené teploty, která spočívá ve vaření nanočástic kovů polydisperzního lyosolu stericky stabilizovaného organickými sulfidy (thioly) pod zpětným chladičem. Dojde tak ke zúžení šíře velikostní distribuce nanočástic a vytvoření monodisperzního lyosolu.³

Předmětem této práce je studium využitelnosti aplikace metody „digestive ripening“ na lyosoly stříbra a zlata připravených jinými metodami, než je originální metoda „digestive ripening“, a to v závislosti na použitém surfaktantu či polymeru při přípravě základního koloidu. Rekrystalizace počíná po přenosu nanočástic do toluenu přidavkem dodekanthiolu a pokračuje vařením pod zpětným chladičem při teplotě 110 °C po stanovenou dobu. Hlavním cílem práce je připravit nanočástice zlata s úzkou šíří velikostní distribuce a velikostí částic pod 10 nm.

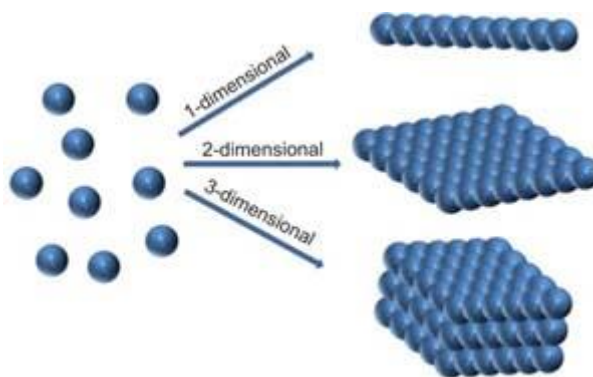
Příprava základního koloidu nanočástic zlata je inspirována způsobem přípravy nanočástic stříbra modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu s tou výjimkou, že není přidáván amoniak. Jsou připravovány souběžně dva koloidy, jeden stabilizovaný Tweenem 80 a druhý bez stabilizace. Na tyto koloidy je aplikována metoda „digestive ripening“ a výsledek je porovnán s originální metodou „digestive ripening“.

II. Teoretická část

2.1. Nanomateriály a nanočástice

Nanomateriály jsou útvary s minimálně jedním rozměrem menším než 100 nm. Nanomateriály tedy můžeme charakterizovat jako 1-, 2- nebo 3- dimenzionálně vymezené prostorové útvary, které mají unikátní vlastnosti právě díky těmto nanometrickým rozměrům, a jsou odlišné od makroskopických vlastností látky. Tyto vlastnosti mohou být odlišné ze dvou důvodů – velký specifický povrch materiálu a kvantové efekty, které mohou dominovat nad makroskopickými vlastnostmi látky.² Velký specifický povrch může změnit chemickou reaktivitu materiálu (zpravidla zvýšit), pozměnit elektrické, optické a magnetické vlastnosti.⁴

Materiály s jedním rozměrem nanometrickým jsou *vrstvy* – „2 D“ nanomateriály. Materiály se dvěma rozměry nanometrickými jsou *nanodráty a nanotrubičky* – „1 D“ nanomateriály. Materiály se třemi rozměry nanometrickými jsou *nanočástice* – „0 D“ nanomateriály. Mezi nanomateriály řadíme ještě nanoporézní materiály (póry s nanometrickými rozměry) – „3 D“ nanomateriály.^{2,5} „0 D“, „1 D“, „2 D“ nanomateriály a „3 D“ materiál jsou zobrazeny na obr. 1.



Obr. 1: „0 D“, „1 D“, „2 D“ nanomateriály a „3 D“ materiál²

Existují různé morfologie *nanočástic*, mohou být sférické, kubické, jehličkovité, destičkovité nebo mohou tvořit jiné složitější útvary. Nanočástice mohou být plné nebo duté. Dále rozlišujeme různé „druhy“ nanočástic – krystalické nebo amorfní, jednomolekulové (velké makromolekuly), core-shell struktury, obalované nanočástice, nanokontejnery (např. kapalně jádro obalené pevnou vrstvou) a inverzní typ – nanobubliny.²

Koloidy tvoří velkou skupinu soustav, do které patří i nanočástice. Koloidy jsou charakterizovány jako mikroheterogenní soustavy s velikostí částic disperzní fáze přibližně v rozsahu 10^{-9} - 10^{-6} m. Koloidní soustavy patří spolu s analytickými a hrubými disperzemi do tzv. disperzních soustav, což jsou soustavy tvořené disperzním prostředím, ve kterém je rovnoměrně rozptýlena disperzní fáze. Koloidní disperze obsahují dvě fáze, jedná se tedy o heterogenní soustavy. Koloidně disperzní soustavy lze rozdělit podle skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze do osm základních skupin, jež jsou zmíněny v tab. 1. Dále lze disperzní soustavy dělit podle velikosti či tvaru dispergovaných částic. Rozsah rozptýlení částic disperzní fáze vyjadřujeme tzv. stupněm disperzity, což je převrácená hodnota lineárního rozměru částice. Čím je disperzní fáze rozptýlenější, tím má vyšší stupeň disperzity. Systémy mohou být monodisperzní – částice disperzní fáze mají stejnou velikost, nebo polydisperzní – částice mají různou velikost. Dále rozlišujeme soustavy homodisperzní – obsahují částice stejného tvaru, heterodisperzní – obsahují částice různého tvaru.⁶

Tab. 1: Klasifikace koloidních soustav dle fázového složení⁶

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Označení koloidní disperze
plynné	plynná	netvoří koloid
	kapalná	aerosoly
	pevná	aerosoly
kapalné	plynná	pěny
	kapalná	emulze
	pevná	lyosoly
pevné	plynná	tuhé pěny
	kapalná	tuhé emulze
	pevná	tuhé soly

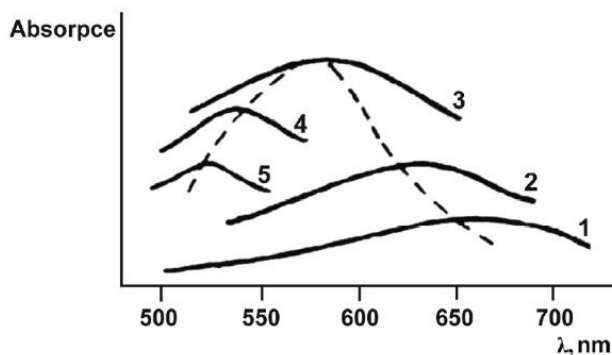
Hovoříme-li o nanočásticích připravovaných chemickými bottom-up metodami (viz. kapitola 2.2.), máme tím na mysli koloidní disperzi, kde disperzní prostředí tvoří kapalina (vodné prostředí, toluen, methanol apod.) a disperzní fázi pevná látka (Ag, Au, Fe apod.). Tyto koloidy nazýváme lyosoly. Lyosoly můžeme rozdělit na lyofobní koloidy, lyofilní koloidy (koloidní roztoky makromolekul) a gely. Lyofobní koloidy jsou tvořeny

anorganickými látkami (Ag, Au, Fe, S apod.), jsou termodynamicky nestabilní, a proto je nutné je stabilizovat.²

2.1.1. Optické vlastnosti nanočástic kovů

Při dopadu elektromagnetického záření na nanočástice kovů (obecně koloidy) dochází k pravé absorpci a rozptylu záření. Absorpce i rozptyl jsou významně závislé (nelineárně) na velikosti částic kovů (částic disperzní fáze).

Absorpci elektromagnetického záření popisuje Lambert-Beerův zákon:⁶
$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$
kde I je intenzita prošlého záření, I_0 je intenzita opadajícího záření, ε je molární absorpční koeficient, c je koncentrace látky, d je délka optického prostředí. U nanočástic kovů je však tento zákon komplikován závislostí absorpce na velikosti nanočástic. Absorpční maximum nanočástic kovů se posouvá ke kratším vlnovým délkám s rostoucím stupněm disperzity. Čím jemněji jsou tedy nanočástice rozptýleny, tím kratší vlnovou délku má absorpční maximum. Příkladem jsou nanočástice zlata, jehož absorpční spektra jsou na obr. 2. Vyšší pořadová čísla křivek odpovídají jemnějšímu rozptýlení nanočástic zlata.



Obr. 2: Absorpční spektra nanočástic zlata s různým stupněm disperzity⁶

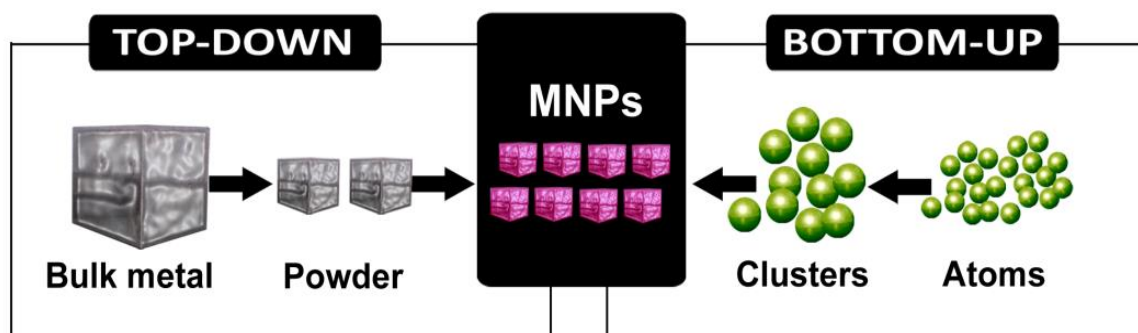
Rozptyl záření je složitý děj, zahrnuje odraz, lom, ohyb a interferenci. V podstatě jde o elastický odraz fotonu od částice. Po dopadu záření na soustavu je kvantum vyzařeno náhodně všemi směry, aniž by došlo ke změně vlnové délky záření. *Statický rozptyl* kvantitativně popsal v roce 1871 Rayleigh. V rámci studia koloidních soustav je hojně využíván *dynamický rozptyl* světla pro stanovení velikosti částic. Pokud jako zdroj elektromagnetického záření použijeme laser (koherentní záření), dochází k interferenci rozptýleného záření, což způsobí zvýšení či snížení intenzity. Interference je ovlivňována

difúzí částic, dochází tak ke změně intenzity rozptýleného záření v čase. Dochází-li k rychlé změně intenzit, jsou v koloidu malé částice a naopak, je to způsobeno Brownovým pohybem částic. Z časového průběhu změn intenzit záření lze měřit rychlost pohybu částice a z ní pak velikost částice.⁶

2.2. Stabilizace a příprava nanočástic

Rozlišujeme dva základní způsoby přípravy nanočástic (obecně koloidů), jsou to *top-down metody* a *bottom-up metody* (viz. obr. 3).⁶ Při přípravě nanočástic se setkáváme s problémy způsobené jednak vysokou reaktivitou nanočástic a také tendencí tvořit agregáty (shluky částic). Rozlišujeme dva typy spojování částic – koagulaci a flokulaci. Koaguláty jsou shluky částic, které po spojení již tvoří jeden celek. Koagulace je nevratný děj, oproti tomu flokulace je děj vratný. Flokuláty jsou „nezávislé“ částice spojené dohromady tak slabě, že je lze rozdispergovat např. působením ultrazvuku.^{2,6}

Říkáme, že koloidy jsou v tzv. metastabilním stavu – mají zvýšenou energii díky nadbytku povrchové energie. Překonáním určité energetické bariéry proti spojování částic dojde ke snížení povrchové energie, protože agregát má menší povrch. Tuto energetickou bariéru označujeme jako aktivační energii ke spojování částic – agregaci. Ke stabilizaci je tedy potřeba vytvořit dostatečnou energetickou bariéru, která zabrání spojování částic a poklesu povrchové energie.⁶ Koloidy lze stabilizovat elektrostaticky – na povrchu částice vznikne náboj vlivem okolí (ionty z roztoku, ionické povrchově aktivní látky), nebo stéricky – vytvoření silné adsorpční vrstvy na povrchu částice.² Ke stabilizaci tak lze použít lyofilní koloidy (polymery) nebo povrchově aktivní látky (ionické a neionické surfaktanty).⁶



Obr. 3: Grafické znázornění top-down a bottom-up metod přípravy nanočástic (MNPs)⁸

Top-down metody (dispergační metody) spočívají v přípravě částic koloidních rozměrů z látek makroskopických rozměrů. Pro přípravu nanočástic se používají jen zřídka, neboť je zde obtížná kontrola výsledné velikosti a tvaru. Lze je využít hlavně pro přípravu prekurzorů. Při top-down metodách je nutno vynaložit práci, neboť dispergace neprobíhá samovolně. Využívá se mechanické působení – mletí

v kulových mlýnech, tryskové mletí, otěr, rozmělnování pomocí ultrazvuku, a tepelné působení, drcení vodním paprskem, laserová ablace apod.^{2,6}

Bottom-up metody (kondenzační metody) naopak spočívají v přípravě koloidů z analyticky disperzních (homogenních) soustav.⁶ Využívají se pro přípravu nanočástic definovaných velikostí a tvarů. Kondenzace lze dosáhnout chemickými reakcemi (chemické postupy) nebo fyzikálními metodami. Jsou zde dvě základní fáze – nukleace a následný růst, další fází je pak Ostwaldovo zrání, jehož vlivem dochází k homogenizaci velikostí.⁵ Chemické postupy jsou mnohem využívanější, protože umožňují připravit větší množství soustav s různým chemickým složením. Koloidy připravené fyzikálními metodami mají zpravidla větší čistotu, ale jsou nákladnější. *Fyzikální kondenzační metody* přípravy nanočástic spočívají na změně rozpustnosti látek nebo ve vypařování výchozího pevného materiálu, který následně kondenzuje na vhodné podložce. Náhodné srážkové procesy vedou k nesymetrické distribuci velikosti částic.² *Chemické postupy* spočívají v tom, že vhodnou chemickou reakcí vznikne z původně rozpustné látky látka nerozpustná v daném prostředí. Reakce probíhají obvykle v kapalném prostředí. Nanočástice lze připravit reakcemi srážecími, oxidačně-redukčními nebo hydrolýzou solí.⁶ Chemické postupy přípravy nanočástic stříbra a zlata, kterými se v rámci své práce zabývám, budou probrány v dalších kapitolách (kap. 2.3. a 2.4.)

Zvláštní metody přípravy jsou *biologické metody*, které jsou jednou z možností tzv. „green approach“. Patří zde extracelulární syntéza, kdy určité bakterie jsou schopny redukovat kovy, které kondenzují ve formě nanočástic na jejich povrchu. Magnetotaktické bakterie syntetizují nanočástice oxidu železitého uvnitř svých těl.²

2.3. Nanočástice stříbra, využití a příprava

Nanočástice stříbra (dále AgNPs) patří mezi nejprostudovanější skupinu nanomateriálů a jsou předmětem zájmu vzhledem ke svým unikátním vlastnostem, díky kterým jsou AgNPs využívány jako biosenzory, kompozitní vlákna, supravodivé materiály, kosmetické výrobky a elektronické komponenty. Aplikace spadá do různých odvětví jako medicína, katalýza, textilní inženýrství, biotechnologie, nanotechnologie, bio-inženýrské vědy, elektronika, optika, úprava vody apod. AgNPs mají významné inhibiční účinky vůči mikrobiálním patogenům, a proto jsou hojně využívány pro antimikrobiální aplikace.⁸ Přehled aplikací stříbra je uveden v tab. 2.

Tab. 2: Přehled vybraných aplikací nanočástic stříbra ⁸

Aplikace AgNPs
Léčba akné
Léčba dermatitidy
Inhibice HIV-1 replikace
Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)
Antimikrobiální efekt vůči infekci organismu
Stříbrné nanokompozity pro značení buněk
Molekulární zobrazování rakovinných buněk
Potahové vrstvy na nemocničním textilu (chirurgických plášťů apod.)
Potahové vrstvy katetrů pro drenáž mozkomíšního moku
Vrstvy na chirurgických sítkách pro rekonstrukci pánevní kosti
Vrstvy na dýchacích maskách
Potažení kloubních implantátů
Ortopedické punčochy
Obvazy na rány
Superabsorbční hydrogely
Aditivum polymerizovaných zubních materiálů

Tvary a velikosti nanočástic stříbra mohou být při chemických bottom-up metodách kontrolovány úpravou reakčních podmínek, tedy použitým stabilizátorem, redukčním činidlem nebo použitím různých syntetických metod.⁸ *Chemické metody* jsou

pro přípravu AgNPs nejvyužívanější. Spočívají v redukci stříbrné soli (nejčastěji AgNO_3) vhodným organickým nebo anorganickým redukčním činidlem. Redukčních činidel se využívá celá řada, např. citrát sodný, askorbát, tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4), Tollensovo činidlo, N, N'-dimethylformamide (DMF), blokový kopolymer poly(ethylenglykol). Redukce probíhá ve vodném prostředí nebo v prostředí jiného rozpouštědla. Redukční činidla redukují Ag^+ na kovové stříbro Ag^0 , následuje vznik oligomerních klastrů. Tyto shluky nakonec vedou ke vzniku nanočástic stříbra.⁹ Během přípravy je nutné používat stabilizátory, aby nedošlo k agregaci. Ke stabilizaci AgNPs se používají povrchově aktivní látky (např. thiohy, aminy, kyseliny, alkoholy) a polymery (např. polyakrylová kyselina, poly(methylmetakrylát), poly(ethylenglykol) a další).^{8,10} Jednou z nejznámějších chemických metod přípravy AgNPs je *modifikovaná Tollensova metoda* přípravy stříbrného zrcátka, která spočívá v redukci komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ vhodným redukujícím cukrem (např. maltózou) v alkalickém prostředí. AgNPs lze připravit také *fyzikálními metodami* (např. laserovou ablací) a řadou *biologických metod*.⁸ V tab. 3 jsou uvedeny některé vybrané přípravy a stabilizace nanočástic stříbra.

Tab. 3: Vybrané chemické, fyzikální a fotochemické přípravy a stabilizace nanočástic stříbra⁸

Metoda	Prekurzor	Redukční činidlo	Stabilizátor	Velikost částic (nm)
Chemická redukce	AgNO_3	NaBH_4	surfaktin	3-28
	AgNO_3	citrát sodný	citrát sodný	30-60
	AgNO_3	NaBH_4	dodekanová kyselina	7
	AgNO_3	dextróza	polyvinyl pyrolidon	18-26
	AgNO_3	glukóza	glukonová kyselina	40-80
Fyzikální syntéza	Ag nanodráty	výboj elektrického oblouku, voda	-	10
	AgNO_3	výboj elektrického oblouku	citrát sodný	14-27
Fotochemická příprava	AgClO_4	ethylenglykol	-	17-70
	AgNO_3	UV záření	-	4-10

2.4. Nanočástice zlata, využití a příprava

Nanočástice zlata (dále AuNPs) představují materiály se širokou škálou aplikací díky svým unikátním vlastnostem v nejrůznějších oblastech jako katalýza, optoelektronika, biologické či medicínské aplikace. Optoelektronické vlastnosti AuNPs jsou zkoumány a využívány v tzv. high-tech aplikacích jako jsou senzory, elektronické vodiče, léčebné prostředky, fotovoltaika, doprava léčiv apod.^{11,12} Zlato je využíváno pro medicínskou léčbu již po staletí, již ve starověku mu lidé připisovali magické a léčivé účinky. Koloidní zlato se používá v medicíně například k detekci nádorových onemocnění nebo k odhalování toxinů či patogenů v lidském těle. AuNPs s velikostí 5 nm a menší mohou být použity jako katalyzátory například v reakcích, které vedou k přeměně nečistot ve vzduchu v neškodné molekuly.¹² Další možnosti aplikace nanočástic zlata jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4: Přehled vybraných aplikací nanočástic zlata¹¹

Aplikace AuNPs
Transformace genetického materiálu rostlin (posílení plastidů)
Odhalování toxinů a patogenů (např. odhalení rakoviny prsu)
Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie
Propojení rezistorů, vodičů a dalších prvků elektronických čipů
Kolorimetrické senzory odhalující potraviny nevhodné ke konzumaci
Biologické zobrazovací techniky
Sondy transmisní elektronové mikroskopie (díky poměrně vysoké hustotě)
Palivové články
Katalyzátory spouště chemických reakcí
Detekce nádorových onemocnění, onemocnění srdce a infekcí

Nanočástice zlata jsou nejčastěji připravovány *chemickými metodami*, které spočívají v redukci zlatité soli (HAuCl_4) vhodným redukčním činidlem.¹³ Redukce probíhá ve vodném prostředí nebo v prostředí jiného rozpouštědla. Redukční činidla způsobí redukci Ag^{3+} na neutrální atomy zlata Au^0 , následuje vznik oligomerních klastrů. Tyto shluky nakonec vedou ke vzniku nanočástic zlata.⁹ Během přípravy je nutné používat stabilizátory, aby nedošlo k agregaci. AuNPs mohou být funkcionalizovány

řadou organických ligandů. Jednou z nejznámějších chemických metod přípravy AuNPs je *Turkevichova metoda*, která probíhá ve vodném prostředí a spočívá v redukci HAuCl_4 citrátem sodným, který zároveň působí jako stabilizační činidlo. Další používanou chemickou metodou je *Brustova metoda*, která spočívá v redukci HAuCl_4 v prostředí organického rozpouštědla (např. toluenu). K reakci dochází v roztoku HAuCl_4 s tetraoktylamonium bromidem (TOAB) v toluenu za přítomnosti tetrahydridoboritanu sodného (NaBH_4), který zastává funkci redukčního činidla a TOAB zastává funkci stabilizátoru koloidu.¹³ AuNPs je kromě chemické redukce možné připravit fotochemicky působením UV záření, sonochemicky, sonoelektrochemicky apod.¹⁴ Kromě chemických metod lze pro přípravu AuNPs využít *fyzikálních metod* (např. laserovou ablaci) a *biologických metod*.¹³

2.5. Metoda „Digestive ripening“

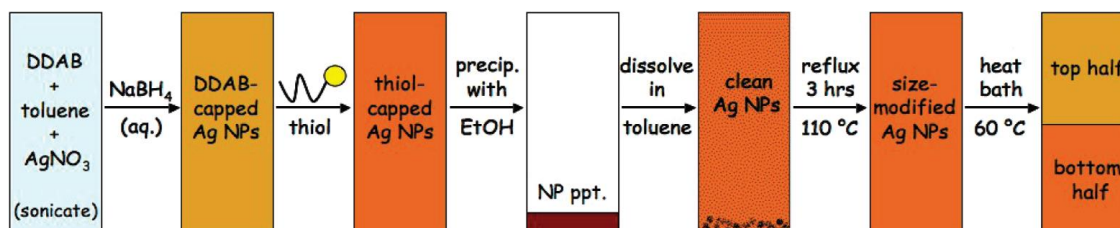
Jeden z problémů aplikace kovových nanočástic je nutná příprava vysoce monodisperzních lyosolů. Byly vyvinuty různé techniky s cílem řídit velikost a tvar kovových nanočástic mezi které patří například použití mikrovlnného laseru, sonochemických technik a chemických syntéz. Lin a kolektiv vyvinuli účinnou metodu zvanou „*digestive ripening*“, která umožňuje z polydisperzního koloidu, ve kterém jsou nanočástice stericky stabilizovány specifickými ligandy, zúžit velikostní distribuci nanočástic zlata, popřípadě stříbra či paladia, a vytvořit tak monodisperzní koloid.^{3,15} Tato metoda spočívá ve výměně surfaktantu za alkanthiolový ligand a vaření pod zpětným chladičem.¹⁶ Jedná se tedy o rekrystalizaci nanočástic kovů za zvýšené teploty s cílem snížit polydisperzitu a velikost částic koloidního systému (vznikají částice menší než 10 nm).³

2.5.1. Aplikace metody „digestive ripening“ na nanočástice stříbra

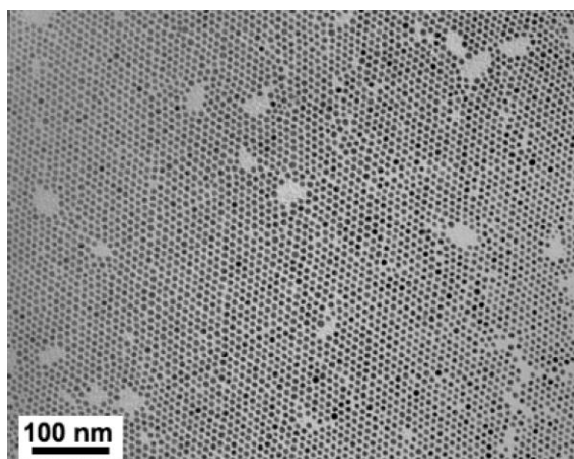
Cílem metody „*digestive ripening*“ aplikované na nanočástice stříbra je připravit sférické nanokrystaly stříbra s úzkou velikostní distribucí. Musí dojít k výměně surfaktantu základního koloidu za alkanthiolový ligand, po čemž je aplikována metoda „*digestive ripening*“ s cílem získání velikostní distribuce systému odpovídající polydisperzitě menší než 10 %.¹⁷ Označení „*digestive ripening*“ je možné jak pro konečnou fázi popsanou výše, ale i pro celou metodu zahrnující i přípravu základního koloidu (tzv. originální metoda).¹⁶

Originální metoda „digestive ripening“ přípravy nanočástic stříbra spočívá v redukcí dusičnanu stříbrného (AgNO_3) tetrahydridoboritanem sodným (NaBH_4) v prostředí toluenu za stabilizace didodecyldimethylamonium bromidem (DDAB). Takto připravený koloid má tmavě hnědou barvu. DDAB je následně vyměněn za dodekanthiol. V této fázi je koloid tři hodiny vařen pod zpětným chladičem při teplotě 110 °C, kdy dochází zřejmě k tzv. Ostwaldovu zrání. Následně je pak koloid přes noc zahříván na vodní lázni při 60 °C, kdy dojde k oddělení větších částic a případných nečistot. Tím dojde k rozdělení koloidu na dvě části. V horní části je finální produkt – monodisperzní systém nanočástic stříbra odpovídající velikosti pod 10 nm, kdežto ve spodní části jsou větší nanokrystaly a jiné nežádoucí produkty. Vysoké teploty

při rekrytalizaci navíc zabraňují koagulaci částic. Výsledkem originální metody jsou nanočástice stříbra o velikosti $5,6 \pm 0,4$ nm a polydisperzité menší než 10 %.¹⁷ Schéma postupu originální metody popsané výše je zobrazeno na obr. 4 a na obr. 5 je snímek z transmisní elektronové mikroskopie nanočástic stříbra připravených originální metodou „digestive ripening“.



Obr. 4: Schéma syntézy nanočástic stříbra originální metodou „digestive ripening“¹⁷



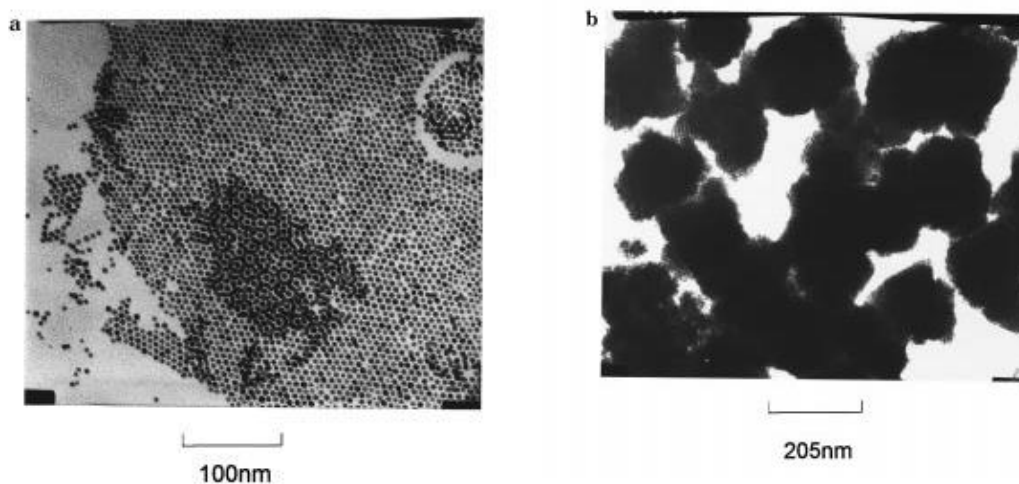
Obr. 5: Snímek TEM nanočástic stříbra připravených originální metodou „digestive ripening“¹⁷

2.5.2. Aplikace metody „digestive ripening“ na nanočástice zlata

Lin, Sorensen a Klabunde se zabývali i přípravou nanočástic zlata. Při přípravě používali různé ligandy zahrnující organické sulfidy, aminy a thioly. Jejím cílem bylo opět připravit lyosoly zlata s co nejužší velikostní distribucí. Pro přípravu lyosolů zlata se jeví jako nejlepší organické sulfidy, konkrétně dodekanthiol. Vznikají tak nejmenší částice s nejužší velikostní distribucí (avšak opět jen v horní vrstvě koloidu).¹⁸

Originální metoda „digestive ripening“ přípravy nanočástic zlata je velmi podobná jako u lyosolů stříbra, spočívá v redukci chloridu zlatitého (AuCl_3) tetrahydridoboritanem sodným (NaBH_4) v prostředí toluenu za stabilizace didodecyldimethylamonium bromidem (DDAB). Takto připravený koloid má tmavě

červenou barvu. DDAB je následně vyměněn za dodekanthiol a koloid je promyt ethanol. V této fázi je koloid vařen 90 minut pod zpětným chladičem při teplotě 110 °C, kdy dochází zřejmě k tzv. Ostwaldovu zrání. Stáním koloidu při laboratorních podmínkách během pár dnů dojde k oddělení horní načervenalé vrstvy, která obsahuje nanočástice požadovaných vlastností.¹⁵ V horní části je tedy finální produkt – monodisperze nanočástic zlata odpovídající velikosti pod 10 nm, kdežto ve spodní části jsou větší nanokrystaly a jiné nežádoucí produkty.^{3,18} Výsledkem originální metody jsou nanočástice zlata o velikosti odpovídající 5 nm a polydisperzitě menší než 10 %.^{3, 19} Na obr. 6 jsou snímky z transmisní elektronové mikroskopie nanočástic zlata připravených originální metodou „digestive ripening“. Snímek vlevo představuje horní část koloidu a snímek vpravo spodní část koloidu.



Obr. 6: Snímky TEM nanočástic zlata připravené originální metodou „digestive ripening“; horní část koloidu (a) a dolní část koloidu (b)¹⁸

III. Experimentální část

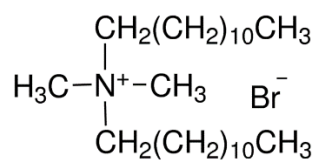
Experimentální část této bakalářské práce je věnována studiu ovlivnění velikostní distribuce nanočástic stříbra a zlata různými typy modifikátorů za využití metody „digestive ripening“.

3.1. Chemikálie

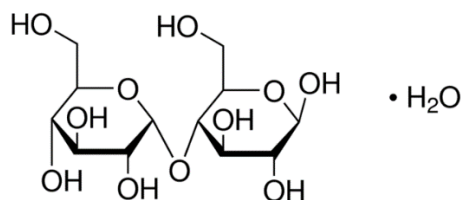
V následující tabulce (tab. 5) jsou uvedeny všechny použité chemikálie, jejich molekulová hmotnost, výrobce a čistota. Za tabulkou jsou uvedeny vzorce složitějších látek.

Tab. 5: Použité chemikálie, jejich molekulová hmotnost, výrobce a čistota

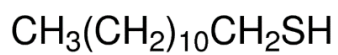
Chemikálie	Molekulová hmotnost (g/mol)	Výrobce	Čistota
amoniak	17,03	Sigma-Aldrich	28-30 % wt.
DDAB	462,73	Sigma-Aldrich	98 %
D-maltóza monohydrát	360,31	Sigma-Aldrich	99 %
dodekanthiol	202,4	Sigma-Aldrich	98 %
dušičnan stříbrný	169,87	Fagron	p. a.
ethanol	46,07	Penta	p. a.
hydroxid sodný	40,00	Lachner	p. a.
chlorid zlatitý	398,80	Sigma-Aldrich	99,999 %
kyselina polyakrylová	1 200,00	Sigma-Aldrich	45 % wt.
kyselina polyakrylová	8 000,00	Sigma-Aldrich	45 % wt.
kyselina polyakrylová	15 000,00	Sigma-Aldrich	35 % wt.
kyselina polyakrylová	100 000,00	Sigma-Aldrich	35 % wt.
methanol	32,04	Penta	p. a.
tetrahydridoboritan sodný	37,83	Sigma-Aldrich	98 %
toluen	92,14	Penta	p. a.
Tween 80	1 310,00	Sigma-Aldrich	p. a.



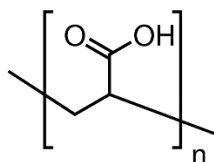
Obr. 7: Vzorec DDAB (didodecyldimethylamonium bromid)²⁰



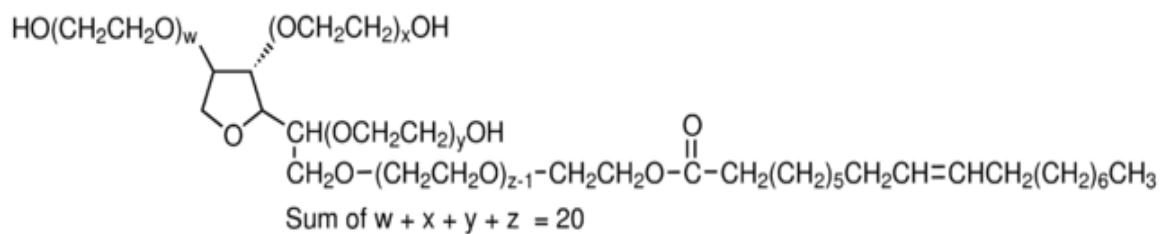
Obr. 8: Vzorec monohydrátu D-maltózy²⁰



Obr. 9: Vzorec 1-dodekanthiolu²⁰



Obr. 10: Vzorec kyseliny polyakrylové²⁰

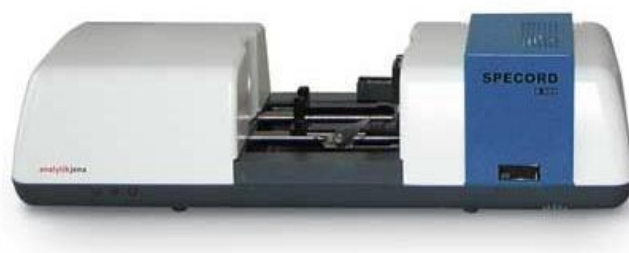


Obr. 11: Vzorec Tweenu²⁰

3.2. Přístrojové vybavení

SPECORD S 600

SPECORD S 600 je UV-VIS spektrofotometr, který měří spektra od ultrafialové oblasti až po blízkou infračervenou oblast (190-1100 nm). Záznam jednoho spektra trvá milisekundy, neboť přístroj má velmi výkonný detektor s diodovým polem.²¹



Obr. 12: Spektrofotometr SPECORD S 600²¹

Zetasizer Nano ZS

Zetasizer Nano ZS se používá především pro měření velikosti, elektroforetické pohyblivosti proteinů, zeta potenciálu koloidů a nanočástic, molekulové hmotnosti proteinů. Velikost částic lze měřit od 0,3 nm do 10 μm . Přístroj k měření využívá dynamického rozptylu světla.²²



Obr. 13: Zetasizer Nano ZS²²

Transmisní elektronový mikroskop JEOL 2010F

Transmisní mikroskop umožňuje měření materiálových vzorků (nanočástic, nanotrubiček, grafenů apod.), a biologických vzorků (buňky, bakterie apod.). Rozlišovací mez tohoto mikroskopu je 0,19 nm a poskytuje zvětšení až 800000krát. Z pořízených

snímků lze získat informace o velikosti a tvaru částic, vnitřní struktuře, morfologii a řadě dalších informací.²³



Obr. 14: *Transmisní elektronový mikroskop JEOL 2010F²⁴*

Hettich EBA 20 centrifuga

Hettich EBA 20 představuje malou kompaktní a praktickou odstředivku pro malé objemy vzorků. Rotor odstředivky obsahuje prostor pro 8 vzorků každý do objemu 15 ml. Maximální rychlost odstředivky je 6000 otáček za minutu.²⁵



Obr. 15: *Hettich EBA 20 centrifuga²⁵*

3.3. Pracovní postupy

Cílem práce je aplikovat metodu „digestive ripening“ na lyosoly stříbra a zlata, snížit tak polydisperzitu systémů a velikost nanočástic. Základní koloidy jsou připravovány modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu za použití různých modifikátorů. Pro aplikaci metody „digestive ripening“ je nutný fázový přenos z 90 % methanolu do toluenu. Aplikace metody spočívá v přidání dodekanthiolu a vaření pod zpětným chladičem. Pro srovnání jsou připraveny lyosoly zlata originální metodou „digestive ripening“ (tzn. koloid je připravován ihned v prostředí toluenu).

3.3.1. Pracovní postupy přípravy základních koloidů

Příprava nanočástic stříbra modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu

Principem modifikované Tollensovy metody je redukce diaminstříbrného komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukujícím cukrem (maltózou). Systém je připravován v 90 % methanolu, je tak nutné připravit roztoky amoniaku, kyseliny polyakrylové a hydroxidu sodného v methanolu. Dusičnan stříbrný a maltóza však musí být připravené ve vodě. K přípravě nanočástic je nutno připravit tyto roztoky:

- 1 ml $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ v deionizované vodě,
- 5 ml $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$ v methanolu,
- 2,5 ml $0,000015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny polyakrylové v methanolu,
- 10 ml methanolu,
- 1,5 ml $0,166 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ maltózy v deionizované vodě,
- 5 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ v methanolu.¹⁶

Roztoky jsou smíchány v uvedeném pořadí za míchání na elektromagnetické míchačce za laboratorní teploty. Připravíme tak 25 ml koloidní disperze. Ke stabilizaci je použita kyselina polyakrylová. Jsou připraveny čtyři koloidy lišící se molekulovou hmotností použité polyakrylové kyseliny. Molekulové hmotnosti použitých polyakrylových kyselin jsou: 1200, 8000, 15000 a $100000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Příprava nanočástic zlata v 90 % methanolu stabilizované Tweenem 80

Příprava nanočástic zlata vychází z modifikované Tollensovy metody v 90 % methanolu popsané výše. Při přípravě AuNPs se však nepoužívá amoniak, neboť tvoří se zlatem velmi stabilní komplex, který nelze redukovat. Jako redukční činidlo je opět použita maltóza, úlohu stabilizátoru má Tween 80. Opět je nutné připravit roztoky (kromě roztoku HAuCl_4 a maltózy) v methanolu. K přípravě nanočástic je nutné připravit následující roztoky:

- 1 ml $0,025 \text{ mol.dm}^{-3}$ HAuCl_4 v deionizované vodě,
- 2,5 ml $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ Tween 80 v methanolu,
- 15 ml methanolu,
- 1,5 ml $0,166 \text{ mol.dm}^{-3}$ maltózy v deionizované vodě,
- 5 ml $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaOH v methanolu.

Roztoky jsou smíchány v tomto pořadí za stálého míchání na elektromagnetické míchačce při laboratorní teplotě. Připravíme tak 25 ml koloidní disperze. Koloid je stabilizovaný Tweenem 80 o celkové koncentraci 10 mmol.dm^{-3} .

Příprava nanočástic zlata v 90 % methanolu bez stabilizace

Postup příprava nanočástic zlata v 90 % methanolu bez stabilizace je stejný jako při stabilizaci Tweenem 80 (tedy s výjimkou přidání Tweenu 80). Příprava nanočástic spočívá ve smíchání roztoků v následujícím pořadí za stálého míchání na elektromagnetické míchačce za laboratorní teploty. Je připraveno 25 ml koloidní disperze. Pořadí roztoků při přípravě:

- 1 ml $0,025 \text{ mol.dm}^{-3}$ HAuCl_4 v deionizované vodě,
- 17,5 ml methanolu,
- 1,5 ml $0,166 \text{ mol.dm}^{-3}$ maltózy v deionizované vodě,
- 5 ml $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaOH v methanolu.

Příprava nanočástic zlata originální metodou „digestive ripening“

Originální metoda „digestive ripening“ umožňuje připravit nanočástice zlata přímo v prostředí toluenu. Postup je následující:

52 mg DDAB je rozpuštěno v 5 ml toluenu. Ve vzniklém roztoku je rozpuštěno 17 mg HAuCl_4 působením ultrazvuku po dobu 15 minut. Nakonec je přidáno za stálého míchání na elektromagnetické míchačce redukční činidlo, které představuje 18 μl 9,4 mol. dm^{-3} NaBH_4 (vodný roztok). Připravená disperze je míchána 15 minut na elektromagnetické míchačce, než dojde k dokončení reakce. K dalšímu zpracování budeme potřebovat 5 ml připravené disperze.³

3.3.2. Fázový přenos nanočástic z 90 % methanolu do toluenu

Pro aplikaci metody „digestive ripening“ je nutné pracovat s koloidy, kde je disperzním prostředím toluen, proto je nutné provést fázový přenos nanočástic z 90 % methanolu do toluenu. Při fázovém přenosu je využito toho, že nanočástice zlata i stříbra v 90 % methanolu flokulují a tyto flokuláty sedimentují. Po oddekantování prostředí lze flokuláty rozdispergovat působením ultrazvuku v toluenu.

Fázový přenos je velmi podobný u všech připravených základních koloidů stříbra i zlata v 90 % methanolu. Připravené koloidy jsou umístěny do odstředivého pole centrifugy při 6000 otáčkách za minutu po dobu 5-15 minut (závisí na stabilizátoru). Tím dojde k oddělení nanočástic od disperzního prostředí, které je následně oddekantováno. Nanočástice jsou rozdispergovány pomocí ultrazvuku ve 25 ml methanolu. Disperze je opět umístěna do centrifugy při 6000 otáčkách za minutu na 10-30 minut (opět v závislosti na použitém stabilizátoru). Po dekantaci je sediment rozdispergován v 25 ml toluenu za využití ultrazvuku.¹⁶

3.3.3. Aplikace metody „digestive ripening“ na koloidy zlata a stříbra

Aplikace metody „digestive ripening“ na koloidy stříbra a zlata připravených v 90 % methanolu

K připraveným koloidům je po fázovém přenosu do toluenu přidáno 0,307 ml 1 % roztoku dodekanthiolu v toluenu za stálého míchání na elektromagnetické míchačce. Dodekanthiol zde plní funkci stabilizátoru a separátoru částic po jejich vysrážení. Následně je ke koloidům přidáno 50 ml ethanolu pro lepší vysrážení částic. Koloidy jsou takhle ponechány stát minimálně 4 hodiny a poté je provedena dekantace. Zbytek ethanolu a disperzního prostředí je vysušen. Sediment je rozdispergován ve 25 ml toluenu působením ultrazvuku. Připravené koloidy jsou následně vařeny 3 hodiny pod zpětným chladičem při teplotě 110 °C a poté přes noc při teplotě 60 °C na olejové lázni.¹⁷

Aplikace metody „digestive ripening“ na nanočástice zlata připravené originální metodou

K 5 ml připravené disperze je přidáno 0,4 ml dodekanthiolu za stálého míchání na elektromagnetické míchačce po dobu 1 minuty. Dochází k tmavnutí disperze. K disperzi je přidáno 15 ml ethanolu pro vysrážení částic. Disperzi je ponechána stát přes noc a následně je provedena dekantace. Po vysušení je přidáno 18 ml toluenu a sediment je rozdispergován působením ultrazvuku. Disperze je vařena pod zpětným chladičem po dobu 90 minut při 110 °C, po čemž je ochlazená na laboratorní teplotu a při této teplotě ponechána po dobu několika dní.³

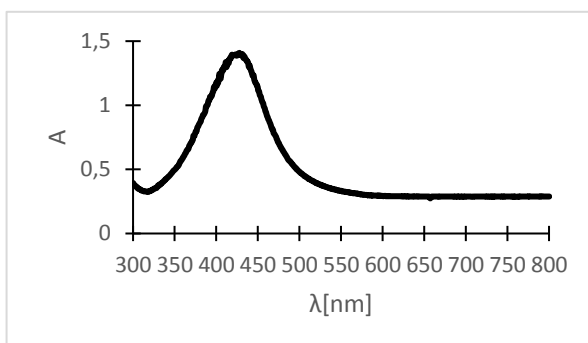
IV. Výsledky

Byly studovány čtyři různé přípravy nanočástic stříbra a dvě různé přípravy nanočástic zlata. Tyto koloidy byly rekrystalizovány za zvýšené teploty metodou „digestive ripening“ a porovnány s originální metodou „digestive ripening“ rekrystalizace nanočástic zlata. Porovnávána byla průměrná velikost částic a velikostní distribuce.

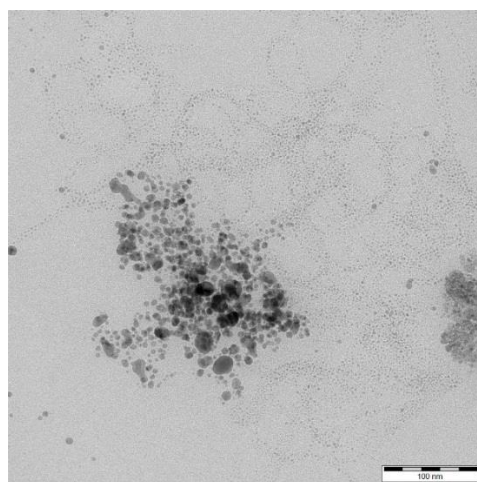
4.1. Rekrystalizace nanočástic stříbra za zvýšené teploty

Rekrystalizace nanočástic stříbra stabilizovaných PAA 1200 g.mol⁻¹

Nanočástice stříbra připravené modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu stabilizované PAA s molekulovou hmotností 1200 g.mol⁻¹ mají po rekrystalizaci průměrnou velikost $7,8 \pm 2,5$ nm (stanoveno ze snímků TEM). Na obr. 16 je UV-VIS absorpční spektrum a na obr. 17 snímek připravených nanočástic z transmisní elektronové mikroskopie.



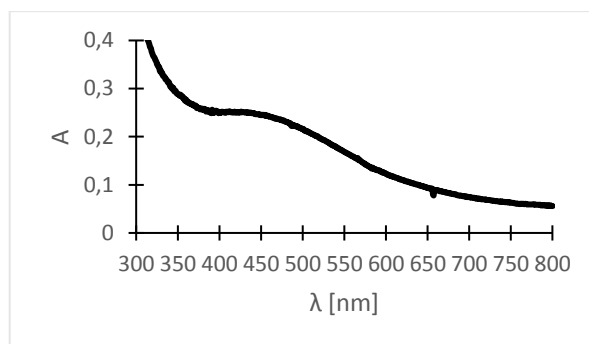
Obr. 16: UV-VIS spektrum nanočástic stříbra stabilizovaného PAA 1200 g.mol⁻¹ po rekrystalizaci



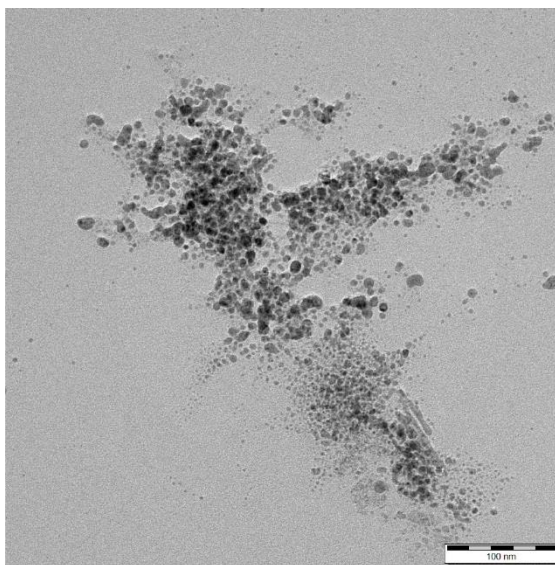
Obr. 17: Snímek TEM nanočástic stříbra stabilizovaných PAA 1200 g.mol⁻¹ po rekrystalizaci (měřítko 100nm)

Rekrystalizace nanočástic stříbra stabilizovaných PAA 8000 g.mol⁻¹

Nanočástice stříbra připravené modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu stabilizované PAA s molekulovou hmotností 8000 g.mol⁻¹ mají po rekrystalizaci průměrnou velikost $6,2 \pm 2,6$ nm (stanoveno ze snímků TEM). Na obr. 18 je UV-VIS absorpční spektrum a na obr. 19 snímek připravených nanočástic z transmisní elektronové mikroskopie.



Obr. 18: UV-VIS spektrum nanočástic stříbra stabilizovaného PAA 8000 g.mol⁻¹ po rekrystalizaci. Koloid byl 10krát zředěný.

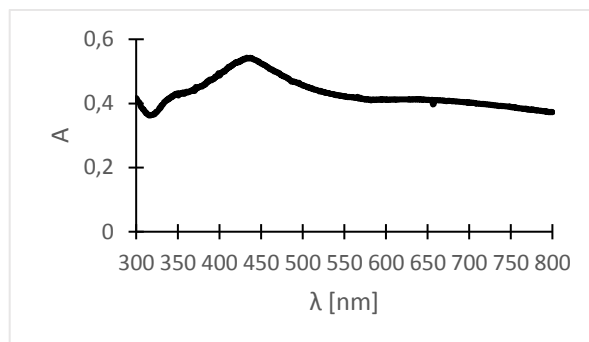


Obr. 19: Snímek TEM nanočástic stříbra stabilizovaných PAA 8000 g.mol⁻¹ po rekrystalizaci (měřítko 100 nm)

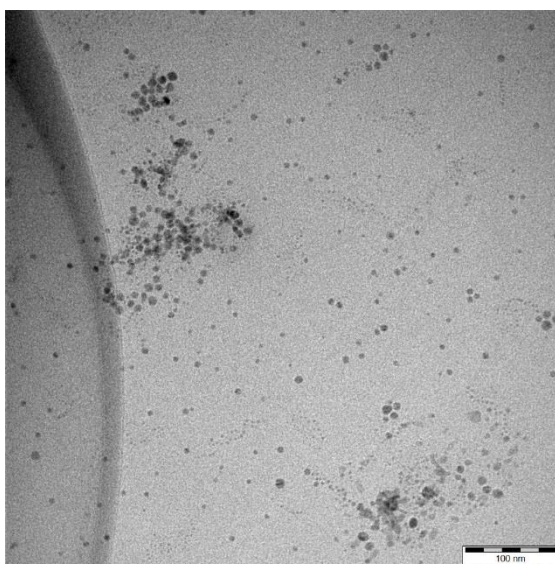
Rekrystalizace nanočástic stříbra stabilizovaných PAA 15000 g.mol⁻¹

Nanočástice stříbra připravené modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu stabilizované PAA s molekulovou hmotností 15000 g.mol⁻¹ mají po rekrystalizaci průměrnou velikost $6,0 \pm 1,5$ nm (stanoveno ze snímků TEM).

Na obr. 20 je UV-VIS absorpční spektrum a na obr. 21 snímek připravených nanočástic z transmisní elektronové mikroskopie.



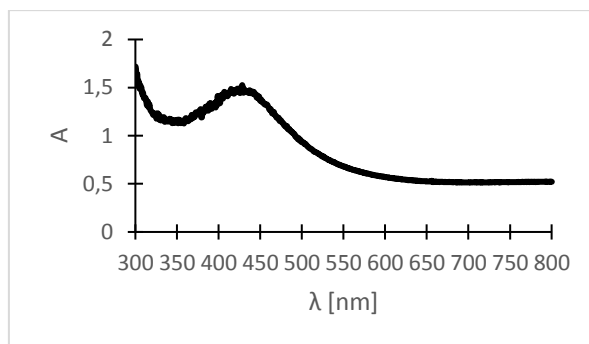
Obr. 20: UV-VIS spektrum nanočástic stříbra stabilizovaného PAA 15000 g.mol⁻¹ po rekrytalizaci. Koloid byl 10krát zředěný.



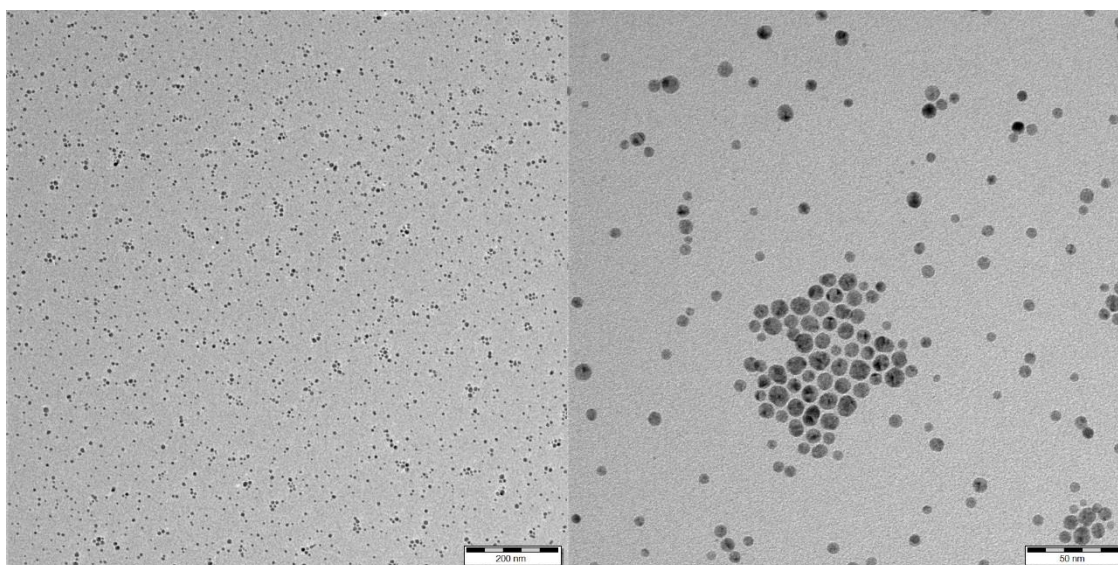
Obr. 21: Snímek TEM nanočástic stříbra stabilizovaných PAA 15000 g.mol⁻¹ po rekrytalizaci (měřítko 100 nm)

Rekrytalizace nanočástic stříbra stabilizovaných PAA 100000 g.mol⁻¹

Nanočástice stříbra připravené modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu stabilizované PAA s molekulovou hmotností 100000 g.mol⁻¹ mají po rekrytalizaci průměrnou velikost $5,3 \pm 0,8$ nm (stanoveno ze snímků TEM). Na obr. 22 je UV-VIS absorpční spektrum a na obr. 23 a 24 snímky připravených nanočástic z transmisní elektronové mikroskopie.



Obr. 22: UV-VIS spektrum nanočástic stříbra stabilizovaného PAA 100000 g.mol⁻¹ po rekrytalizaci

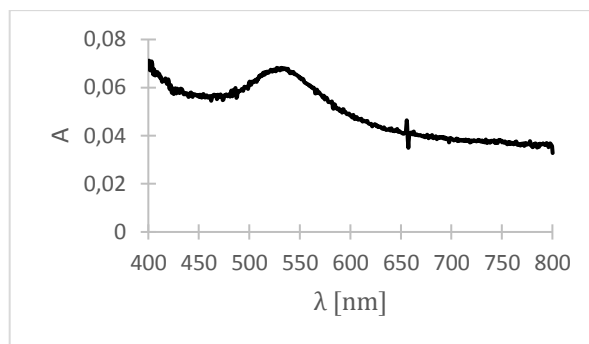


Obr. 23 a 24: Snímky TEM nanočástic stříbra stabilizovaných PAA 100000 g.mol⁻¹ po rekrytalizaci (měřítko 200 nm vlevo a 50 nm vpravo)

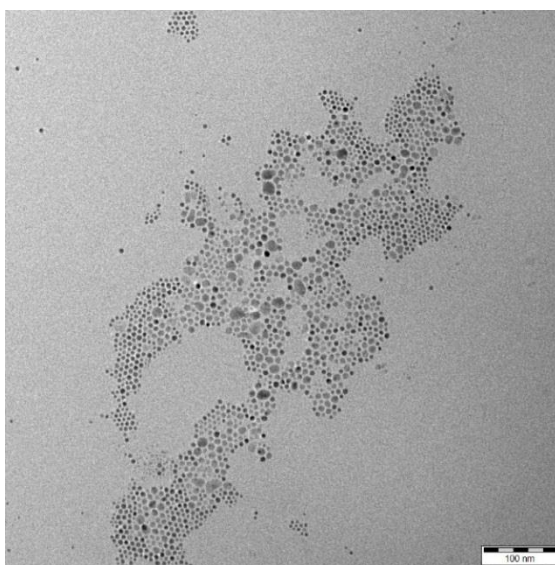
4.2. Rekrytalizace nanočástic zlata za zvýšené teploty

Rekrytalizace nanočástic zlata připravených bez stabilizátoru

Nanočástice zlata připravených bez jakékoliv stabilizace mají po rekrytalizaci průměrnou velikost $10,5 \pm 3,7$ nm (stanoveno ze snímků TEM). Na obr. 25 je UV-VIS absorpční spektrum a na obr. 26 snímek připravených nanočástic z transmisní elektronové mikroskopie.



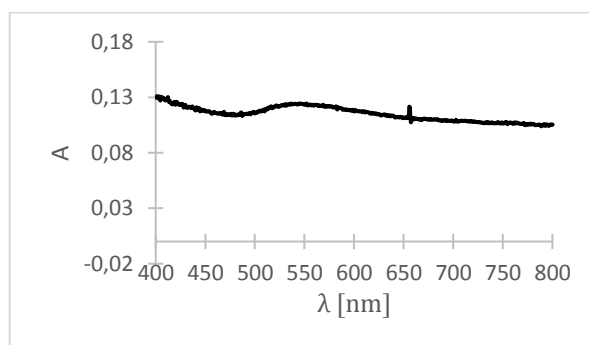
Obr. 25: UV-VIS spektrum nanočástic zlata připravených bez stabilizace po rekrystalizaci



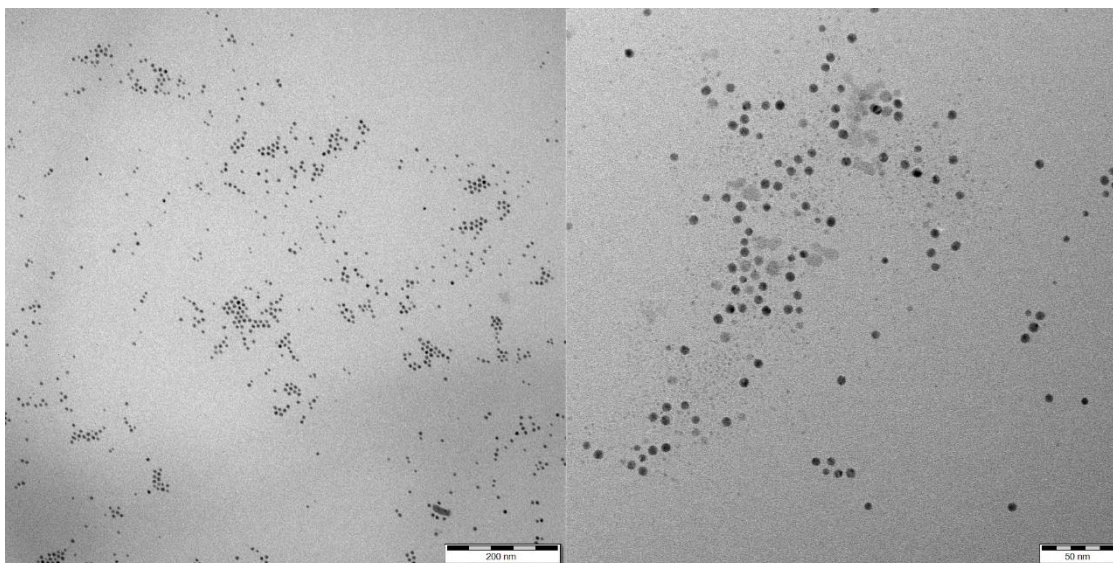
Obr. 26: Snímek TEM nanočástic zlata připravených bez stabilizace po rekrystalizaci (měřítko 100 nm)

Rekrystalizace nanočástic zlata stabilizovaných Tweenem 80

Nanočástice zlata stabilizované Tweenem 80 mají po rekrystalizaci průměrnou velikost $5,8 \pm 0,5$ nm (stanoveno ze snímků TEM). Na obr. 27 je UV-VIS absorpční spektrum a na obr. 28 a 29 snímky připravených nanočástic z transmisní elektronové mikroskopie.



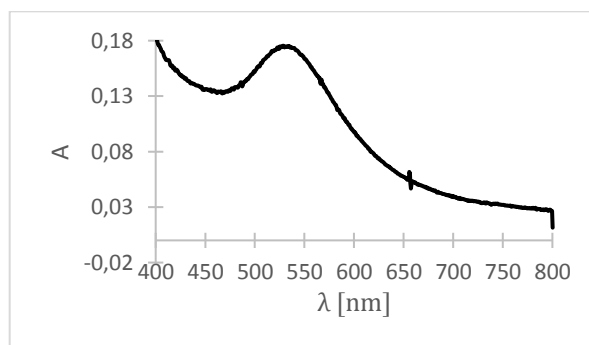
Obr. 27: UV-VIS spektrum nanočástic zlata stabilizovaných Tweenem 80 po rekrystalizaci



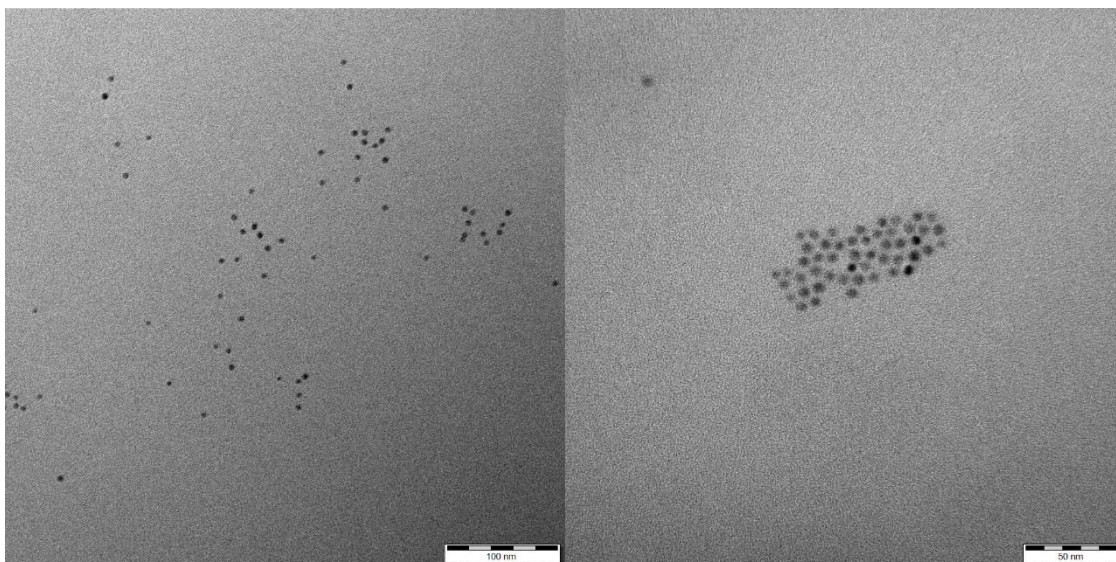
Obr. 28 a 29: Snímky TEM nanočástic zlata stabilizovaných Tweenem po rekrystalizaci (měřítko 200 nm vlevo a 50 nm vpravo)

Rekrystalizace nanočástic zlata připravených podle originální metody „digestive ripening“

Nanočástice zlata připravené originální metodou „digestive ripening“ mají průměrnou velikost $5,7 \pm 0,9$ nm (stanoveno ze snímků TEM). Na obr. 30 je UV-VIS absorpční spektrum a na obr. 31 a 32 snímky připravených nanočástic z transmisní elektronové mikroskopie.



Obr. 30: UV-VIS spektrum nanočástic zlata připravených originální metodou „digestive ripening“



Obr. 31 a 32: Snímky TEM nanočástic zlata připravených originální metodou „digestive ripening“
(měřítko 100 nm vlevo a 50 nm vpravo)

V. Diskuze

Předmětem studia této bakalářské práce byla aplikace metody „digestive ripening“ na různým způsobem připravené koloidy stříbra a zlata. Nanočástice stříbra byly připraveny modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu za stabilizace PAA s molekulovými hmotnostmi 1200; 8000; 15000 a 100000 g.mol⁻¹. Skutečnost, že částice takto připravených koloidů flokulují, byla využita k fázovému přenosu z 90 % methanolu do toluenu, ve kterém rekrystalizace za zvýšené teploty probíhá. V tab. 6 jsou shrnuty velikosti nanočástic stříbra po rekrystalizaci za zvýšené teploty v závislosti na molekulové hmotnosti použité PAA. Jak lze vidět s rostoucí molekulovou hmotností PAA klesá velikost i šířka velikostní distribuce částic. Pouze v případě použití PAA s molekulovou hmotností 100000 g.mol⁻¹ však byly připraveny nanočástice požadovaných parametrů ($5,3 \pm 0,8$ nm), které jsou srovnatelné s výsledky originální metody „digestive ripening“. Při fázovém přenosu i rekrystalizaci dochází ke snížení koncentrace stříbra v koloidech, jak napovídají absorpční spektra. Z nich byly vyhodnoceny přibližné hodnoty úbytků stříbra v průběhu celého procesu rekrystalizace, které jsou rovněž uvedeny v tab. 6. Velikost částic připravených originální metodou „digestive ripening“ je $5,6 \pm 0,4$ nm.¹⁷

Tab. 6: Velikosti nanočástic stříbra po rekrystalizaci v závislosti na molekulové hmotnosti použité PAA a úbytek stříbra v průběhu rekrystalizace. Velikost částic a její odchylka byly určeny ze snímků TEM, přibližné hodnoty úbytků z absorpčních spekter.

Molekulová hmotnost PAA [g.mol ⁻¹]	Velikost nanočástic stříbra [nm]	Úbytek stříbra [%]
1200	$7,8 \pm 2,5$	88
8000	$6,2 \pm 2,6$	79
15000	$6,0 \pm 1,5$	40
100000	$5,3 \pm 0,8$	50

Úspěšná aplikace metody „digestive ripening“ na nanočástice stříbra v 90 % methanolu inspirovala k aplikaci podobného postupu přípravy na nanočástice zlata. Při přípravě nanočástic zlata se však nepoužívá amoniak, neboť tvoří se zlatem stabilní komplex, který nelze redukovat. Jako stabilizátor byl použit Tween 80 a současně

byl připraven koloid bez stabilizace. Připravené koloidy také flokulovaly, což opět umožnilo fázový přenos do toluenu. Pro srovnání byly připraveny nanočástice zlata originální metodou „digestive ripening“. V tab. 7 jsou shrnuty velikosti připravených nanočástic zlata v závislosti na způsobu přípravy. Přípravy nanočástic zlata požadovaných vlastností bylo dosaženo při použití Tweenu 80 ke stabilizaci základního koloidu ($5,8 \pm 0,5$ nm). Velikost a velikostní distribuce nanočástic je srovnatelná s výsledky originální metody „digestive ripening“ ($5,7 \pm 0,9$ nm). Při fázovém přenosu a rekrystalizaci však dochází k velkému snížení koncentrace zlata v koloidech, jak napovídají absorpční spektra těchto koloidů. Z nich byly vyhodnoceny přibližné hodnoty úbytků zlata v průběhu celého procesu rekrystalizace, které jsou rovněž uvedeny v tab. 7. K největším ztrátám dochází při přípravě základního koloidu bez stabilizace.

Tab. 7: Velikosti nanočástic zlata po rekrystalizaci v závislosti na způsobu přípravy základního koloidu a úbytek zlata v průběhu rekrystalizace. Velikost částic a její odchylka byly určeny ze snímků TEM, přibližné hodnoty úbytků z absorpčních spekter.

Koloid	Velikost nanočástic zlata [nm]	Úbytek zlata [%]
Bez stabilizace	$10,5 \pm 3,7$	99
Stabilizace Tweenem 80	$5,8 \pm 0,5$	85
Originální metoda „digestive ripening“	$5,7 \pm 0,9$	77

Aplikace metody „digestive ripening“ na nanočástice zlata ať už v původní či modifikované podobě je z pohledu výtěžnosti rekrystalizovaných částic velmi neefektivní. U nanočástic stříbra se v optimálním případě pohybovala výtěžnost nanočástic okolo 50 %, ovšem u nanočástic zlata je to pouhých 20 %. Hlavní ztráty nanočástic zlata během rekrystalizace velmi pravděpodobně souvisí s tvorbou velkých částic či pevně vázaných agregátů, které se usazují viditelně na dně reakční nádoby ve formě hrubé sraženiny. Evidentně je tedy nutná další optimalizace procesu „digestive ripening“ pro aplikaci u nanočástic zlata, například výměnou dodekanthiolu za jiný pro zlato vhodnější stabilizátor.

VI. Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo připravit nanočástice stříbra a zlata s úzkou velikostní distribucí a velikostí částic pod 10 nm, a to rekrystalizací za zvýšené teploty. Předmětem této práce tedy bylo studium využitelnosti aplikace metody „digestive ripening“ na lyosoly stříbra a zlata připravených jinými metodami, než je originální metoda „digestive ripening“, a to v závislosti na použitém surfaktantu či polymeru při přípravě základního koloidu. Rekrystalizace počíná po přenosu nanočástic do toluenu přidávkem dodekanthiolu a pokračuje vařením pod zpětným chladičem při teplotě 110 °C po stanovenou dobu.

Základní koloidy stříbra byly připravovány modifikovanou Tollensovou metodou v 90 % methanolu za stabilizace PAA s molekulovou hmotností 1200; 8000; 15000 a 100000 g.mol⁻¹. Po přenosu do toluenu byly koloidy rekrystalizovány za zvýšené teploty. S rostoucí molekulovou hmotností použité PAA klesá velikost i šíře velikostní distribuce nanočástic. Nanočástice stříbra požadované velikosti a šíře velikostní distribuce ($5,3 \pm 0,8$ nm) byly připraveny pouze při použití PAA s molekulovou hmotností 100000 g.mol⁻¹, což je srovnatelný výsledek s originální metodou „digestive ripening“.

Základní koloidy zlata byly připravovány podobně jako koloidy stříbra s výjimkou přidání amoniaku. Použitý stabilizátor při přípravě byl ale Tween 80, dále byl připraven koloid bez jakékoliv stabilizace. Rekrystalizace koloidu připraveného bez stabilizace neproběhla příliš úspěšně, neboť došlo k velkému snížení koncentrace zlata, ani velikost nanočástic a šíře velikostní distribuce nebyla odpovídající ($10,5 \pm 3,7$ nm). Nicméně v případě stabilizace Tweenem 80 vznikly po rekrystalizaci nanočástice zlata požadované velikosti a šíře velikostní distribuce ($5,9 \pm 0,5$ nm), což je srovnatelné s nanočásticemi připravenými originální metodou „digestive ripening“ ($5,8 \pm 0,9$ nm). Při rekrystalizaci ovšem dochází k velkým ztrátám nanočástic zlata, nicméně srovnatelně jako při originální metodě „digestive ripening“. V rámci této bakalářské práce tak byla vyvinuta nová metoda přípravy nanočástic zlata s úzkou šíří velikostní distribuce rekrystalizací za zvýšené teploty za využití metody „digestive ripening“, ovšem pro větší výtěžnost rekrystalizace bude nutné tuto metodu dále optimalizovat.

VII. Summary

The main aim of this bachelor thesis was to prepare silver and gold nanoparticles with narrow size distribution and particle sizes below 10 nm by recrystallization at elevated temperatures. The subject of this thesis was to study the applicability of the method of digestive ripening on silver and gold nanoparticles prepared by other methods than the original method of digestive ripening, depending on the surfactant or polymer used in the preparation of basic colloid. Recrystallization begins with the addition of dodecanethiol after transfer of the nanoparticles into the toluene and continues by reflux heating at 110 °C.

Basic silver colloids were prepared by the modified Tollens method in 90 % methanol stabilized with PAA of a molecular weight of 1200; 8000; 15,000 and 100,000 g.mol⁻¹. After transfer to toluene, the colloids were recrystallized at elevated temperature. With the increasing molecular weight of the used PAA, decrease the size and width of the size distribution nanoparticles. Silver nanoparticles of the required size and width size distribution (5.3 ± 0.8 nm) were prepared only by using PAA with a molecular weight of 100,000 g.mol⁻¹, comparable to the original digestive ripening method.

Basic gold colloids were prepared similarly to silver colloids with exceptions addition of ammonia. However, the stabilizer used in the preparation was Tween 80, and the one colloid was prepared without any stabilization. The recrystallization of the colloid prepared without stabilization was not successful, because the gold concentration was reduced, the nanoparticle size and the size distribution was not adequate (10.5 ± 3.7 nm). However, in the case of Tween 80 stabilization, gold nanoparticles of the required size and width size distribution (5.9 ± 0.5 nm) were prepared after recrystallization of the gold nanoparticles, which is comparable to the original digestive ripening method (5.8 ± 0.9 nm). As part of this bachelor thesis, a new method for the preparation of gold nanoparticles with a narrow distribution size was developed by recrystallization at elevated temperatures using the digestive ripening method. However, it will be necessary to optimize this method for a higher yield of recrystallization.

VIII. Literatura

1. P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen, A simple „green“ method for synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles, *Green. Chem.*, **2016**, 8, 34-38.
2. Milan Vůjtek, Základy nanotechnologií 1 [online prezentace], **2016**, [cit. 18.4.2017], dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/zana1.pdf>.
3. M.-L. Lin, F. Yang, S. Lee, Digestive ripening for self-assembly of thiol-capped gold nanoparticles: the effects of adding dodecanthiol and reflux-heating, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2014**, 448, 16-22.
4. M. C. Roco, Nanoparticles and nanotechnology research, *J. Nanopart. res.*, **1999**, 1, 1-6.
5. X. YangSong, T. ZhiYong, Role of self-assembly in construction of inorganic nanostructural materials, *Sci. China. Chem*, **2012**, 55, 2272-2282.
6. L. Kvítek, A. Panáček, Základy Koloidní Chemie, Olomouc, UPOL, **2007**.
7. B. Georgiana, T. Irinam S. Bonanno, State of the art for NanoParticles Design, *EP. Mag.*, **2014**, 1, 14-16.
8. S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, *Res. Pharm. Sci.*, **2014**, 9, 385-406.
9. G. Merga, R. Wilson, G. Lynn, B. Milosavljevic, D. Meisel, Redox Catalysis on “naked” silver nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 12220–12206.
10. M. Oliveira, D. Ugarte, D. Zanchet, A. Zarbin, Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 292, 429–435.
11. Gold Nanoparticles - Properties, Applications. *Nanotechnology | Applications | Nanotechnology Companies* [online], **2000**, [cit. 18.04.2017]. Dostupné z: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3284>.
12. Gold Nanoparticles, *Nanotechnology* [online], **2007**, [cit. 18.04.2017]. Dostupné z: <http://www.understandingnano.com/gold-nanoparticles.html>.
13. Synthesis of Gold Nanoparticles [online prezentace], [cit. 18.04.2017]. Dostupné z: <https://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0ahUKEwjuxdvwwq7TAhWsD8AKHVj9CiUQFggxMAE&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffile.PostFileLoader.html%3Fid%3D5369883bd>

- 4c11850538b5259%26assetKey%3DAS%253A273522746691587%25401442224312819&usg=AFQjCNFLU1yF-ZG2p3_gO6GqmEA-WxSKqw&cad=rja.
14. N. N. Long, L. V. Vu, C. D. Kiem, S. C. Doanh, C. T. Nguyet, P. T. Hang, N. D. Thien, L. M. Quynh, Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles, *J. Phys.*, **2009**, Conf. Ser. 187, 012026.
 15. P. Sahu, B.L.V. Prasad, Effect of digestive ripening agent on nanoparticle size in digestive ripening process, *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, 525-526, 101-104.
 16. V. Matějek, Diplomová práce, PŘF UPOL, **2013**.
 17. R. Shankar, B. B. Wu, T. Bigioni, Wet chemical synthesis of monodisperse colloidal silver nanocrystals using digestive ripening, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 15916-15917.
 18. X.M. Lin, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, Ligand-Induced Gold Nanocrystal Superlattice Formation in Colloidal Solution, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 198–202.
 19. P. Sahu, B. L. V. Prasad, Time and Temperature Effects on the Digestive Ripening of Gold Nanoparticles: Is There a Crossover from Digestive Ripening to Ostwald Ripening?, *Langmuir*, **2012**, 525-526, 101-104.
 20. Sigma-Aldrich: Analytical, Biology, Chemistry & Materials Science products and services, Sigma-Aldrich [online], [cit. 03.05.2017]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/>.
 21. Analytik Jena [online prezentace], [cit. 03.05.2017]. Dostupné z: http://web.unideb.hu/uh9v32/muszer2/specord_technical.pdf.
 22. Particle Size Analysis, Zeta Potential Measurement, Rheology, SEC/GPC, Document Moved [online], **2017**, [cit. 03.05.2017]. Dostupné z: <http://www.malvern.com/en/default.aspx>.
 23. Regional Centre of Advanced Technologies and Materials [online prezentace], **2011**, [cit. 03.05.2017]. Dostupné z: <http://www.rcptm.com/wpcontent/uploads/2011/03/katalog-TEM.pdf>
 24. FEGTEM - Advanced Electron Microscopy - Research - EEE - The University of Sheffield, A world-class university – a unique student experience - The University of Sheffield [online], **2017**, [cit. 03.05.2017]. Dostupné z: <https://www.sheffield.ac.uk/eee/research/microscopy/fegtem>.
 25. Verkon, [online], [cit. 03.05.2017]. Dostupné z: <http://www.verkon.cz/centrifuga-eba-20-hettich>.