

U n i v e r z i t a P a l a c k é h o v O l o m o u c i

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Vliv redoxního potenciálu redukční látky na syntézu
nanočástic stříbra**

Bakalářská práce

| | |
|-------------------|-------------------------------|
| Autor: | Lucie Hochvaldová |
| Školitel: | doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc. |
| Studijní program: | B 1407 Chemie |
| Studijní obor: | Nanomateriálová chemie |
| Forma studia: | Prezenční |

Olomouc 2016

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. Veškeré literární prameny a informace, které byly v práci využity, jsou citovány v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Tímto bych ráda poděkovala doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za cenné rady, věnovaný čas a trpělivost, jenž mi poskytl během zpracování bakalářské práce. Také bych ráda poděkovala panu doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D., za pořízení snímků z transmisního elektronového mikroskopu, Ing. Petře Bazgerové za snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu a Mgr. Renátě Večeřové za provedení testů biologické aktivity. V neposlední řadě bych ráda poděkovala mým rodičům, kteří mě podporovali během celého studia.

Bibliografická identifikace

| | |
|---------------------------|--|
| Autor | Lucie Hochvaldová |
| Název práce | Vliv redoxního potenciálu redukční látky na syntézu nanočástic stříbra |
| Typ práce | Bakalářská |
| Pracoviště | Katedra fyzikální chemie |
| Vedoucí práce | doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc. |
| Rok obhajoby práce | 2016 |
| Abstrakt | <p>Cílem této bakalářské práce bylo studium vlivu redoxního potenciálu redukčního činidla na syntézu nanočástic stříbra. Redoxní pár, použitý pro syntézu nanočástic stříbra, je v tomto případě založený na různých oxidačních stavech cínu, tedy na páru $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$. Redox potenciál tohoto systému byl postupně měněn pomocí přídavku peroxidu vodíku k roztoku cínaté soli, čímž docházelo ke změně poměru cínaté a cíničité soli v reakčním systému. Pro reprodukovatelnou přípravu nanočástic stříbra v uvedeném systému bylo třeba vyladit řadu parametrů, zejména šlo o koncentrace reaktantů, pH, teplotu a přídavek stabilizátorů. Výsledný reakční systém umožnil přípravu velmi malých nanočástic stříbra (průměrná velikost cca 3 nm), u kterých byla následně studována katalytická a biologická aktivita.</p> |
| Klíčová slova | nanočástice stříbra, syntéza, redoxní potenciál, stabilizace |
| Počet stran | 61 |
| Jazyk | Český |

Bibliographic identification

| | |
|---------------------------------|--|
| Author | Lucie Hochvaldová |
| Title | The influence of reducing agent's redox potential on the synthesis of silver nanoparticles |
| Type of thesis | Bachelor |
| Department | Department of Physical Chemistry |
| Supervisor | doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc. |
| The year of presentation | 2016 |
| Abstract | <p>The aim of the bachelor thesis was study of the influence of reducing agent's redox potential on the synthesis of silver nanoparticles. Redox couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ was used as reducing agent for the synthesis. Redox potential of this system was changed by addition of hydrogen peroxide into tin solution, which had major influence on ratio of tin(II) and tin (IV) in system. For the reproducible synthesis of silver nanoparticles, we had to tune some of parameters which were concentration of reactants, pH, temperature and addition of surfactants. By changing these parameters we were able to prepare really small nanoparticles with average size around 3 nm and consequently, we were able to study their biological and catalytic activity.</p> |
| Keywords | silver nanoparticles, synthesis, redox potential, stabilization |
| Number of pages | 61 |
| Language | Czech |

Obsah

| | |
|--|----|
| 1. Úvod | 8 |
| 2. Teoretická část | 9 |
| 2.1 Koloidní soustavy | 9 |
| 2.2 Fyzikální vlastnosti koloidních soustav..... | 11 |
| 2.2.1 Elektrické vlastnosti | 11 |
| 2.2.2 Kinetické vlastnosti | 15 |
| 2.2.3 Optické vlastnosti..... | 15 |
| 2.3 Metody přípravy koloidních částic | 19 |
| 2.3.1 Dispergační metody | 19 |
| 2.3.2 Kondenzační metody..... | 19 |
| 2.4 Nanočástice stříbra | 20 |
| 2.4.1 Příprava nanočástic stříbra | 21 |
| 2.5 Redoxní potenciál..... | 23 |
| 3. Experimentální část..... | 25 |
| 3.1 Chemikálie..... | 25 |
| 3.2 Přístrojové vybavení..... | 25 |
| 3.2.1 Dynamický rozptyl světla | 25 |
| 3.2.2 UV-VIS spektrofotometr..... | 25 |
| 3.2.3 Měření redox potenciálu a pH | 26 |
| 3.2.4 Transmisní a skenovací elektronová mikroskopie | 26 |
| 3.2.5 Další laboratorní vybavení..... | 26 |
| 3.3 Příprava nanočástic stříbra | 26 |
| 4. Výsledky a diskuze..... | 28 |
| 4.1 Výběr koncentrace síranu cínatého pro redukci stříbrných iontů: | 28 |
| 4.2 Zabránění agregace nanočástic stříbra v disperzi pomocí surfaktantů a polymerů | 29 |
| 4.3 Redox potenciál modifikovaného reakčního systému | 30 |
| 4.4 Vliv koncentrace stříbra v systému na vzniklé nanočástice stříbra..... | 32 |
| 4.5 Zabránění hydrolyzy solí cínu během reakce | 33 |
| 4.6 Stanovení redoxního potenciálu pro finální složení reakčního systému | 33 |
| 4.7 Titrace roztoku cínaté soli pro finální složení reakčního systému | 36 |
| 4.8 Příprava nanočástic stříbra bez přítomnosti stabilizátoru | 36 |
| 4.9 Příprava nanočástic stříbra v přítomnosti PAA 8000 a želatiny | 39 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.10 | Ověření kompletní redukce iontového stříbra v použitém systému | 43 |
| 4.11 | Studium biologické aktivity připravených nanočástic stříbra | 44 |
| 4.12 | Studium katalytické aktivity připravených nanočástic stříbra | 45 |
| 5. | Závěr..... | 48 |
| 6. | Summary | 50 |
| 7. | Použité zdroje..... | 51 |
| 8. | Přílohy | 55 |

1. Úvod

Začátek 21. století je obdobím značného rozvoje a pokroku v oblasti nanotechnologií. Je známo, že mnoho vlastností částic se výrazně mění se zmenšujícím se rozměrem částic do řádů nanometrů, s jejich tvarem a stupněm polydisperzity. Typicky s poklesem velikosti částic narůstá plocha povrchu, se kterou souvisí velká reaktivita, toxicita a katalytické vlastnosti nanočástic.

Vzhledem k tomu, jak výrazně závisí charakteristické vlastnosti nanočástic na jejich velikosti, orientuje se velká část výzkumu v oblasti nanomateriálů směrem k cílené přípravě nanočástic s předem definovanými rozměry. V případě kovových nanočástic je nejčastější metoda jejich přípravy založena na redukci příslušné rozpustné soli. Celý proces vzniku nanočástic je v tomto případě spojen s problémem tvorby nové fáze v původně homogenním systému a ten zásadně závisí na tzv. přesycení. Přesycení vzniká na základě tvorby nerozpustné látky (kovu) příslušnou reakcí a je tím vyšší, čím reakce probíhá rychleji. V případě oxidačně-redukčních reakcí je jejich rychlost přímo svázána s hodnotou rozdílu redox potenciálů reagujících systémů. Jejich změnou tak lze ovlivnit průběh celé reakce a tedy i tvorbu kovových nanočástic.

Cílem této bakalářské práce je určit vliv redoxního potenciálu vhodného redukčního systému na tvorbu nanočástic stříbra z roztoku stříbrné soli. Definovaná změna redox potenciálu je ovšem u běžně používaných redukčních látek problematická, proto byl v této práci zvolen redukční systém založený na cínaté soli. Na základě poměru koncentrací cínaté a cíničité soli v reakčním systému je nastavován redox potenciál, a tím je ovlivňován celý průběh redukce stříbrné soli za vzniku nanočástic stříbra. Mimo uvedené proměnné byl studován vliv dalších proměnných, jako je koncentrace reaktantů, teplota, pH a přidavek různých stabilizátorů (polymerů a povrchově aktivních látek).

2. Teoretická část

Nanotechnologie představují velmi mladý obor, jehož začátky jsou kladeny do druhé poloviny dvacátého století. Vzhledem k tomu, že se tento obor zabývá systémy obsahující částice s velikostí přibližně 1 až 100 nm, navazuje výzkum v této oblasti přírodních a technických věd na starší vědní obor - koloidní chemii. V rámci koloidní chemie je pozornost zaměřena na širší rozsah rozměrů částic, než je tomu u nanotechnologie, obor velikostí je zde přibližně 1 nm až 1 μm . Z tohoto pohledu je zřejmé, že řada poznatků z oblasti koloidní chemie je beze zbytku uplatnitelná i v oblasti nanotechnologie. To se týká zejména základních principů obou blízkých vědních oborů.

2.1 Koloidní soustavy

Koloidní soustava je systém, který je složen z jedné nebo více fází a je tvořen shluky atomů a molekul, které mají alespoň jeden z rozměrů v rozmezí od jednotek nanometrů (10^{-9} m) do jednotek mikrometrů (10^{-6} m). Částice v koloidní disperzi jsou dostatečně velké na to, aby mezi částicemi a rozpouštědlem bylo možné definovat fázové rozhraní. Z toho plyne, že jsou koloidní disperze dvoufázovým systémem. První je **disperzní fáze**, která je tvořena částicemi. Druhou fází je **disperzní prostředí**, které vytváří spojitou soustavu, ve které jsou částice rovnoměrně rozptýleny. [1]

Monodisperzní systém je systém, ve kterém jsou všechny částice stejně velké. To je ale spíše ideální případ. Koloidní systémy jsou obecně **polydisperzní**, což znamená, že se částice ve vzorku liší velikostí. [1] Velikost částic v disperzní soustavě lze vyjádřit tzv. **stupněm disperzity**, který je dán převrácenou hodnotou průměru, nebo délky hrany částice. Vyšší stupeň disperzity mají jemněji rozptýlené částice. [3]

Protože se koloidní systémy skládají ze dvou nebo více fází a velikost částic disperzní fáze je velmi malá, poměr velikosti mezifázového rozhraní k objemu se tak stává velmi významným. Koloidní částice tak mají ve srovnání s objemovými materiály vysoký poměr povrchu k objemu. Významný podíl atomů či molekul ležících uvnitř nebo v blízkosti mezifázového rozhraní má významný vliv na vlastnosti koloidů. [2] Na povrchovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím dochází k charakteristickým povrchovým jevům jako je adsorpce a vznik elektrické dvojvrstvy, které významně ovlivňují fyzikálních vlastností systému jako celku. [1]

Podle vlastností fázového rozhraní lze **lyosoly**, tzn. částice tvořené pevnou disperzní fází a kapalným disperzním prostředím klasifikovat jako lyofobní, lyofilní a asociativní. [3] Pojmy lyofilní (přitahuje rozpouštědlo) a lyofobní (odpuzuje rozpouštědlo), se často používají k popisu tendence povrchu nebo funkční skupiny, stát se smáčivým nebo nesmáčivým. V případě, že je rozpouštědlem voda, používáme termíny hydrofilní a hydrofobní. [1]

Lyofobní koloidy jsou tvořeny částicemi disperzní fáze, jedná se o látky „nenávidějící“ rozpouštědla, což znamená, že nejsou snadno mísitelná s rozpouštědlem (vznik ostrého fázového rozhraní). [4] Díky jejich vysoké povrchové energii jsou termodynamicky nestabilní a ireverzibilní (nevratné), což znamená, že je po fázové separaci nelze lehce vrátit do původního stavu. [1] Z toho plyne, že na přípravu těchto koloidů je třeba vynaložit určitou energii a poté je musíme stabilizovat, abychom zabránili shlukování částic do větších útvarů a následné sedimentaci. Vlastnosti lyofobních koloidů jsou ovlivněny vznikem fázového rozhraní, které vzniká oddělením disperzního prostředí od disperzní fáze. Zástupci lyofobních koloidů jsou anorganické látky například zlato, stříbro a hydroxid železitý ve vodě. [3]

Lyofilní koloidy jsou tvořeny látkami snadno mísitelnými s rozpouštědlem. To je způsobeno převahou adhezních sil nad kohezními, fázové rozhraní je neostré a přechod z jedné fáze do druhé je prakticky kontinuální. Lyofilní koloidy patří mezi termodynamicky stabilní soustavy, které vznikají samovolně rozpuštěním disperzní fáze v disperzním prostředí. Pokud dojde k destabilizaci systému, koloidy lze obvykle vrátit do původního stavu, označujeme je tedy jako koloidy reverzibilní. Často se těchto látek využívá ke stabilizaci lyofobních koloidů, kdy lyofilní částice obalí lyofobní a předá jim tak své lyofilní vlastnosti. Typickým příkladem mohou být bílkoviny nebo polymery. [3, 4]

Asociativní koloidy se vytváří spojováním molekul povrchově aktivních látek (PAL) do útvarů zvaných micely. Ty jsou stabilní, ale nemají pevně definované fázové rozhraní, jelikož v nich neustále dochází k výměně molekul PAL mezi kapalným disperzním prostředím a micelou. Lze je použít ke stabilizaci lyofobních koloidů. [3]

2.2 Fyzikální vlastnosti koloidních soustav

2.2.1 Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti koloidů jsou spojeny s elektrickým nábojem přítomným na fázovém rozhraní mezi částicí disperzní fáze a disperzním prostředím (vznik elektrické dvojvrstvy). Tento náboj má velký vliv nejen na chování částic v elektrickém poli, ale také na stabilitu koloidní soustavy. [3, 5]

Většina pevných povrchů po kontaktu s vodou nebo vodným roztokem vytváří nějaký druh elektrického náboje. Velikost tohoto náboje může být poměrně malá nebo velmi velká, ale bude téměř vždy existovat. V makroskopických systémech může být přítomnost nebo nepřítomnost povrchového náboje často přehlédnuta. Nicméně, v mikrosvětě koloidů a rozhraní, může mít přítomnost nebo nepřítomnost i malého povrchového náboje významný vliv na stabilitu, ohleduplnost vůči životnímu prostředí, elektrokinetické vlastnosti a další faktory. V důsledku přítomnosti elektrických nábojů vykazují povrchy nejrůznější vlastnosti, které nejsou přítomny v systému, který nemá povrchový náboj (např. nepolární pevné látky dispergované v nepolárním médiu). [6]

Vlastnosti rozhraní, které dále ovlivňují chování dvoufázového systému, mohou být ovlivněny přítomností odpudivých nebo přitažlivých sil. [5] **Odpudivé síly** jsou primárně založeny na elektrostatických interakcích, způsobených přítomností náboje na koloidních částicích. Když jsou náboje na částicích stejné, jsou tyto síly odpudivé. **Přitažlivé síly** působící na koloidní částice jsou ve své podstatě van der Waalovy síly, které působí tím více, čím jsou částice blíže k sobě. Základem přitažlivých sil je měnící se dipólový moment jednoho atomu, který polarizuje další atom, což způsobí následné přitahování. [8]

Elektrokinetické jevy se vztahují k několika procesům, které se objevují, když se nabitý povrch (nebo koloidní částice) pohybuje vzhledem k sousední kapalné fázi. [2] Nejběžnější z elektrokinetických jevů je elektroforéza, elektroosmóza, potenciál proudění a sedimentační potenciál, které vznikají, když se pokusíme odtrhnout mobilní část elektrické dvojvrstvy od nabitého povrchu. [1]

Elektroforéza je charakterizována pohybem nabitého rozhraní (koloidních částic) a jeho elektrické dvojvrstvy vzhledem k nepohyblivému disperznímu prostředí. Pohyb rozhraní je vyvolán působením vnějšího elektrického pole. Elektroforéza je komplementární s elektroosmózou. [6] **Elektroosmózu** způsobuje pohyb kapaliny, který je vyvolán prostřednictvím vnějšího elektrického pole, vzhledem k nabitému stacionárnímu povrchu (kapilára s nabitými stěnami). [1] **Potenciál proudění** je potenciálový rozdíl, který je vyvolán mechanickým prouděním kapaliny podél stacionárního nabitého povrchu (tj. opak elektroosmózy). [1] **Sedimentační potenciál** je jev, který je vyvolán mechanickým působením nabitých částic pohybujících se v důsledku působení gravitace. Mezi dvěma různě položenými hladinami vzniká potenciálový rozdíl rovný sedimentačnímu potenciálu. [2, 7]

2.2.1.1 Elektrická dvojvrstva

Když je dielektrická fáze (pevné látky nebo tekutiny) umístěna ve styku s polární kapalinou, jako je například voda, rozhraní se nabije v důsledku buď specifické adsorpce iontů původně rozpuštěných v polární kapalině, nebo disociace ionizovatelné skupiny na povrchu. Konečný výsledek těchto dvou procesů je vytvoření **elektrické dvojvrstvy**, která může obsahovat tři typy iontů. Ionty připojené k povrchu pomocí chemické vazby, to jsou ty části ionizovaných skupin, které zůstávají vázány i po procesu disociace. Dále ionty vázané velmi silnými coulombickými přitažlivými silami nebo jinou specifickou nekovalentní, krátko-dosahovou přitažlivou silou, které vytvoří tzv. Sternovu vrstvu. Nakonec ionty, u kterých dochází k Brownovu pohybu, představující difúzní část elektrické dvojvrstvy. [2]

Stern (1924) navrhl model, ve kterém je vrstva v blízkosti fázového rozhraní rozdělena do dvou částí, které jsou odděleny Sternovou rovinou, která se nachází ve vzdálenosti hydratovaného poloměru iontů od povrchu. [1] **Sternova vrstva** je vrstva protiiontů vázaných většinou adsorpčními nebo elektrostatickými silami. Tloušťka Sternovy vrstvy je obvykle v řádu několika nanometrů a odráží konečnou velikost nabitých skupin a iontů specificky spojených s povrchem. [6] Elektrická dvojvrstva se tedy skládá z vnitřní (Sternovy) a difúzní vrstvy. Chování **difúzní dvojvrstvy** je založeno na předpokladu bodových nábojů v elektrolytu média, kde jsou ionty distribuovány podle vlivu elektrických sil a tepelného pohybu. Konečná velikost iontů omezuje vnitřní ohraničení difúzní části dvojvrstvy. Iont se při specifické adsorpci může přiblížit k povrchu na nejmenší vzdálenost danou jeho hydratovaným poloměrem. [1]

Teorie elektrické dvojvrstvy popisuje distribuci iontů v blízkosti elektrostaticky nabitých částic. Dvojvrstva se skládá z přebytku iontů opačného znaménka a z nedostatku iontů stejného znaménka, které jsou částicemi elektrostaticky odpuzovány. [8] Na modelovou představu distribuce elektrického náboje v elektrické dvojvrstvě navazuje **DLVO teorie**, která popisuje stabilitu koloidních soustav na základě elektrostatických interakcí mezi nabitými částicemi disperzní fáze. V souladu s teoretickým popisem struktury elektrické dvojvrstvy lze například vysvětlit, jak přidavek elektrolytu ovlivňuje vlastnosti koloidního systému. Pokud přidáme k elektrostaticky stabilizované koloidní soustavě elektrolyt, dojde ke stlačení elektrické dvojvrstvy a tím i ke snížení elektrického potenciálu částic (viz zeta potenciál). To způsobí přiblížování částic a jejich následné spojování. K dosažení destabilizace systému musíme překonat energetickou bariéru, kterou tvoří elektrická dvojvrstva. Z toho plyne, že k agregaci dojde pouze, pokud přidáme dostatek elektrolytu k tomu, aby byl překročen koagulační práh. [3]

Elektrokinetické jevy tak závisí na potenciálu na rozhraní mezi Sternovou vrstvou a difúzní vrstvou. Tento potenciál se nazývá **elektrokinetický nebo ζ (zeta) potenciál**. Lze ho popsat jako funkci vyjadřující uspořádání fázového rozhraní s opačným znaménkem, než mají ionty ve vnější elektrické vrstvě. O velikosti, která nebývá větší než 0,1 V, rozhoduje iontová síla roztoku a adsorbované ionty. O tom, zda je potenciál kladný nebo záporný rozhoduje i specifická adsorpce iontů. Ke snížení hodnoty zeta-potenciálu a stability částic dochází se zvyšující se koncentrací elektrolytu. Při zvyšování koncentrace dochází ke zmenšení difúzní vrstvy vlivem přechodu opačně nabitých iontů vyskytujících se v difúzní části elektrické dvojvrstvy blíže k vnitřní části. [1, 3, 7]

2.2.1.2 Stabilita koloidních systémů

Hlavní mechanismy stabilizace koloidů jsou založeny na elektrostatické (tj. překrytí podobně nabitých elektrických dvojvrstev) a sterické interakci. Sterická stabilizace souvisí s vytvořením lyofilních povrchových vrstev na povrchu koloidních částic adsorpcí polymerů či povrchově aktivních látek. [1]

Srážení je proces spojování a srůstu, jehož prostřednictvím utváří částice disperze velké shluky. S tímto pojmem je také spojena agregace. Stabilita koloidní disperze je určena rovnováhou mezi odpudivými a přitažlivými silami, působícími

na dispergované částice. [8] Hlavní příčinou **agregace** jsou van der Waalsovy přitažlivé síly mezi částicemi, které jsou daleko-dosahové. [1] Pokud převažují odpuzivé síly, částice se nesráží a zůstávají rozptýlené. Jestliže mají převahu přitažlivé síly, částice se srážejí a výsledná sraženina se usadí rychleji než menší rozptýlené částice. Srážení je termodynamicky příznivý proces, avšak stabilitu koloidních suspenzí určuje kinetika srážení. Všechny koloidní disperze se budou během času samovolně srážet, ale jejich potenciálová energetická bariéra vůči vzájemnému přiblížení bude srážení zpomalovat. [8]

Stabilizace elektrickou dvojrstvou

V nejjednodušším případě jsou lyofobní soly stabilizovány výhradně interakcí jejich elektrických dvojrstev. Stabilita může být ovlivněna teplotou nebo koncentrací disperzního systému. Přítomnost elektrolytu ovlivňuje iontovou sílu a tloušťku dvojrstvy. Pokud je stabilizační činidlo ionizováno a nese náboj stejného znaménka jako je na částici (např. aniontové povrchově aktivní látky adsorbované na záporně nabitě částici), potom bude posílen odpor elektrické dvojrstvy proti spojování částic. Adsorbované stabilizační činidlo ovlivní elektrostatické interakce tím, že způsobí posunutí Sternovy vrstvy směrem od povrchu částice. Tím zvýší rozsah odpuzování elektrické dvojrstvy, což vede ke zvýšení stability. Ke koagulaci dochází přidáním elektrolytu, které způsobí stlačení difúzních částí elektrické dvojrstvy, umožňující přiblížení částic na vzdálenost, kdy začínají převládat přitažlivé interakce. Soly se tedy sráží (agregují), pokud je rozsah odpuzivých interakcí elektrické dvojrstvy dostatečně redukován, aby při přiblížení částic převládaly Van der Waalsovy přitažlivé síly. [1]

Stérická stabilizace

Stérické stabilizátory jsou obvykle polymerní molekuly (ale i nízkomolekulární povrchově aktivní látky), které se silně adsorbují na povrchu lyofobních částic a přitom jsou rozpustné v disperzním prostředí. Příkladem dobrého stabilizátoru pro vodné prostředí mohou být polymerní sloučeniny, například PAA polyakrylová kyselina, PEG (polyethylen glykol), či ionické i neionické PAL, jejichž příkladem je například Tween. [1, 10] U stérických stabilizátorů velmi záleží na koncentraci stabilizující látky, protože při nevhodně zvolené koncentraci mohou mít opačný účinek. [11]

Jedním z často používaných stérických stabilizátorů je polyethylenglykol. Redukce stříbrných iontů při pokojové nebo nižší teplotě s **PEG** vytváří stabilní nanočástice odolné vůči slunečnímu záření. Se zvyšující se teplotou dochází ke změně

velikosti a tvaru nanočástic. Při laboratorní teplotě byly připraveny sférické nanočástice o průměrné velikosti 4 nm, které zároveň obsahovaly i několik větších částic o průměru 20 nm. Po zvýšení teploty na 60 °C došlo k navyšování velikosti kulových nanočástic na 20 nm. Při teplotě vyšší než 90 °C byl systém složen z malých kulovitých částic a větších mnohostěnných částic, jejichž velikost se při zvýšení teploty z 90 °C na 120 °C zvýšila z 50 nm na 200 nm. Působení slunečního světla na koloidy připravené při vyšší teplotě než 60 °C vede k růstu částic a agregaci. [34]

Dalším z nejčastěji používaných sterických stabilizátorů je **PAA**, která se využívá pro přípravu nanočástic s velikostí menší než 20 nm. Nekoordinované karboxylátové skupiny na polymeru způsobují vynikající rozpustnost ve vodě a vytvářejí místa vhodné k pohodlnému upevnění biomolekul. PAA s krátkým řetězcem vytváří menší nanočástice při relativně vysoké koncentraci povrchově aktivní látky, zatímco PAA s dlouhým řetězcem ($M_r = 50000$ a více) pracuje optimálně při nižší koncentraci PAL a vytváří větší nanočástice. [36]

2.2.2 Kinetické vlastnosti

Kinetické vlastnosti koloidů souvisí s tepelným pohybem částic, který se na mikroskopické úrovni projevuje Brownovým pohybem, naopak na makroskopické úrovni se projevuje difúzí a osmózou. Částice vlivem tepelného pohybu neustále mění směr pohybu, což je způsobeno náhodnými srážkami s molekulami okolního prostředí, stěnami nádoby nebo srážkami s jinými částicemi vyskytujícími se v roztoku. **Brownův pohyb** je náhodný pohyb částic, který je funkcí teploty a velikosti částic. Se vzrůstající teplotou a se snižující se velikostí částic roste Brownův pohyb částice. [1, 13] Dalším efektem souvisejícím s kinetickými vlastnostmi částic je sedimentace, při které je hlavní hybnou silou gravitace. Uvedené jevy se používají pro stanovení molekulové hmotnosti částic, velikosti a tvaru. [1, 13]

2.2.3 Optické vlastnosti

Po dopadu světla na koloidní disperzi dochází ke snížení jeho intenzity. K tomu může dojít buď vlivem **absorpce**, kdy se pohlcené záření uvolní ve formě tepla nebo pomocí **rozptylu** u kterého dochází k opětovnému vyzáření energie ve formě světelného záření. O tom, zda dojde k absorpci nebo rozptylu rozhoduje charakter disperzního systému, především velikost částic a vlnová délka dopadajícího záření. S rostoucí velikostí částic začne převažovat rozptyl světla. [10]

2.2.3.1 Absorpce

Po pohlcení energetického kvanta dojde k absorpci, která se projeví změnou energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Při tomto ději se zvýší vnitřní energie molekul, která se následně uvolní ve formě tepla. Absorpci světla lze popsat pomocí Lambert-Beerova zákona:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

kde **I** je intenzita prošlého záření látkou, **I₀** je intenzita dopadajícího světla na látku, ε je absorpční koeficient, **c** je koncentrace látky a **d** je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek. [3] Pokud je světlo viditelného záření o vlnových délkách mezi 400 - 700 nm selektivně pohlceno částicemi, disperze se jeví jako barevná. Barva lyofobních koloidů závisí na velikosti částic a na vzdálenostech mezi částicemi. [12]

Elektromagnetické pole po dopadu na sférickou kovovou nanočástici způsobí koherentní oscilaci vodivostních elektronů. Tyto oscilace způsobují vznik **povrchového plasmonu** na povrchu částice. [37] V UV/VIS spektru je absorpční pás povrchového plasmonu (SPAB) dán vlnovou délkou, při které je absorbován světelný paprsek a při které se objevují oscilace vedoucí ke vzniku plasmonu. Vlastnosti SPAB nanočástic stříbra jsou závislé na velikosti, tvaru, hodnotě dielektrické konstanty prostředí a na adsorpci rozpuštěných látek. SPAB se používá ke sledování vývoje velikosti částic a předpovídání mechanismu růstu a tvorby nanočástic. Maximum absorpce povrchového plasmonu se se zvyšující se velikostí částic posune k vyšším vlnovým délkám. [38]

2.2.3.2 Rozptyl

Rozptyl světla nastává působením elektromagnetického pole, působícího při dopadu světelného záření. To následně indukuje vznik elektrického dipólu v částici, působícího jako druhotný zdroj, který kvantum přijaté energie náhodně vyzařuje všemi směry beze změny vlnové délky. Při rozptylu dojde k elastickému odrazu fotonu, dochází tedy k lomu, odrazu, ohybu a interferenci světla. [1, 3]

Všechny materiály jsou do určité míry schopné rozptylu světla. Patrný zákal mnoha koloidních disperzí je důsledkem intenzivního rozptylu světla (Tyndallův efekt). Paprsek slunečního světla je často viditelný ze strany v důsledku interakce světla s rozptýlenými částčkami prachu. [1]

Rozptyl malých koloidních částic je popsán pomocí Reileighovy teorie rozptylu světla malých neabsorbujících kulovitých částic v plynném médiu. V případě, že elektromagnetická vlna o intenzitě I_0 a vlnové délce λ dopadne na malou částici ($d = \lambda / 20$) o polarizovatelnosti α , v částici se začnou indukovat oscilující dipóly a částice následně začne sloužit jako sekundární zdroj pro emisi rozptýleného záření o stejné vlnové délce jako dopadající světlo. Pro nepolarizovaný dopadající paprsek o intenzitě I_0 ve vzdálenosti r od částice, permitivitě vakua ϵ_0 a úhlu dopadajícího paprsku θ je dán rozptyl výrazem:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{16\pi^4}{r^2\lambda^4} \cdot \left(-\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \quad (1)$$

V systému nezávislých bodových zdrojů mají vlny vyzařovaného světla stejnou pravděpodobnost zesílení jako destruktivního zeslabení. Amplitudy rozptýlených vln se sčítají a odčítají náhodným způsobem. Amplituda celkového rozptýleného světla je úměrná druhé odmocnině počtu rozptýlených částic a celková intenzita rozptýleného světla je úměrná počtu částic. [1, 3]

Pokud do rovnice (1) dosadíme za polarizovatelnost, ve které je počítáno s objemem koule a relativním indexem lomu n_{rel} , získáme vzorec, ze kterého je patrné, že rozptyl světla je přímo úměrný šesté mocnině poloměru částice a nepřímo úměrný čtvrté mocnině vlnové délky záření. [1, 3]

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2}\right)^2 \quad (2)$$

Teorie rozptylu světla je mnohem složitější, pokud je jeden nebo více rozměrů částic větší než $\lambda/20$. Takové částice nemohou být považovány za bodové zdroje rozptýleného světla a musí se zde brát v úvahu destruktivní interference mezi rozptýlenými světelnými vlnami pocházejících z různých míst na stejné částici. [1, 3]

Dynamický rozptyl světla

U metody dynamického rozptylu světla (DLS) využíváme interference rozptýleného záření emitovaného laserem. Měříme kolísání intenzity rozptýleného světla v čase, které je způsobeno translačním Brownovým pohybem částic. To umožňuje využít rozptyl světla pro studium rychlosti pohybu koloidních částic, ze kterého můžeme určit rozměr částic včetně velikostní distribuce. Světlo rozptýlené

na pohybující se částici, bude mít Dopplerův posun k mírně vyšším nebo nižším frekvencím v závislosti na tom, zda se částice pohybuje směrem k nebo od pozorovatele. [1, 2, 3]

Hodnotu hydrodynamického poloměru r rozptylujících částic lze stanovit pomocí Stokesovy-Einsteinovy rovnice, kde je k Boltzmanova konstanta, T absolutní teplota, η dynamická viskozita kapaliny, Q vlnový vektor a τ_c zpoždění.

$$r = \left(\frac{kT}{6\pi\eta} \right) \cdot Q^2 \tau_c \quad (3)$$

Intenzita, polarizace a úhlové rozložení světla rozptýleného koloidním systémem závisí na velikosti a tvaru rozptýlených částic. Dále na interakcích mezi částicemi a na rozdílech mezi indexy lomu částice a disperzního média. Z toho plyne, že měření rozptylu světla má velký význam na odhad velikosti, tvaru částic a interakci mezi částicemi. Navzdory jednoduchému principu se tato měření setkávají s několika problémy, jako je přítomnost nečistot (prachu) nebo velkých částic, které silně rozptylují světlo a zavádějí do výsledku závažné chyby. [1]

2.3 Metody přípravy koloidních částic

Aplikační možnosti koloidních částic, a podobně i nanočástic, odvíjející se od velikosti, tvaru a další fyzikálních a chemických vlastností, lze ovlivnit výběrem metody přípravy. [14] Kovové nanočástice mohou být připraveny dvěma způsoby. Mohou být připraveny pomocí **dispergačních metod**, ve kterých je makroskopická látka pomocí mechanických či fyzikálně-chemických metod rozrušována na koloidní částice. Toho se využívá například při vypařování a následné kondenzaci (např. elektrický oblouk) a také při laserové ablaci. Dále mohou být nanočástice kovů připraveny **kondenzačními metodami**, ve kterých se kovové ionty v analytickém roztoku redukuje za vzniku koloidních soustav. [3, 15]

2.3.1 Dispergační metody

Jednou z nejvýznamnějších dispergačních metod používaných pro přípravu kovových nanočástic je **laserová ablace**. Působením vysoce fokusovaného paprsku elektromagnetického záření na vzorek dojde k přehřátí, a ke zvýšení tlaku, který zapříčiní odtrhávání částic koloidních rozměrů. Výhodou této metody je, na rozdíl od ostatních metod využívajících se pro přípravu kovových nanočástic, absence chemických činidel v roztoku. Proto vznikají čisté koloidy, které mohou být užitečné pro další aplikace, jako je například povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS). [3, 16] Vlastnosti kovových částic, vzniklých pomocí laserové ablace, jsou závislé na vlnové délce dopadajícího záření, době a intenzitě ozařování vzorku a vlastnostech roztoku, které mohou být ovlivněny přidáním surfaktanu. [15]

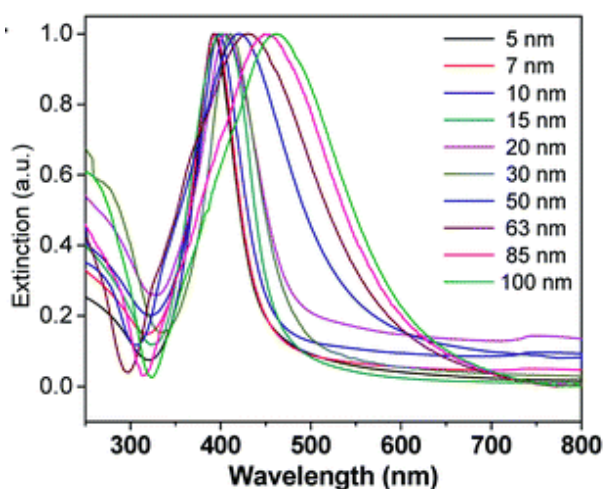
2.3.2 Kondenzační metody

Kondenzační metody jsou založeny na spojování individuálních atomů nebo molekul do větších agregátů. Lze kontrolovat stupeň disperzity a stupeň polydisperzity výsledného koloidu. [17] Jsou to nejčastěji používané metody pro přípravu stabilních koloidních disperzí stříbra s částicemi o velikostech v řádu jednotek až desítek nanometrů. [15]

2.4 Nanočástice stříbra

Mezi zajímavé fyzikálně chemické vlastnosti stříbra, které lze využít pro další aplikace, patří dobrá vodivost, chemická stabilita, katalytická a antibakteriální aktivita. [19] Antibakteriální účinky jsou závislé na velikosti a morfologii částic. S klesající velikostí částic vzrůstají jejich antibakteriální účinky. [20] Těchto vlastností se nejčastěji využívá při čištění vody a vzduchu, biomedicínských aplikacích nebo v kosmetice a v řadě produktů pro domácnost. [21] Díky jejich antibakteriálním, antivirálním a antifungálním vlastnostem jsou stříbrné nanočástice a uvolněné iontové stříbro pro řadu organismů vysoce toxické. [22] Toho využíváme například při léčbě ran, popálenin nebo při dezinfekci vody. [23] Disperze koloidního stříbra bývá převážně používána jako oxidačně-redukční katalyzátor. Katalytickou aktivitu lze zvýšit přidáním zásaditých kovových iontů, například iontů cesia. [27] Vzhledem k tomu, že stříbro je těžký a tedy toxický kov, je důležité i studium stability jeho částic v životním prostředí. Stabilita částic je závislá na velikosti, tvaru, rozpustnosti a stupni agregace. Destabilizaci a agregaci částic nejen v životním prostředí může způsobit změna iontové síly nebo pH. [28]

Charakteristické zbarvení koloidního stříbra je v důsledku jevu známého jako **plasmonová absorpce**. Dopadající světlo vyvolává na povrchu nanočástic oscilaci vodivostních elektronů a elektromagnetické záření je tak absorbováno. Vlnová délka absorpčního maxima plasmonu nanočástic stříbra v daném rozpouštědle, může být použita k určení velikosti těchto částic. [29]



Obr. 1: UV/VIS spektrum disperzí nanočástic stříbra o různých velikostech [33]

Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) patří mezi metody vibrační molekulové spektroskopie. [24] Díky povrchovému zesílení spektrální odezvy, při kterém dojde k zesílení signálu i o více než 6 řádů, je možné detekovat velmi malé koncentrace analytu. K tomu, aby došlo k zesílení signálu, musí být molekuly adsorbovány na povrch částic stříbra s vhodnou morfologií. K zesílení dochází při interakci elektromagnetického záření s povrchovými plasmony v nanostrukturních motivech kovů. [25] Díky vysoké citlivosti lze pomocí SERS detekovat i jednotlivé molekuly naadsorbované na povrchu stříbra. [26]

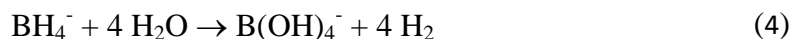
2.4.1 Příprava nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra se nejčastěji připravují pomocí kondenzačních metod. Nejčastěji používanými činidly sloužícími pro redukci rozpustné stříbrné soli, jsou tetrahydridoboritan sodný, hydrazin, citrát, kyselina askorbová a redukující cukry. Sílou redukčního činidla lze ovlivňovat velikost částic. Silné redukční činidlo, jako je tetrahydridoboritan, vytváří malé monodisperzní nanočástice. Syntézu velkých částic pomocí něj nelze realizovat. Slabší redukční činidlo, jako je citrát, lze naopak využít pro přípravu větších polydisperznějších částic, jeho výhodou je také následná stabilizace systému. [15] Různých vlastností systému, jako je velikost, tvar a morfologie, lze dosáhnout změnou koncentrace reaktantů, teploty, pH a přidáním dalších stabilizátorů, oxidačně redukčních činidel a polymerů. [18] Výběr metody přípravy ovlivňuje náklady spojené s přípravou nanočástic, škálovatelnost, velikost a velikostní distribuce požadovaných nanočástic. [39]

Stříbrné nanočástice jsou často připravovány Tollensovým procesem, kde se stříbrné ionty ve formě amonného komplexu redukují aldehydy nebo redukujícími cukry. [40] Je známo, že aldehydy jsou obecně silnější redukční činidla než ketony. To je v souladu se zjištěním, že glukóza (aldehyd - šest uhlíků) produkuje částice stříbra o průměrné velikosti 60 nm, zatímco použití fruktózy (keton - šest uhlíků) vede k přípravě nanočástic stříbra o velikosti 170 nm. Strukturní účinky spojené s různým počtem atomů uhlíku v molekule se neprojeví. Redukcí pomocí xylózy (aldóza - pět uhlíků) se získají částice o velikosti 60 nm, jako je tomu v případě glukózy. Naopak hlubší strukturní změny, jako je tomu u přechodu na disacharidy, ovlivňují výslednou velikost částic stříbra. Na rozdíl od glukózy, disacharidy skládající se ze dvou jednotek glukózy (maltosa), poskytují podstatně menší částice o velikostech okolo 45 nm. Takové významné snížení velikosti částic lze přičíst vyššímu, téměř

dvojnásobnému zvýšení koncentrace redukčního činidla (glukosy), uvolňujícího se během hydrolyzy maltosy. U glukózy, xylózy a maltózy vede snížení koncentrace amoniaku v reakčním systému k prudkému snížení průměrné velikosti vytvořených částic stříbra. Při koncentraci $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ amoniaku získáme nanočástice o velikosti 320-380 nm, při koncentraci $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ získáme nanočástice o velikosti 45-60 nm. [Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.] Po použití formaldehydu nebo sorbitolu jako redukčních činidel lze získat nanočástice o velikostech v rozmezí od 20 do 50 nm. [40] Jedním z nejčastěji používaných redukujících cukrů je glukóza. Redukcí amoniakálních komplexů glukózou, známou také jako Tollensův proces je možné připravit stříbrné filmy o tloušťce od 60 do 180 nm. Dále je možné připravit stabilní stříbrné nanočástice v rozmezí od 20 do 50 nm. [Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.]

Tradiční způsob přípravy nanočástic stříbra představuje redukce stříbrné soli jedním z nejsilnějších redukčních činidel - NaBH_4 . Získané nanočástice jsou velmi malé s velikostí v rozmezí od 3 do 40 nm. [43] Ačkoliv je reakční stechiometrie s Ag^+ 1:8, BH_4^- se přidává v nadbytku, obvykle v poměru 1:1 se stříbrnou solí. Proto nadbytek borohydridového aniontu zůstává v roztoku a dále pomáhá elektrostaticky stabilizovat vytvořené nanočástice. Během reakce také současně dochází i k hydrolyze podle rovnice (4), což vede ke snižování množství dostupného borohydridového iontu.



Hydrolyza je ve srovnání s redukční reakcí pomalejší, proto začne být dominantní až po tom, co jsou všechny kationty redukovány. Stručně řečeno, při použití silného redukčního činidla, jako je NaBH_4 ($E^0(\text{red}) = -0,481 \text{ V}$), dochází k rychlejší redukci Ag^+ než k procesu růstu. Mechanismus růstu je podpořen koalescencí úzce spjatou s elektrostatickou stabilizací nanočástic. [41]

V neposlední řadě lze k redukci stříbrných iontů na kovové stříbro využít některé z kovů, které se vyskytují ve více oxidačních stavech. Na redukci lze použít například měďné, cínaté a železnaté ionty, jejichž redoxní potenciál je dostatečně negativní na to, aby způsobily redukci iontového stříbra. [44]

2.5 Redoxní potenciál

Redoxní potenciál určuje míru afinity látky k elektronům. Měření redoxního potenciálu má smysl, pokud se v systému vyskytuje oxidovaná a redukováná forma jedné částice nazývané redoxní páry. Redoxní reakce pak představuje děj, při kterém je redukce (zisk elektronů) jednoho redoxního páru doprovázena oxidací (ztráta elektronů) druhého. [30]

Redoxní potenciál může být přímo měřen voltmetrem (s vysokým vstupním odporem) s elektrodou měřící oxidačně redukční potenciál. V podstatě se jedná o měření rozdílů potenciálu (v mV) v dvouelektrodovém systému. Referenční elektrodou je zde obvykle elektroda druhého druhu (např. Ag/AgCl) a druhou elektrodu tvoří zmíněná oxidačně redukční elektroda obvykle tvořená inertní platinovou elektrodou, na jejímž povrchu probíhá výměna elektronů mezi zmíněnými redox páry. [30]

Hodnoty rozdílu vnitřních elektrických potenciálů $\Delta\phi$ jednotlivých redox systémů nelze vypočítat, ani přesně změřit. Pro kteroukoliv dvojici elektrod je ale možné změřit jejich potenciálový rozdíl. [31]

Standardní potenciál redoxního páru je dán napětím elektrochemického článku, který vznikne spojením dvou elektrod. Oxidačně-redukční pár tvoří pravou elektrodu a levou elektrodou je standardní vodíková elektroda. Z napětí takového článku lze následně určit rovnovážné konstanty probíhajících redox dějů, reakční Gibbsovy energie, entalpie a entropie. [32] Pro výpočet napětí takto sestavené elektrody se nejčastěji využívá Nernst-Petersonova rovnice (5).

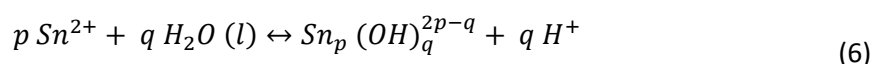
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5)$$

kde je E_0 standardní elektrodový potenciál, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota, z vyjadřuje počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta, a aktivita redukováné nebo oxidované formy. [49]

Pro redukci stříbrného iontu na stříbro je zapotřebí systém se zápornějším redoxním potenciálem. Mimo již zmíněné redoxní systémy, lze využít i systémy využívané například v analytické chemii při redoxních titracích. Jedním z nejsilnějších a přitom velmi jednoduchých redukčních systémů je redoxní pár $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$. Přesná hodnota jeho redoxního potenciálu však není známá, používá se hodnota 0,15 V.

Tato hodnota byla vypočtena z výsledků potenciometrických měření v roztoku kyseliny chlorovodíkové, avšak byla vypočítána bez ohledu na tvorbu cínatých a cíničitých chloro-komplexů, proto se hodnoty jiným způsobem získaných redoxních potenciálů mohou lišit i o několik stovek milivoltů. Chování cínatých a cíničitých iontů v roztoku je také velmi ovlivněno hydrolyzou. Hydrolyze lze částečně zabránit, pokud reakce probíhá v silně kyselém prostředí. [44]

Cínaté ionty mají silnou tendenci k hydrolyze a v závislosti na koncentraci iontů kovů a pH tvoří několik vodných hydrokomplexů. Ionty se snadno oxidují a při nízkém stupni hydrolyzy se sráží. Hydrolytickou reakci lze definovat podle rovnice (6).



Dostupná data naznačují, že cíničité ionty silně hydrolyzují ve vodném roztoku dokonce i při pH nižším než 1,2 a k tvorbě těžko rozpustného $\text{Sn}(\text{OH})_4$ dochází již při pH 2. [47]

Hodnota pH je u redoxních reakcí také velmi důležitá. Pokud se poměr protonů k elektronům rovná, může se redoxní potenciál změnit až o 59 mV na jednotku pH. Strmost křivky závislosti redoxního potenciálu může kolísat v závislosti na redoxních párech. Z Nernstovy rovnice dále vyplývá, že v čistém chemickém systému je hodnota pH ovlivněna redoxním potenciálem systému, jehož zvýšení způsobí pokles hodnoty pH. [48]

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Níže uvedené chemikálie o analytické čistotě, byly použity na syntézu nanočástic stříbra. Dusičnan stříbrný AgNO_3 (Fagron), amoniak NH_3 (28-30%, Sigma Aldrich), peroxid vodíku H_2O_2 (30%, Penta) a hydroxid sodný NaOH (Lach:Ner). Konečná koncentrace roztoků byla vždy připravena ředěním koncentrovaných zásobních roztoků pomocí demineralizované vody. Redukčním činidlem používaným v těchto experimentech byl síran cínatý SnSO_4 (Sigma Aldrich) a chlorid cínatý SnCl_2 (Sigma Aldrich). Na úpravu jejich pH byla použita 35% kyselina chlorovodíková HCl (Lach:Ner). Koloidní částice se následně modifikovaly pomocí dodecyl síranu sodného (SDS) (Sigma Aldrich), TWEEN 80 (Sigma Aldrich), želatiny (Penta), citrátu sodného (Lach:Ner), kyseliny citronové (Penta) a kyseliny polyakrylové (PAA) o molekulových hmotnostech 8000 (45% vodný roztok, Aldrich) a 100000 (35% vodný roztok, Aldrich).

3.2 Přístrojové vybavení

Ke studiu fyzikálně chemických vlastností připravených nanočástic stříbra byly použity následující přístroje.

3.2.1 Dynamický rozptyl světla

Ke zjištění velikosti částic a jejich polydisperzity byl použit přístroj 90 Plus Particle Size Analyzer firmy Brookhaven (USA), který stanovuje velikost částic na základě dynamického rozptylu světla (Dynamic Light Scattering - DLS). Zde použité hodnoty velikosti částic jsou dány průměrem tří jednodominutových měření. Ke stanovení zeta-potenciálu byl použit přístroj Nano Sizer Zeta Plus (Malvern, UK). Všechny dále v textu uváděné velikosti částic byly získány právě z těchto měření, pokud není uvedeno jinak.

3.2.2 UV-VIS spektrofotometr

UV-VIS absorpční spektra disperzí připravovaných nanočástic, byla získána za použití spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena AG, Německo), pracujícím v jednopaprskovém uspořádání. Dále lze tohoto přístroje využít na sledování stability nanočástic nebo ke sledování časové změny absorbance (kinetiku). Charakteristické UV-VIS spektrum nanočástic stříbra má absorpční maximum v blízkosti 400 nm z důvodu specifické absorpce vyvolané existencí povrchového plasmonu.

3.2.3 Měření redox potenciálu a pH

Redoxní potenciál, jako rovnovážné napětí na elektrodě bylo spolu s pH roztoku měřeno pomocí přístroje pH 2700 (Eutech Instruments, USA) v případě redox potenciálu s kombinovanou elektrodou BNC ORP (Vernier, USA). Kalibrace přístroje byla provedena za použití redox pufru Quinhydron (Aldrich) o redox potenciálu 86 mV.

3.2.4 Transmisní a skenovací elektronová mikroskopie

Velikost připravených částic, získaná pomocí metody DLS, byla ověřena pomocí metody transmisní elektronové mikroskopie (TEM) na přístroji JEM 2010 (JEOL, Japonsko) s urychlovacím napětím 160 kV. V některých případech byla použita skenovací elektronové mikroskopie (SEM) měřená přístrojem SU6600 (Hitachi, Japonsko) s urychlovacím napětím 0,5-30 kV. Ze snímků byly získány informace o velikosti a morfologii připravených nanočástic stříbra. TEM snímky byly zhotoveny doc. RNDr. Alešem Panáčkem, Ph. D., zatímco SEM snímky byly zhotoveny Ing. Petrou Bazgerovou.

3.2.5 Další laboratorní vybavení

Nanočástice stříbra se připravují za neustálého míchání. K tomu bylo využíváno elektromagnetické míchačky (Heildolph Instruments MR 1000). Při přípravě zásobních roztoků byly používány analytické váhy (AND HM 120, Japonsko). Pro dávkování jednotlivých reakčních složek byly použity automatické pipety (Vitrum).

3.3 Příprava nanočástic stříbra

Vodná disperze nanočástic stříbra byla za stálého míchání připravena modifikovanou Tollensovou metodou, která v tomto případě využívá redukce diammin-stříbrného komplexu pomocí síranu cínatého nebo chloridu cínatého.

Do kádinky o objemu 50 ml umístěné na elektromagnetické míchačce byly automatickou pipetou v následujícím pořadí přidávány předem připravené zásobní roztoky. Objemy jednotlivých zásobních roztoků přidávajících se do reakce jsou uvedeny vždy pro daný případ přípravy.

Diammin-stříbrný komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ vznikl reakcí dusičnanu stříbrného AgNO_3 s amoniakem (NH_3) podle rovnice (7). Dále bylo přidáno takové množství vody, které je dopočítané na celkový objem výsledné disperze 25 ml včetně přídavku všech reakčních složek.



Po přidání síranu cínatého, modifikovaného vhodným množstvím peroxidu vodíku, došlo k redukci iontového stříbra a k zabarvení koloidní disperze do hnědé barvy. Připravená disperze byla další 3 minuty ponechána na elektromagnetické míchačce a poté byla změřena velikost částic metodou DLS a rovněž UV-VIS spektra. Peroxid vodíku byl přidáván k roztoku cínaté soli s cílem částečné oxidace cínaté soli na cíničitou. Poměr koncentrací cínaté a cíničité soli ovlivňuje výsledný redox potenciál tohoto redox systému a tím i celou reakci redukční přípravy nanočástic stříbra v modifikovaném Tollensově systému

Při přípravě nanočástic byly ještě v některých případech před přidáním amoniaku k dusičnanu stříbrnému, tedy i před přidavkem redukčního činidla, přidávány povrchově aktivní látky a polymery, které zajišťovaly dlouhodobou stabilitu vznikajících nanočástic stříbra vůči agregaci a tím si byla disperze schopna udržet své unikátní vlastnosti. Koncentrace a množství přidaného stabilizátoru jsou vždy uvedeny pro konkrétní příklad. Celkové koncentrace použitých zásobních roztoků stabilizátorů se u jednotlivých stabilizátorů lišily.

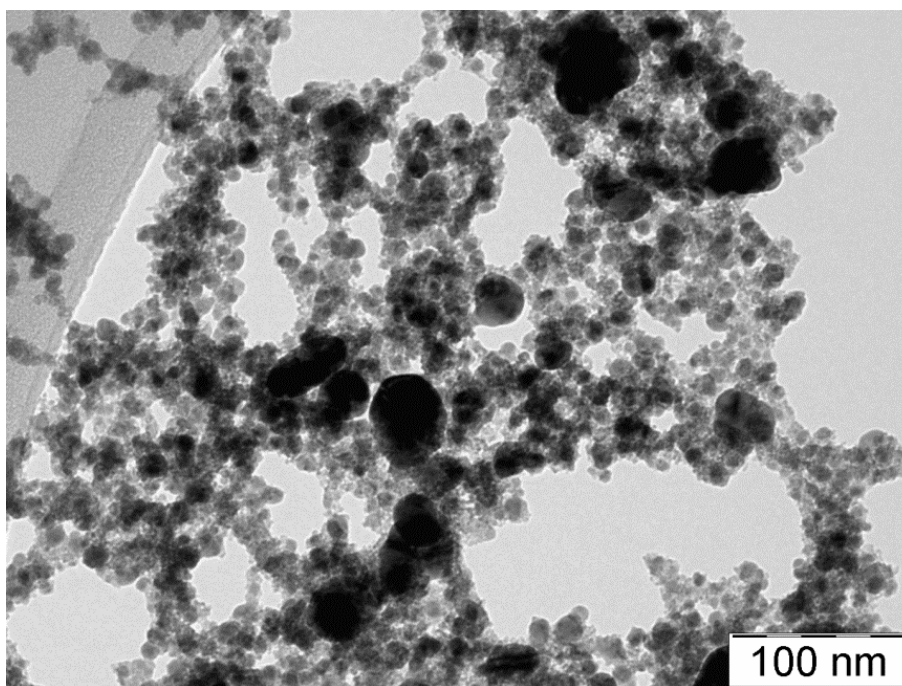
Pro měření velikosti částic pomocí DLS byly do kyvety odpipetovány 3 ml připravené koloidní disperze. Výsledné hodnoty jsou vždy průměrem tří jednodominutových měření. V dalších měřeních bylo zjišťováno charakteristické absorpční spektrum nanočástic stříbra v disperzi. K měření spekter bylo však nutné vzorek nejprve 15 krát zředit destilovanou vodou. Spektra byla měřena v plastových kyvetách v intervalu od 350 nm do 800 nm. Maximální absorpce byla detekována v rozmezí vlnových délek 400 až 420 nm, což jsou vlnové délky charakteristické pro stříbrné nanočástice o velikosti jednotek až několika málo desítek nm.

4. Výsledky a diskuze

V rámci bakalářské práce byl především studován vliv redoxního potenciálu použitého redukčního činidla na velikost připravených nanočástic stříbra. Nejprve byla optimalizována příprava malých nanočástic stříbra redukcí cínatou solí. Postupně byl sledován vliv koncentrace a druhu redukčního činidla, pH prostředí, koncentrace a typu modifikátoru (surfaktant, polymer) a nakonec různé koncentrace stříbra a peroxidu vodíku. Všechny v textu uváděné velikosti částic byly získány metodou DLS, pokud není uvedeno jinak.

4.1 Výběr koncentrace síranu cínatého pro redukcí stříbrných iontů:

První z parametrů, jehož vliv na přípravu nanočástic stříbra zde byl sledován, byl vliv koncentrace síranu cínatého na redukcí iontového stříbra. Na přípravu nanočástic stříbra bylo postupně přidáváno 5 ml $0,005 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$, destilovaná voda dopočtená na celkový objem 25 ml systému, 5 ml $0,025 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_3$ a nakonec bylo přidáno dané množství $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ SnSO}_4$. Celkem bylo připraveno 8 disperzí nanočástic stříbra lišících se přidávkem 0,25, 0,5 a 1-5 (s krokem 1 ml) ml roztoku SnSO_4 . Ze změřených velikostí a spekter se ukázalo, že částice připravené s 2-5 ml síranu cínatého byly příliš velké. Na základě TEM snímků (viz Obr. 2) bylo rozhodnuto, že se pro následné přípravy bude dále používat přidavek pouze 1 ml SnSO_4 . Vhodná výsledná koncentrace cínu v reakční směsi tak byla stanovena tímto experimentem na $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.



Obr. 2: Disperze nanočástic stříbra připravená redukcí roztokem SnSO_4 o koncentraci $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

4.2 Zabránění agregace nanočástic stříbra v disperzi pomocí surfaktantů a polymerů

Jelikož částice připravené podle výše uvedeného postupu začaly po čase agregovat a následně sedimentovat na dně kádinky, muselo být na potlačení agregace využito vhodných stabilizátorů. Testovány byly povrchově aktivní látky: 0,04% **SDS** (dodechl síran sodný), 0,04% **TWEEN** a polymerní látky 0,08% a 0,4% **želatina**, 2% a 0,2% **PAA** kyselina polyakrylátová a rovněž 0,2% **citrát**. Výše uvedené procentuální zastoupení vyjadřuje výslednou koncentraci látky v systému.

Při použití surfaktantu **SDS** částice po čase opět agregovaly a usazovaly se na dně kádinky, což znamenalo, že SDS v tomto případě nelze použít jako stabilizátor. V případě surfaktantu **TWEEN**, byly připraveny šedočerné disperze, které naznačovaly přítomnost velkých částic, což následně potvrdily absorpční spektra a velikosti získané proměřením vzorku na DLS. Jelikož bylo naším cílem připravit malé částice stříbra, nebyly tyto stabilizátory dále používány.

S 0,2% zásobním roztokem **želatiny**, jež odpovídal 0,08% výsledné koncentraci želatiny v systému, byly připraveny částice o velikosti od 140 do 180 nm. V případě použití zásobního roztoku 0,5% citrátu (0,2% výsledná koncentrace v systému), byly získány částice v rozmezí od 63 do 132 nm. V případě stabilizátoru **PAA** byly použity polymery s různými molekulovými hmotnostmi, pracovalo se s PAA o molekulových hmotnostech 8000 a 100000. V případě použití 5% PAA 8000, s výslednou koncentrací 2 % polyakrylátu, byly připraveny nanočástice o velikostech od 82 do 230 nm, při použití PAA 100000 byly získány částice o velikostech v rozmezí od 153 do 245 nm. S použitím méně koncentrované 0,5% PAA, o výsledné koncentraci v systému 0,2% byly připraveny menší částice. V případě PAA 8000 se jednalo o částice o velikostech od 156 do 256 nm, v případě PAA 100000 byly získány částice od 120 do 139 nm.

S cílem dosažení vyšší reprodukovatelnosti výsledků byla koncentrace amoniaku navýšena na dvojnásobek, tedy $0,056 \text{ mol/dm}^3$, která je používána ve všech následujících experimentech. Zároveň byla provedena změna v postupu přidavku síranu cínatého a peroxidu vodíku. Ty byly nejprve smíchány spolu a po 30 sekundách byly přidány do připravované disperze.

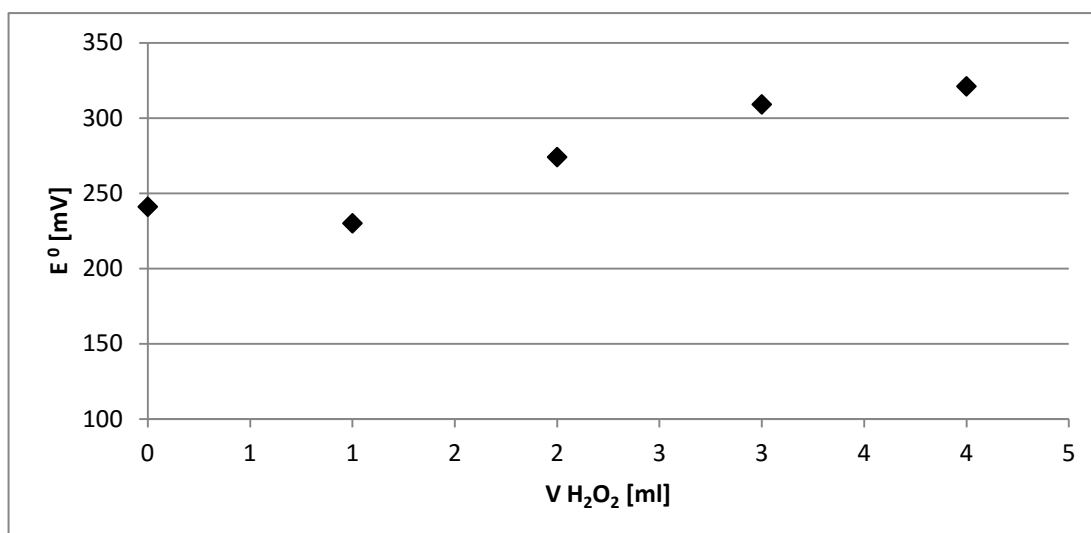
S vyšší koncentrací amoniaku byly následně připraveny koloidní disperze stabilizované 2% PAA v připravené disperzi. Po použití PAA 100000 byly připravené částice v rozmezí od 189 do 471 nm, v případě PAA 8000 měly částice velikosti od 85,3 do 305 nm.

Nakonec se opět opakovaly pokusy s 0,08% a 0,4% výslednou koncentrací **želatiny** v systému. Jelikož má želatina tendenci propojovat jednotlivé částice, měření pomocí dynamického rozptylu světla není v tomto případě úplně vhodné. Proto byly vzorky disperzí s želatinou spolu s dalšími vzorky s ostatními stabilizátory studovány rovněž za využití skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Na základě SEM snímků uvedených na Obr. 20-24 byly pro další práci vybrány pouze stabilizátory PAA 8000 a želatina, které dostatečně zabraňovaly agregaci a tvořily malé částice.

4.3 Redox potenciál modifikovaného reakčního systému

Redox potenciál byl následně měřen v systému s vyšší koncentrací čpavku, kde byl dusičnan stříbrný nahrazen dusičnanem draselným. Všechna měření byla provedena pro dva typy cínaté soli, tedy pro síran i chlorid cínatý, přičemž výsledky měření nebyly ovlivněny typem použité cínaté soli, proto jsou uváděny pouze výsledky pro síran cínatý. Redoxní potenciál byl změřen ihned po přidání směsi síranu cínatého a peroxidu vodíku ke zbývajícím složkám. Následně byl zaznamenáván ve 30 sekundových intervalech po dobu 10 minut.

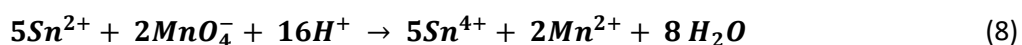
Hodnota redoxního potenciálu bez přídavku peroxidu vodíku nezapadá do průběhu redox potenciálů systémů s přidaným peroxidem vodíku. To je pravděpodobně způsobeno velmi nízkou koncentrací cíničitých iontů, nepostačující k ustavení rovnovážné hodnoty potenciálu dle Nernstovy rovnice. Z grafu uvedeného na Obr. 3, vytvořeného ze závislosti velikosti redoxního potenciálu na přídavku peroxidu je patrné, že se zvyšujícím objemem přidaného peroxidu vodíku, tedy se vzrůstajícím zastoupením cíničité soli v systému, se zvyšuje redoxní potenciál a současně se zintenzivňuje mléčné zabarvení roztoku, které je způsobeno hydrolyzou této cíničité soli.



Obr. 3: Graf závislosti velikosti redoxního potenciálu systému $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ na přidavku peroxidu vodíku k cínaté soli v přítomnosti dusičnanu stříbrného

Vlastní měření redox potenciálu v systému se zvýšenou koncentrací amoniaku bylo provedeno v přítomnosti dusičnanu stříbrného. Hodnoty redoxních potenciálů se pohybovaly v rozmezí od 240 do 320 mV.

Na tyto měření následně navázala manganometrická titrace připravovaného roztoku bez přítomnosti stříbra (příprava viz Tab. 1). K takto připravenému roztoku bylo přidáno 5 ml 2 mol/dm^3 kyseliny sírové a směs byla zahřátá k varu. Následně byla ztitrována odměrným roztokem manganistanu draselného o přesné koncentraci $0,00199 \text{ mol/dm}^3$. Z těchto hodnot (viz Tab. 2) a pomocí rovnice (8), byla vypočtena celková koncentrace cínaté a cíničité soli, ze kterých byly následně pomocí Nernst-Petersonovy rovnice (10) dopočítány teoretické redoxní potenciály systému.



Tabulka I: Přidané množství jednotlivých zásobních roztoků pro přípravu disperzí 1-5

| Měření číslo: | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Roztok: | V [ml] | V [ml] | V [ml] | V [ml] | V [ml] |
| KNO_3 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| H_2O | 14 | 13 | 12 | 11 | 10 |
| NH_3 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| SnSO_4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| H_2O_2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |

Tabulka II: Titrace cínu - spotřeba KMnO_4 a dopočítané hodnoty koncentrace Sn^{2+} a redoxního potenciálu

| Vzorek | Spotřeba manganistanu [ml] | | | Ø spotřeba [ml] | c Sn (II) [mol/dm ³] | Potenciál [mV] | c Sn (IV) [mol/dm ³] |
|--------|----------------------------|-----|-----|-----------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|
| | | | | | | | |
| 1 | 8,0 | 7,4 | 6,8 | 7,40 | 0,00148 | 140,62 | 0,00052 |
| 2 | 5,1 | 5,3 | 5,2 | 5,20 | 0,00104 | 152,99 | 0,00096 |
| 3 | 4,2 | 4,4 | 4,2 | 4,27 | 0,00085 | 157,80 | 0,00115 |
| 4 | 3,6 | 3,3 | 3,7 | 3,53 | 0,00071 | 161,75 | 0,00129 |
| 5 | 3,0 | 2,7 | 2,5 | 2,73 | 0,00055 | 166,54 | 0,00145 |

$$n_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-} \quad (9)$$

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \quad (10)$$

Z experimentálně zjištěných dat byla určena závislost velikosti redoxního potenciálu na přidavku peroxidu vodíku. Změna potenciálu v celém studovaném rozsahu poměrů cíničitě a cínaté soli ovšem dosahuje pouze 80 mV. Při výpočtu z Nernstovy rovnice je tento rozdíl dokonce jen 26 mV, protože v tomto případě byl nahrazen AgNO_3 dusičnanem draselným, který s cínatou solí nereaguje. Takto malý rozdíl redox potenciálů nevyhovuje cílům této práce, proto z důvodu zvýšení změny redoxního potenciálu se pro další měření začala používat 5 krát vyšší koncentrace redukční látky a peroxidu vodíku. Ve všech následujících měřeních tedy pracujeme s koncentracemi zásobních roztoků 0,25 mol/dm³ redukčního činidla a 0,05 mol/dm³ peroxidu vodíku a pro měření 1-5 se začaly používat přidavky 0, 1, 3, 5,5 a 8 ml H_2O_2 . Celková koncentrace solí cínu tak byla v reakčním systému zvýšena z 0,002 mol/dm³ na 0,01 mol/dm³. Také byla zvýšena doba prodlevy po smíchání peroxidu vodíku s redukčním činidlem z 30 na 60 sekund.

4.4 Vliv koncentrace stříbra v systému na vzniklé nanočástice stříbra

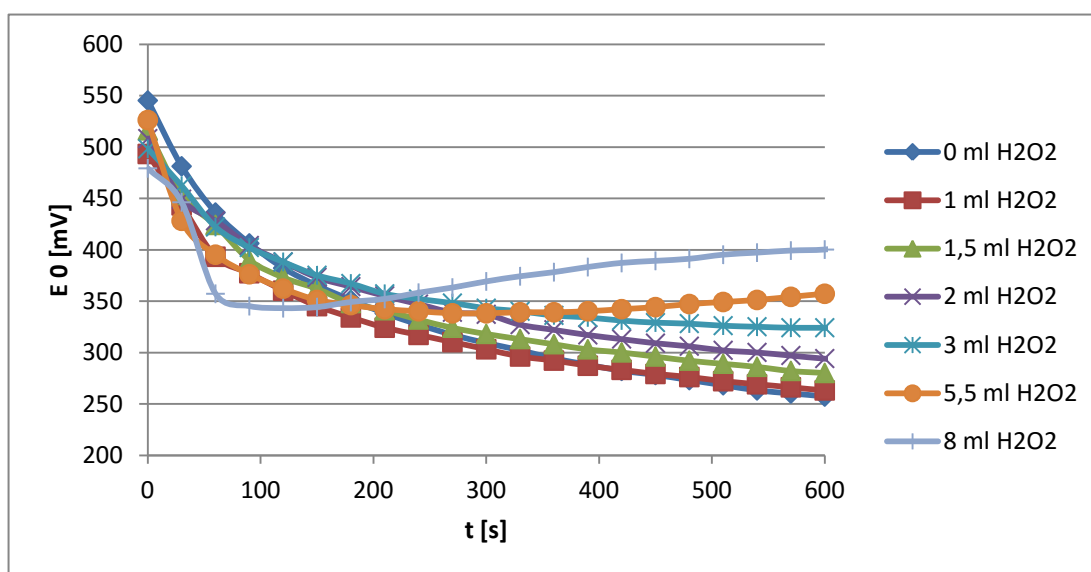
V dalším kroku byly prováděny pokusy s rozdílnými výslednými koncentracemi stříbra v roztoku za přítomnosti stabilizátoru 2% PAA 8000 a 0,4% želatiny. Výchozí koncentrace pro vzorky 1-4 byly 10⁻³ mol/dm³, 5·10⁻⁴ mol/dm³, 2·10⁻⁴ mol/dm³ a 10·10⁻⁵ mol/dm³. Podle měření velikostí na DLS neměla koncentrace stříbra na výslednou velikost zásadní vliv, proto další experimenty probíhaly s původně použitou koncentrací stříbrných iontů.

4.5 Zabránění hydrolyzy solí cínu během reakce

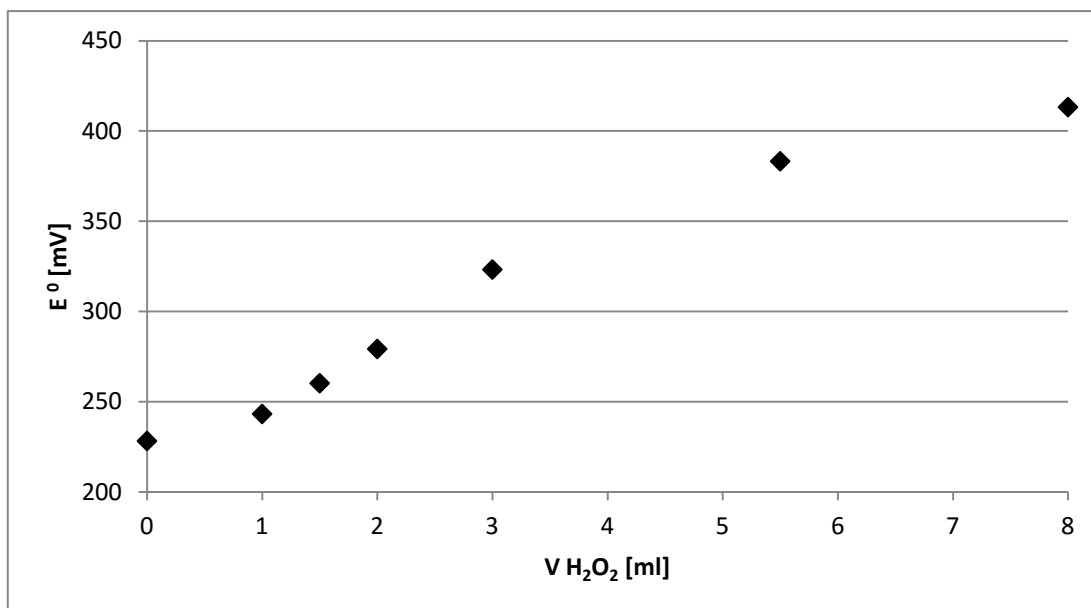
Během dosavadních měření se postupem času zásobní roztok cínaté soli zakaloval do běla a i připravené disperze nanočástic stříbra se po krátkém čase začaly kalit vlivem hydrolyzy solí cínu v roztoku. To následně vedlo k vysrážení pravděpodobně oxid-hydroxidů cínu na dně kádinky připravené disperze. Hydrolyzu lze potlačit silným okyselením roztoku (pH nižší než 2). [44] Následně byly tedy zásobní roztoky redukčního činidla okyselovány na pH=1. To způsobilo, že se ani hodnota výsledné disperze nevyšplhala nad hodnotu pH =2. V případě síranu cínatého ale nedošlo k úplnému potlačení hydrolyzy, proto byl dále pro redukci stříbra používán pouze chlorid cínatý, u kterého se podařilo hydrolyzu snížením pH úspěšně potlačit a disperze se nám od té doby přestala zakalovat.

4.6 Stanovení redoxního potenciálu pro finální složení reakčního systému

Redoxní potenciál byl měřen pro koncentrace $0,25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ SnCl}_2$ a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$. Nejprve byl měřen redoxní potenciál v přítomnosti stříbra, který s přidávkem peroxidu vodíku postupně klesal a po 10 minutách se stabilizoval (Obr. 4). Hodnoty redoxních potenciálů pro přidavky 1-8 ml peroxidu k cínaté soli byly v rozmezí od 228 do 413 mV (Obr. 5). Zvýšení koncentrace redukční látky tak vedlo k významnému růstu rozdílu redox potenciálů mezi jednotlivými přidávkami peroxidu, modifikujícími poměr cínaté a cíničité soli. Oproti původním 80 mV je nyní tento rozdíl téměř 200 mV a lze tedy očekávat výraznější vliv změny redox potenciálu na výsledek reakce použité pro přípravu nanočástic stříbra.



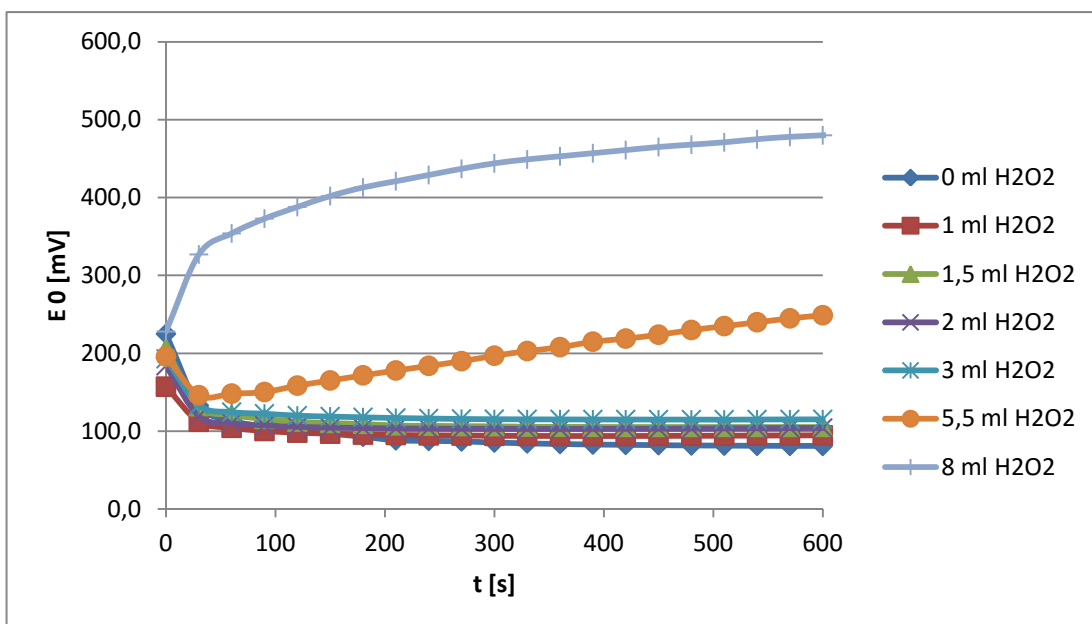
Obr. 4: Graf vyjadřující změnu redox potenciálu v čase pro různé přidavky peroxidu vodíku k cínaté soli v systému obsahujícím stříbro



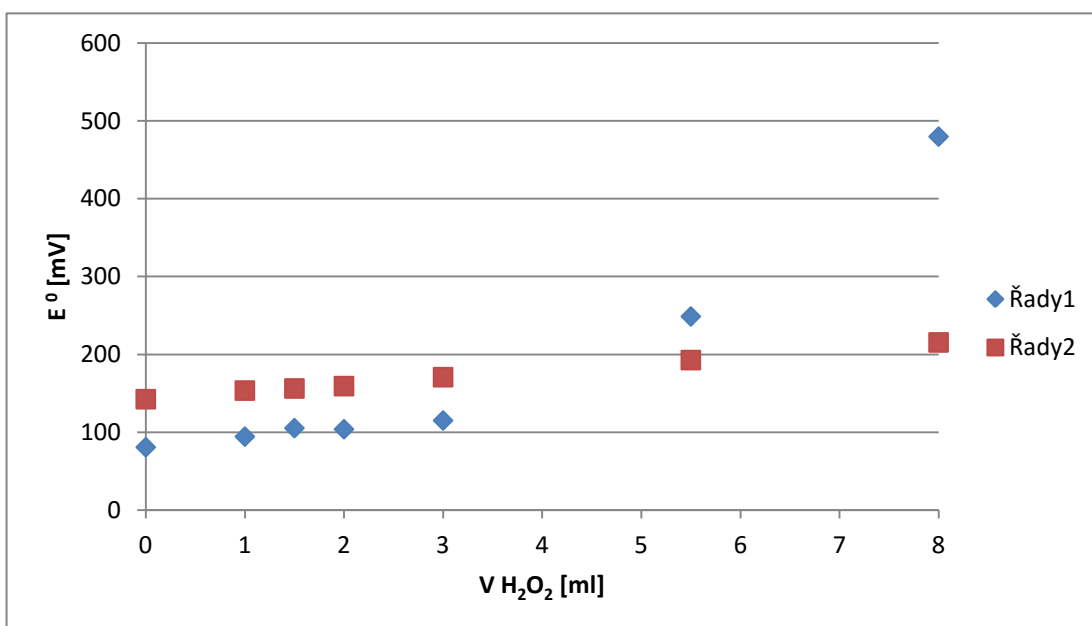
Obr. 5: Graf závislosti velikosti redox potenciálu na přidavku peroxidu vodíku k cínaté soli v přítomnosti stříbrných iontů

Další měření bylo provedeno v nepřítomnosti stříbra, kde byl dusičnan stříbrný nahrazen dusičnanem draselným. Z těchto hodnot uvedených v grafu na Obr. 6 je patrné, že po přidavku 5,5 a 8 ml peroxidu vodíku dochází k výrazné změně redox potenciálu, doprovázené intenzivnější hydrolyzou, pozorovanou během měření na základě intenzivního zákalu. V grafu uvedeném na Obr. 7 je vynesena závislost redox potenciálu na jednotlivých přidavcích peroxidu vodíku. Řada 1 obsahuje hodnoty získané měřením redoxního potenciálu v námi připraveném systému, zatímco v řadě 2 jsou uvedeny výsledky redoxních potenciálů spočítaných pomocí Nernstovy rovnice, které byly získány titrací systému bez přítomnosti stříbra.

Z výpočtů je patrné, že po 60 s, kdy spolu reaguje peroxid vodíku s chloridem cínatým, je již 99 % cínaté soli zoxidováno na ciničitou, zatímco v ostatních případech se vyskytuje více než 95 % ve formě cínaté soli. Proto bylo rozhodnuto dále pracovat jen s přidavkem 0, 1, 1,5, 2 a 3 ml peroxidu vodíku.



Obr. 6: Graf změny redoxního potenciálu cínaté soli v čase pro různé přídavky peroxidu vodíku v systému neobsahujícím stříbro



Obr. 7: Graf závislosti velikosti redoxního potenciálu roztoku cínaté soli na přídavku peroxidu vodíku v přítomnosti stříbra. Řada 1 popisuje naměřenou hodnotu redox potenciálu a řada 2 hodnoty vypočítané po titraci cínu

4.7 Titrace roztoku cínaté soli pro finální složení reakčního systému

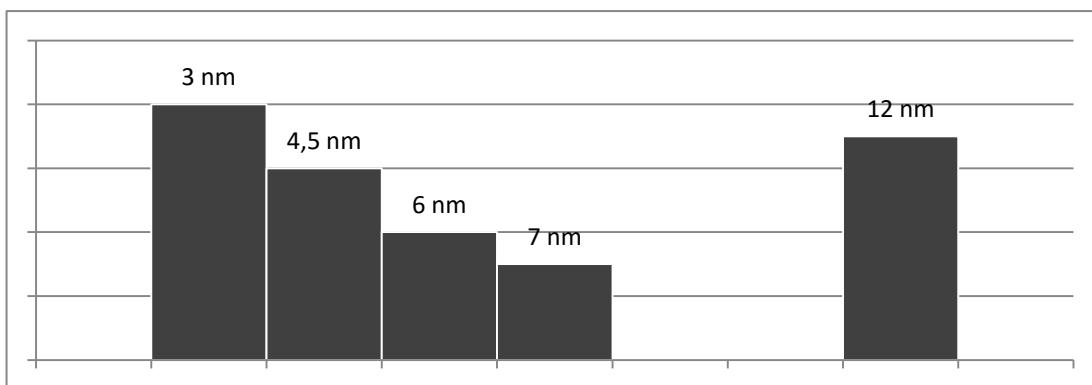
Titrace probíhala jako v předchozím případě, kdy byla směs s dusičnanem draselným okyselená přidávkou kyseliny sírové, zahřátá k varu a následně titrována $0,00199 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ manganistanem draselným. Pomocí rovnice (8) byly opět vypočítány koncentrace cínaté a cíničité soli. Z Nernstovy rovnice (10) pak byly následně vypočítány hodnoty redoxního potenciálu uvedené v Tab. III. Jelikož se pro přidávky 5,5 a 8 ml H_2O_2 roztok zbarvil již po přidání první kapky manganistanu, byly hodnoty redoxních potenciálů dopočítány ze závislosti koncentrace redoxního potenciálu na přidávku peroxidu vodíku. Ta byla vytvořena ze závislosti redox potenciálu na přidaném množství manganistanu draselného, ze závislosti přidaného množství manganistanu na množství peroxidu vodíku v připravené disperzi a rovnic získaných z jejich kalibračních přímek.

Tabulka III: Hodnoty redoxního potenciálu vypočítané z hodnot získaných titrací cínaté soli

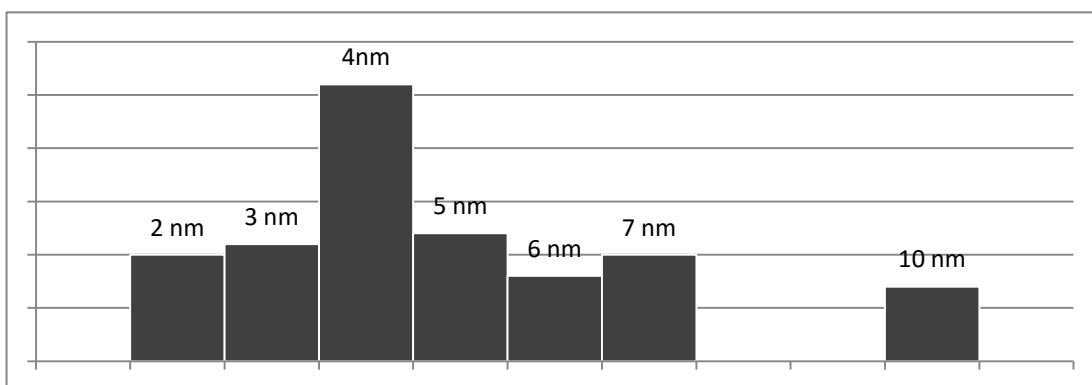
| Vzorek | V H_2O_2 [ml] | Spotřeba manganistanu [ml] | | | Ø spotřeba [ml] | $C_{\text{Sn(II)}}$ [mol/l] | Potenciál [mV] | $C_{\text{Sn(IV)}}$ [mol/l] |
|--------|-------------------------------|----------------------------|------|------|-----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|
| 1 | 0 | 35,6 | 35,4 | 35,5 | 35,50 | 0,007096 | 142,55 | 0,002904 |
| 2 | 1 | 25,2 | 25,4 | 25,5 | 25,37 | 0,005071 | 153,64 | 0,004929 |
| 3 | 1,5 | 22,6 | 22,9 | 22,7 | 22,73 | 0,004544 | 156,34 | 0,005456 |
| 4 | 2 | 19,9 | 19,8 | 19,9 | 19,87 | 0,003971 | 159,35 | 0,006029 |
| 5 | 3 | 10,4 | 10,8 | 10,6 | 10,60 | 0,002119 | 170,83 | 0,007881 |
| 6 | 5,5 | - | - | - | - | - | 192,79 | - |
| 7 | 8 | - | - | - | - | - | 215,45 | - |

4.8 Příprava nanočástic stříbra bez přítomnosti stabilizátoru

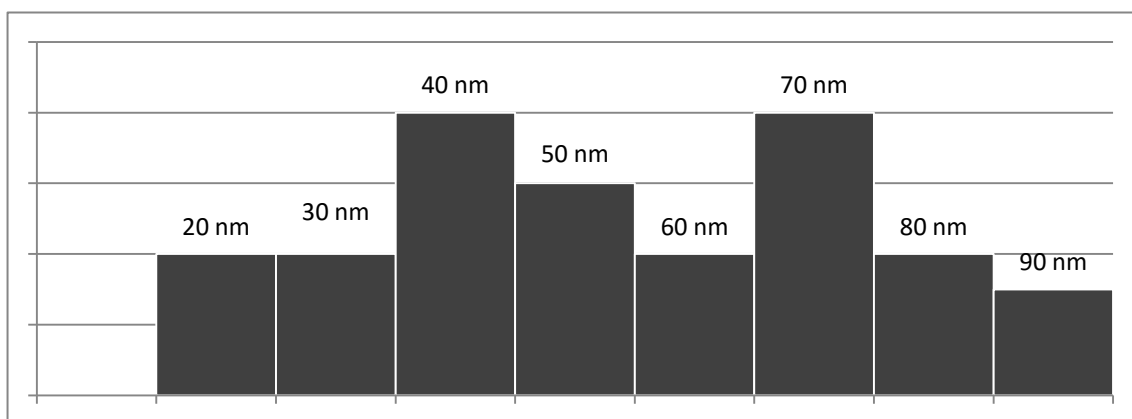
Na základě předchozích experimentů bylo nastaveno finální složení reakčního systému takto: $0,001 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$, $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_3$ a $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ SnCl}_2$. Dále bylo přidáváno 0-3 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ zásobního roztoku H_2O_2 . S tímto složením pak byla provedena příprava nanočástic stříbra bez přítomnosti stabilizátoru. V případě použití cínaté soli bez přidávky peroxidu vodíku vznikající nanočástice okamžitě agregovaly a sedimentovaly na dno kádinky. V ostatních případech se podařilo připravit částice o velikostech od 85 do 100 nm, jejichž absorpční spektra jsou uvedené v příloze na Obr. 25-28



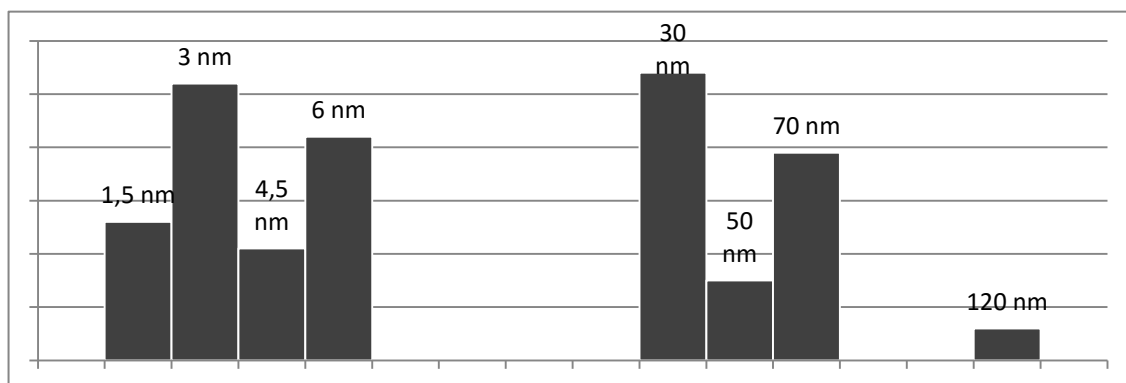
Obr. 8: Velikostní distribuce nestabilizovaných částic, přidavek 1 ml peroxidu vodíku



Obr. 9: Velikostní distribuce nestabilizovaných částic, přidavek 1,5 ml peroxidu vodíku



Obr. 10: Velikostní distribuce nestabilizovaných částic, přidavek 2 ml peroxidu vodíku



Obr. 11: Velikostní distribuce nestabilizovaných částic, přidavek 3 ml peroxidu vodíku

Ze snímků získaných pomocí transmisní elektronové mikroskopie byly získány distribuce velikosti částic, které jsou uvedeny na Obr. 8-11. Z výše uvedených distribucí částic je patrné, že při nízkém přídavku peroxidu vodíku jsou připraveny převážně velmi malé částice v rozmezí od 2 do 7 nm, zatímco při přídavku dvou a více mililitrů peroxidu vodíku jsou v systému přítomny i větší částice. Při přídavku 2 ml je systém polydisperzní a obsahuje částice v řádech desítek nanometrů a to od 20 do 90 nm. Při přídavku 3 ml peroxidu vodíku se v systému vyskytují jak velmi malé částice o velikostech do 6 nm, tak i částice v desítkách nanometrů.

Z naměřených hodnot je tedy patrná závislost velikosti částic na přídavku peroxidu vodíku. Se zvyšujícím se přídavkem peroxidu vodíku, se v systému začínají vyskytovat i větší částice, což je způsobeno klesající redukční silou použitého redukčního systému. Rozdíl mezi výsledky ve velikosti částic stanovených z DLS a TEM (viz Tab. IV) lze přičíst přítomnosti větších částic oxid hydroxidů cínu. Ty se zřejmě v malém množství tvoří i v prostředí o nízké hodnotě pH a ovlivňují tak měření velikosti částic metodou DLS.

Tabulka IV: Srovnání polydisperzity, koeficientu variance a průměrné velikosti nanočástic stříbra získaných pomocí TEM a DLS pro nestabilizovaný systém

| Přídavek H ₂ O ₂ [ml] | TEM | | | | DLS | | | |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Průměrná velikost [nm] | 7,0 | 5,1 | 57,3 | 27,0 | 101,1 | 62,9 | 85,9 | 85,8 |
| Polydisperzita | 0,013 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | 0,185 | 0,192 | 0,248 | 0,253 |
| Koeficient variance [%] | 11,480 | 4,288 | 5,117 | 7,066 | - | - | - | - |
| Disperzita | POLY | MONO | POLY | POLY | POLY | POLY | POLY | POLY |

Ze získaných distribucí částic byla dále podle vzorců (11) a (12) vypočítána polydisperzita a koeficient variance, které jsou uvedeny v Tab IV. V rovnicích určuje σ směrodatnou odchylku pro daný soubor hodnot a \bar{d} je aritmetický průměr velikosti částic. Disperze, u nichž byl koeficient variance menší než 5 %, jsou s jistotou monodisperzní, pokud byl větší než 10 %, jsou polydisperzní. Jestliže se hodnoty pohybují v rozmezí od 5 do 10 % nelze jednoznačně určit, zda jsou monodisperzní, nebo polydisperzní.

$$\text{Polydisperzita: } p = \frac{\sigma^2}{\bar{d}^2} \quad (11)$$

Koeficient variance:
$$c_v = \left(\frac{\sigma}{\bar{d}} \right) \cdot 100 \% \quad (12)$$

4.9 Příprava nanočástic stříbra v přítomnosti PAA 8000 a želatiny

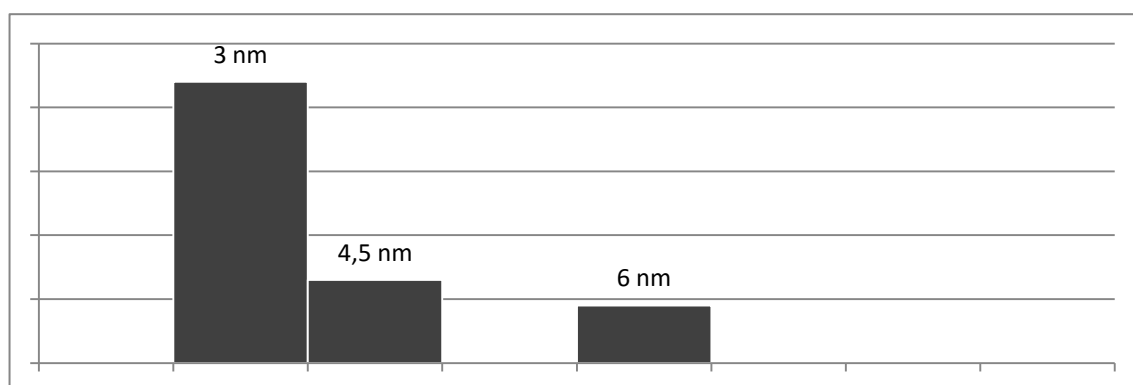
Další postupy přípravy pak vycházely z předchozích zkušeností, kdy se jako dobré stabilizátory vznikajících nanočástic stříbra osvědčily želatina a PAA 8000. V tomto případě se ale oproti předchozím experimentům pracovalo s poloviční koncentrací stabilizátorů ve výsledném roztoku (1% pro PAA a 0,2% pro želatinu), jinak složení reakčního systému odpovídalo složení použitému v experimentech bez stabilizátoru popsanych v předchozí kapitole.

V přítomnosti želatiny byly připraveny menší částice v rozmezí od 94 do 283 nm. Následně byly připraveny částice s využitím PAA 8000, jejichž velikosti se pohybovaly v rozmezí od 165 do 340 nm. V absorpčním spektru těchto disperzí byl přítomen jeden pík při vlnové délce 432 nm, potvrzující nanočásticový charakter připravených stříbrných částic. Nakonec byl proveden pokus přípravy nanočástic stříbra, stabilizovaných pomocí PAA 8000, který probíhal za neustálého chlazení reakční směsi a redukčního činidla. Tímto způsobem byly připraveny nanočástice stříbra od 135 do 290 nm, jejichž absorpční spektra jsou zobrazena v příloze na Obr. 29-33. Velikosti nanočástic stříbra ve všech připravených disperzích byly následně přeměřeny pomocí TEM. U vzorků připravených za laboratorní teploty nebyla zjištěna žádná závislost velikosti částic na redox potenciálu, zatímco u vzorků získaných chlazením reakční směsi je patrná zvyšující se velikost částic se vzrůstajícím zastoupením cínicité soli, tedy s rostoucím přídavkem peroxidu vodíku. Nejvíce zastoupená velikost částic v disperzích získaných s přídavkem peroxidu vodíku do 1,5 ml byla 3 nm. To však neplatí pro přídavek 2 a 3 ml peroxidu vodíku, s nimiž byl připraven polydisperzní systém obsahující částice v řádech desítek nanometrů.

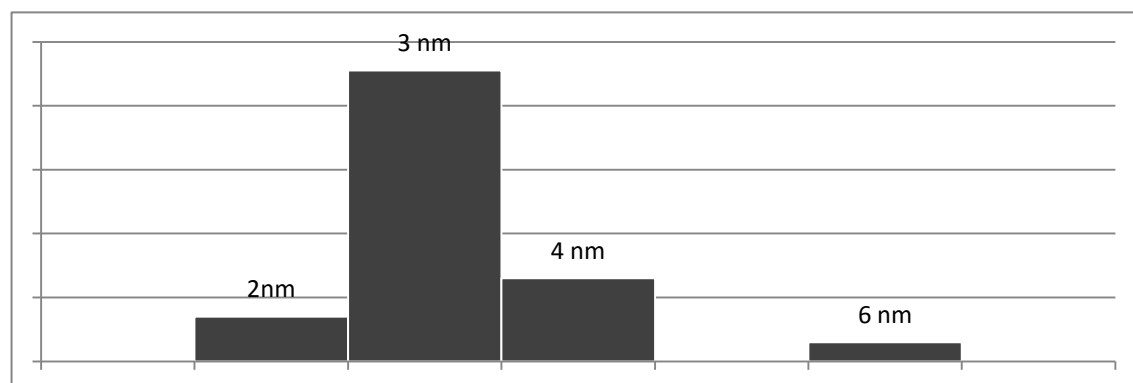
V níže uvedené tabulce (Tab. V) jsou srovnány velikosti a vypočítané hodnoty polydisperzity (podle rovnic (11) a (12)) pro disperzi stabilizovanou pomocí PAA 8000, připravenou za chlazení. Z uvedených hodnot je patrné, že se velikosti získané pomocí TEM a DLS výrazně liší. Polymer přítomný v disperzi propojuje částice do větších útvarů a dynamický rozptyl světla pak indikuje existenci těchto útvarů v disperzi jako reálné kompaktní částice. Proto bylo DLS použito pouze jako orientační měření a za skutečnou velikost je považována velikost získána ze snímků z transmisního elektronového mikroskopu podle velikostních distribucí uvedených na Obr. 12-16.

Tabulka V: Srovnání polydisperzity, koeficientu variance a průměrné velikosti nanočástic stříbra získaných pomocí TEM a DLS pro systém stabilizovaný pomocí PAA 8000 za chlazení

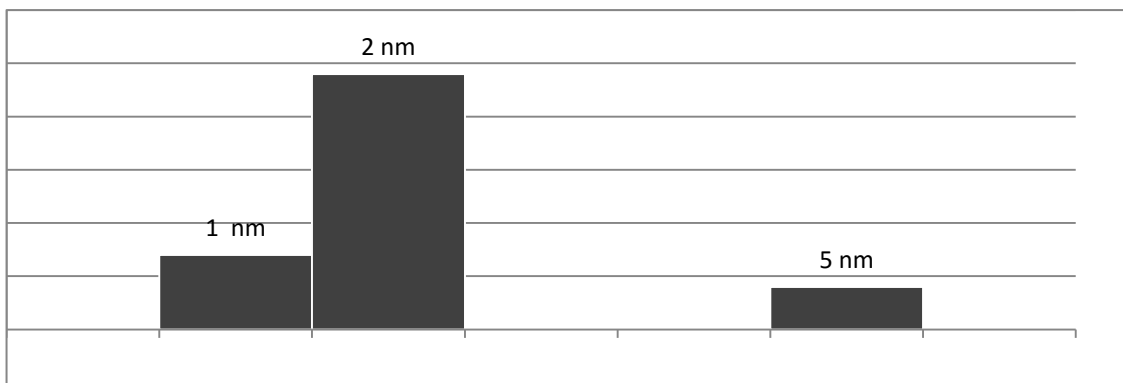
| Přídavek H ₂ O ₂ | TEM | | | | | DLS | | | | |
|--|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | 0 ml | 1 ml | 1,5 ml | 2 ml | 3 ml | 0 ml | 1 ml | 1,5 ml | 2 ml | 3 ml |
| Průměrná velikost | 3,7 | 3,2 | 2,4 | 22,0 | 43,0 | 135,8 | 343,8 | 290,9 | 190,3 | 214,5 |
| Polydisperzita | 0,001 | 0,001 | 0,006 | 0,007 | 0,003 | 0,215 | 0,349 | 0,284 | 0,309 | 0,293 |
| Koeficient variance [%] | 3,585 | 3,052 | 7,640 | 8,609 | 5,589 | - | - | - | - | - |
| Disperzita | Mono | Mono | Poly | Poly | Poly | Poly | Poly | Poly | Poly | Poly |



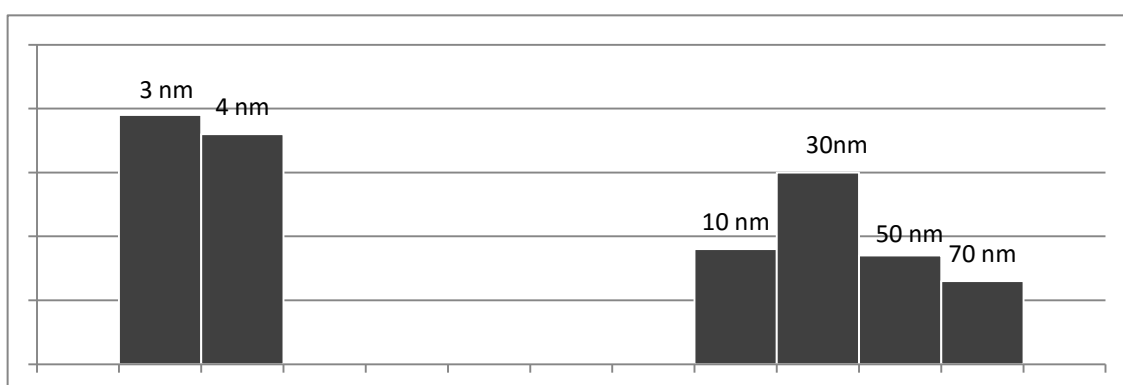
Obr. 12: Velikostní distribuce částic stabilizovaných pomocí PAA 8000, připravených bez přídavku peroxidu vodíku, připravené za chlazení



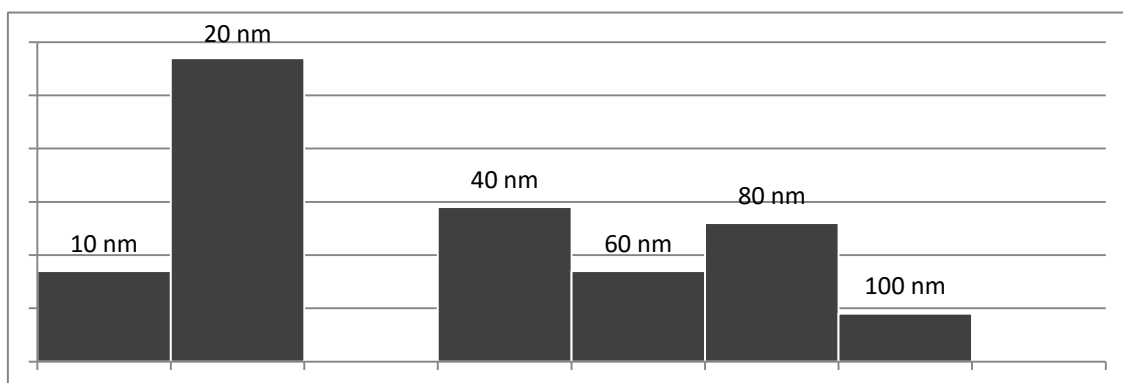
Obr. 13: Velikostní distribuce částic stabilizovaných pomocí PAA 8000, připravených s přídavkem 1 ml peroxidu vodíku připravené za chlazení



Obr. 14: Velikostní distribuce částic stabilizovaných pomocí PAA 8000, připravených s přidavkem 1,5 ml peroxidu vodíku připravené za chlazení



Obr. 15: Velikostní distribuce částic stabilizovaných pomocí PAA 8000, připravených s přidavkem 2 ml peroxidu vodíku připravené za chlazení



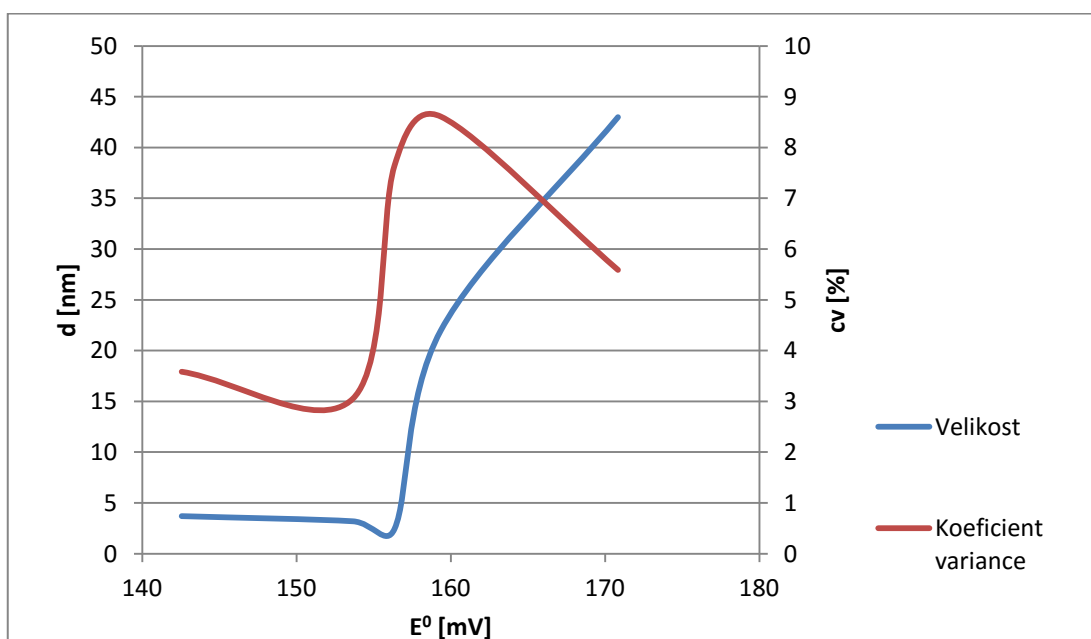
Obr. 16: Velikostní distribuce částic stabilizovaných pomocí PAA 8000, připravených s přidavkem 3 ml peroxidu vodíku připravené za chlazení

Z distribucí získaných pro systém stabilizovaný PAA 8000 za chlazení je patrné, že při použití nízkých koncentracích peroxidu vodíku lze připravit malé částice v rozmezí od 2 do 6 nm. Při přidavku 2 ml peroxidu získáváme bimodální distribuci, v níž se vyskytují pouze malé částice o velikosti od 3 do 4 nm a velké částice v řádech desítek nanometrů. Při přidavku 3 ml peroxidu byly následně získány převážně větší částice nad 10 nm bez zastoupení menších částic.

Tabulka VI: Polydisperzita v nestabilizované a stabilizované disperzi

| Přídavek H ₂ O ₂ | Bez stabilizátoru | | | | PAS 8000 za chlazení | | | | |
|--|-------------------|--------|-------|-------|----------------------|-------|--------|-------|-------|
| | 1 ml | 1,5 ml | 2 ml | 3 ml | 0 ml | 1 ml | 1,5 ml | 2 ml | 3 ml |
| Průměrná velikost [nm] | 7 | 5 | 57 | 27 | 4 | 3 | 2 | 22 | 43 |
| Koeficient variance [%] | 11,48 | 4,29 | 5,12 | 7,07 | 3,58 | 3,05 | 7,64 | 8,61 | 5,59 |
| Polydisperzita | 0,013 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | 0,001 | 0,001 | 0,006 | 0,007 | 0,003 |
| Disperzita | POLY | MONO | POLY | POLY | MONO | MONO | POLY | POLY | POLY |

Z dat uvedených v Tab. VI, a z jednotlivých distribucí částic je patrné, že se zvyšující se koncentrací cínicích solí v systému, tedy s nárůstem přídavku peroxidu vodíku jsou připravovány větší částice a systém se stává polydisperznějším. V případě stabilizované disperze je pro přídavek 2 ml peroxidu vodíku patrný přechod, kdy získáváme bimodální distribuci částic, kdy vzorek obsahuje velké množství velmi malých částic a zároveň mnoho velkých částic. Po přídavku 3 ml peroxidu vodíku jsou v systému přítomny převážně větší nanočástice. Provedené experimenty tedy jednoznačně prokázaly vliv redoxního potenciálu na velikost a polydisperzitu nanočástic stříbra připravovaných redukcí z diamminstříbrného kationtu (Obr. 17).



Obr. 67: Závislost velikosti částic a koeficientu variance na redoxním potenciálu systému

4.10 Ověření kompletní redukce iontového stříbra v použitém systému

Disperze nanočástic stříbra připravená s největším přídatkem peroxidu vodíku k cínaté soli se výrazně lišila od předchozích, a proto bylo v jednotlivých systémech změřeno zastoupení iontového stříbra. Dvě kádinky byly propojeny solným můstkem obsahujícím nasycený roztok dusičnanu draselného. V jedné z kádinek byl 0,005 mol/dm³ roztok dusičnanu stříbrného a v druhé připravená disperze. Do každé z kádinek byla vložena elektroda a naměřené napětí bylo zaznamenáváno v minutovém intervalu. Z naměřených hodnot napětí takto sestrojeného koncentračního článku byly spočteny koncentrace iontového stříbra v disperzi nanočástic stříbra po redukci. Vzhledem k tomu, že výsledné koncentrace iontového stříbra byly menšího řádu než 10⁻⁶, lze konstatovat, že přítomné iontové stříbro je prakticky zcela redukováno.

$$E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (13)$$

Tabulka VII: Koncentrace iontového stříbra v disperzích nanočástic stříbra připravených v systémech lišících se přídatkem peroxidu vodíku, tedy zastoupením Sn²⁺/Sn⁴⁺ soli

| Přídavek peroxidu [ml] | 0 ml H ₂ O ₂ | 1 ml H ₂ O ₂ | 1,5 ml H ₂ O ₂ | 2 ml H ₂ O ₂ | 3 ml H ₂ O ₂ |
|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| E [mV] | 426 | 394 | 376 | 372 | 358 |
| | 434 | 384 | 372 | 369 | 355 |
| | 436 | 382 | 372 | 370 | 354 |
| | 436 | 380 | 372 | 371 | 354 |
| | 437 | 379 | | 371 | 354 |
| | 437 | 379 | | 371 | |
| | 438 | 378 | | | |
| | 438 | 378 | | | |
| | 439 | 378 | | | |
| | 439 | | | | |
| 440 | | | | | |
| E [mV] | 440 | 378 | 372 | 371 | 354 |
| c [mol/dm ³] | 1,362E-10 | 1,585E-09 | 2,010E-09 | 2,092E-09 | 4,100E-09 |

4.11 Studium biologické aktivity připravených nanočástic stříbra

Jelikož se v námi připravené disperzi, připravené za chlazení a stabilizované PAA 8000, téměř nevyskytuje iontové stříbro, byl pro jednotlivé disperze proveden test na určení biologické aktivity. Z dostupných hodnot ředění disperzí, uvedených v Tab. VIII, získaných od Mgr. Renaty Večeřové, byla následně vypočítána minimální inhibiční koncentrace (MIC), která je uvedená v Tab. IX. MIC určuje nejnižší koncentraci, při které bylo nanočásticové stříbro ještě biologicky aktivní. Z níže uvedených hodnot není patrná žádná závislost z hlediska různého způsobu přípravy nanočástic stříbra. Je však zajímavé, že systém, kde byl dusičnan stříbrný nahrazen dusičnanem draselným, je také biologicky aktivní, což je nejspíše způsobeno přítomností cínu, který v tomto případě také vykazuje biologickou aktivitu. Cín také nejspíše ovlivňuje biologickou aktivitu připravených disperzí, u kterých během 24 hodinové inkubace nanočástice stříbra sedimentují a v roztoku je pak převážně přítomna cíničitá sůl, která pak má zásadní vliv na výsledné hodnoty pro určení biologické aktivity.

Tabulka VIII: Ředění disperzí stříbra pro určení biologické aktivity

| | Ředění | | | | | | |
|--|------------------|-------------------|--|--|--|--|--|
| | Maltosový koloid | AgNO ₃ | PAA + 0 ml H ₂ O ₂ | PAA + 1 ml H ₂ O ₂ | PAA + 1,5 ml H ₂ O ₂ | PAA + 2 ml H ₂ O ₂ | PAA + 3 ml H ₂ O ₂ |
| | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| <i>Enterococcus faecalis</i> CCM 4224 | 4 | ≥128 | 2 | 2 | 8 | 2 | 4 |
| <i>Staphylococcus aureus</i> CCM 3953 | 32 | ≥128 | 16 | 2 | 16 | 16 | 16 |
| <i>Escherichia coli</i> CCM 3954 | 64 | ≥128 | 16 | 32 | 8 | 16 | 32 |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> CCM 3955 | ≥128 | ≥128 | 32 | 64 | 64 | 32 | 64 |

Tabulka IX: Minimální inhibiční koncentrace stříbrných disperzí testovaných na biologickou aktivitu

| | MIC [mg/l] | | | | | | |
|--|------------------|-------------------|--|--|--|--|--|
| | Maltosový koloid | AgNO ₃ | PAA + 0 ml H ₂ O ₂ | PAA + 1 ml H ₂ O ₂ | PAA + 1,5 ml H ₂ O ₂ | PAA + 2 ml H ₂ O ₂ | PAA + 3 ml H ₂ O ₂ |
| | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| <i>Enterococcus faecalis</i> CCM 4224 | 27 | 4,21 | 53,93 | 53,93 | 13,48 | 53,93 | 26,97 |
| <i>Staphylococcus aureus</i> CCM 3953 | 3,38 | 4,21 | 6,74 | 53,93 | 6,74 | 6,74 | 6,74 |
| <i>Escherichia coli</i> CCM 3954 | 1,69 | 4,21 | 6,74 | 3,37 | 13,48 | 6,74 | 3,37 |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> CCM 3955 | 0,84 | 4,21 | 3,37 | 1,69 | 1,69 | 3,37 | 1,69 |

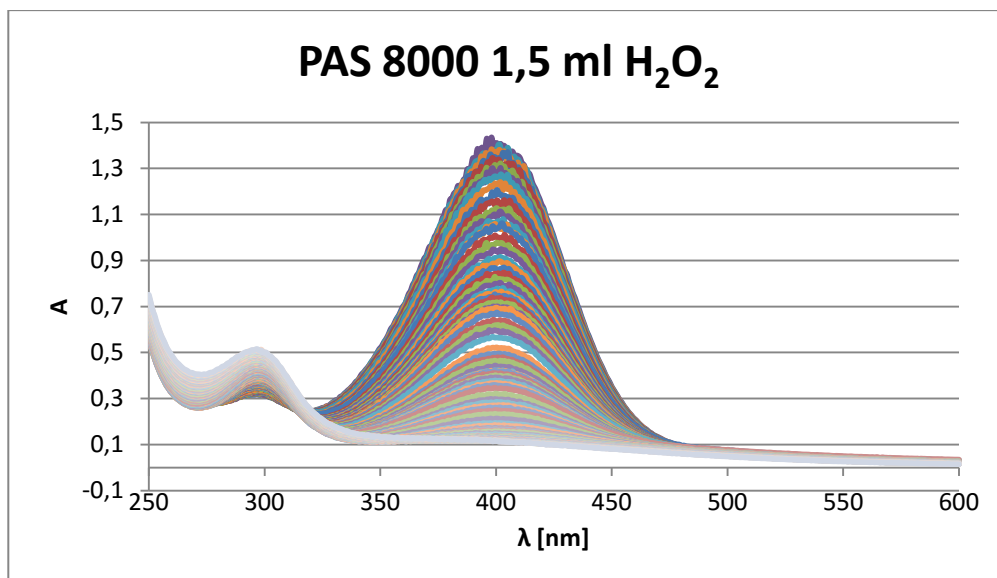
$$MIC = \frac{c_{Ag} \text{ v systému s PAS 8000}}{\text{ředění}}$$

$$MIC = \frac{0,10787}{2} \cdot 1000$$

$$MIC = 53,93 \text{ mg/l}$$

4.12 Studium katalytické aktivity připravených nanočástic stříbra

Poslední pokus, který byl proveden, se zabýval měřením katalytické aktivity připravených nanočástic stříbra. Do skleněné kyvety byly postupně přidány 2 ml nitrofenolu o koncentraci $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ upravené na pH=10, dále bylo přidáno 50 μl disperze připravených nanočástic a 450 μl vody. Těsně před tím, než bylo zapnuto měření, bylo přidáno 500 μl 0,06 mol/dm^3 borohydridu. Stejně jako v předchozím případě byla také přeměřena redukce nitrofenolu bez přítomnosti katalyzátoru. V tomto případě byla místo připravených nanočástic přidána destilovaná voda. Naměřené hodnoty maxim absorpance pro jednotlivé časy byly přepočítány na koncentrace a následně byla pro jednotlivé disperze sestrojena kinetická křivka, což je závislost koncentrace na čase. Grafem (viz Obr. 19) byla proložena exponenciální závislost dle kinetiky prvního řádu a byla vypočítána rovnice regrese a spolehlivost. Na Obr. 18 je uvedena časová závislost absorpance na vlnové délce pro disperzi připravenou s přídatkem 1,5 ml peroxidu vodíku.



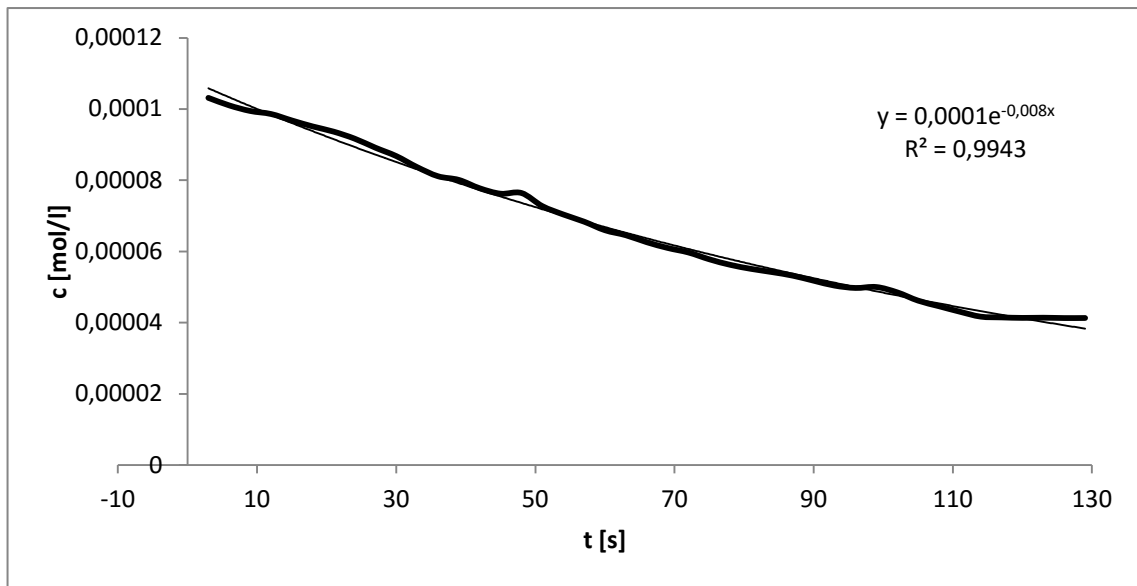
Obr. 18: Časová závislost absorbance na vlnové délce pro přidavek 1 ml peroxidu vodíku

Z rovnice regrese byly získány podle rovnice (14) pro kinetiku prvního řádu rychlostní konstanty, které jsou úměrné rychlosti reakce a určují tedy katalytickou aktivitu použitých nanočástic. Z hodnot uvedených v Tab. X plyne, že se zvyšujícím se přidavkem peroxidu vodíku se snižuje katalytická aktivita připravené disperze. Nejlepším katalyzátorem je tedy disperze obsahující převážně cínatou sůl připravená bez přidavku peroxidu vodíku. Takto připravená disperze obsahuje nejmenší částice, které mají největší plochu povrchu a mají tedy předpoklad stát se nejlepším katalyzátorem.

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt \quad (14)$$

Tabulka X: Rychlostní konstanty pro disperze

| | Přídavek H ₂ O ₂ [ml] | Rychlostní konstanta k [s ⁻¹] |
|---|---|---|
| Disperze stříbra stabilizovaná PAA 8000 (připravená za chlazení) | 0 ml | 0,012 |
| | 1 ml | 0,012 |
| | 2 ml | 0,008 |
| | 2 ml | 0,005 |
| | 3 ml | 0,007 |
| nitrofenol | x | 0,005 |



Obr. 19: Kinetická křivka pro disperzi nanočástic stříbra stabilizovanou PAA 8000 a přídavek 1,5 ml H₂O₂

5. Závěr

V rámci bakalářské práce byla studována příprava nanočástic stříbra modifikovanou Tollensovou metodou využívající redukce diamin-stříbrného komplexu cínatou solí. Použitý redukční systém umožňoval snadnou modifikaci redox potenciálu změnou poměru koncentrace cínatých a cíničitých iontů a tím umožnil studium vlivu redoxního potenciálu systému na velikost připravených částic. Ještě před přidáním redukčního činidla do reakčního systému s ionty stříbra byl pomocí přídavku peroxidu vodíku k cínaté soli měněn poměr koncentrací cínatých a cíničitých iontů. Po přídavku peroxidu vodíku docházelo k oxidaci cínatých iontů na cíničité.

Pro úspěšné provedení studované reakce byly nejprve experimentálně ověřeny optimální koncentrace hlavních reakčních složek (cínatá sůl, dusičnan stříbrný, čpavek). Dále byl studován vliv přídavku peroxidu vodíku na výsledný redox potenciál redukčního systému $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ a vliv dalších faktorů jako pH reakčního systému, přídavek stabilizátorů či teploty na velikost a polydisperzitu připravených nanočástic stříbra.

Vzhledem k nízké agregátní stabilitě připravených nanočástic stříbra byl jako optimální stabilizátor vybrán polymer PAA 8000. Za použití tohoto stabilizátoru a snížené teploty reakční směsi byla získána jednoznačná závislost velikosti připravených nanočástic stříbra na redox potenciálu redukujícího systému. Ta se také do jisté míry projevila i v nestabilizovaném systému při laboratorní teplotě. V nestabilizovaném systému byly při nízkém přídavku peroxidu vodíku, použitým pro částečnou oxidaci cínaté soli na cíničitou, připraveny převážně velmi malé částice v rozmezí od 2 do 7 nm, zatímco při přídavku dvou a více mililitrů peroxidu vodíku se v systému začaly vyskytovat i větší částice. Při přídavku 2 ml byl systém polydisperzní a obsahoval částice v řádech desítek nanometrů, a to od 20 do 90 nm. Při přídavku 3 ml peroxidu vodíku se v systému vyskytovaly jak velmi malé částice o velikostech do 6 nm, tak i částice v desítkách nanometrů. Z distribuce velikosti částic získaných pro systém stabilizovaný PAA 8000 za chlazení bylo patrné, že při použití nízkých koncentrací peroxidu vodíku byly připraveny malé částice v rozmezí od 2 do 6 nm. Při přídavku 2 ml peroxidu byla získána bimodální distribuce, v níž se vyskytovaly pouze malé částice o velikostech od 3 do 4 nm a velké částice v řádech desítek nanometrů. Při přídavku 3 ml peroxidu byly následně získány převážně větší částice o rozměrech desítek nm.

Na závěr byla otestována antibakteriální aktivita připravených nanočástic stříbra. Provedené testy ukázaly, že v použitém systému vykazují antibakteriální aktivitu spíše sloučeniny cínu, které jsou v daném systému oproti stříbru v nadbytku. Rovněž byla otestována katalytická aktivita připravených nanočástic stříbra v modelové reakci redukce nitrofenolu na aminofenol tetrahydridoboritanem. Provedené experimenty prokázaly závislost katalytické aktivity nanočástic stříbra na jejich velikosti. Nanočástice o velikostech jednotek nm vykazovaly přibližně 2x vyšší katalytickou aktivitu než nanočástice o rozměrech desítek nm.

6. Summary

In this bachelor thesis was studied synthesis of silver nanoparticles, which were prepared by modified Tollens method using reduction of diamine-silver complex by tin compounds. This reduction system allows easy modification of redox potential by changing ratio of Tin (II) and Tin (IV) ions in the system. In addition it is possible to study influence of redox potential on size of silver nanoparticles. Hydrogen peroxide was added before addition of reducing agent to the reaction with silver ions and it changed ratio Tin (II) and Tin (IV) ions by oxidation Tin (II) to Tin (IV).

Optimal concentrations of Tin (II) compound, silver nitrate and ammonia were studied at the beginning. Then we studied the influence of addition hydrogen peroxide on redox potential of the $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ system and the influence of pH, temperature and addition of stabilizing agent on size and polydispersity of prepared system.

Polyacrylic acid of molecular weight 8000 (PAA 8000) was chosen as a best stabilizer of silver nanoparticles. There was found dependence between redox potential of the system and size of silver nanoparticles in system prepared on lower temperature during the reaction. This dependence has also shown in a small range in unstabilized system at room temperature. With little addition of hydrogen peroxide to unstabilized system there were prepared small particles of size ranging from 2 to 7 nm. Whereas with addition of two or more milliliters were prepared bigger particles. After addition of two milliliters of hydrogen peroxide, system had bigger polydispersity and it contained particles ranging from 20 to 90 nanometers in diameter. With addition of three milliliters of hydrogen peroxide, we were able to prepare small particles with diameter 6 nm and also particles of tens of nanometers. Size distribution of particles prepared with cooled system contained PAS 8000 shows presence of small particles with size from 2 to 6 nm. Addition of two milliliters of hydrogen peroxide gave us bimodal distribution, which contained small particles which had 3 or 4 nm and group of bigger particles with diameter in tens of nanometers.

In the end the biological and catalytic activity were tested. Tin compounds probably showed bigger antibacterial activity than silver, which was caused by abundance of tin in the system. Catalytic activity was tested in reaction where was nitrophenol reduced on aminophenol by tetrahydridoborate. These experiments proved dependence of catalytic activity of silver nanoparticles on their size. Particles of units of nanometers showed two times bigger activity than nanoparticles of tens of nanometer in diameter.

7. Použité zdroje

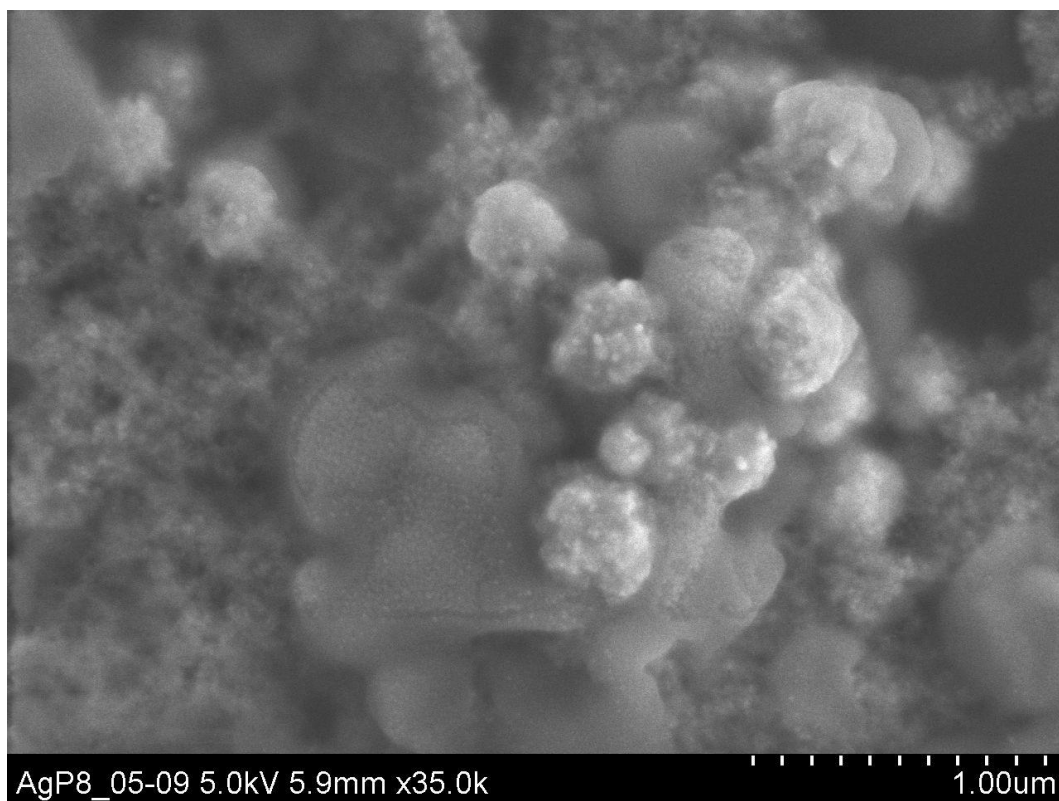
1. SHAW, Duncan J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. 4th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, c1992, vi, 306 p. ISBN 0750611820.
2. BIRDI, K. *Handbook of surface and colloid chemistry*. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, c2003, 765 p. ISBN 0849310792-.
3. KVÍTEK L., Panáček A.: *Základy koloidní chemie*, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Olomouc 2007.
4. SUN, S. *Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, c2004, xxiv, 549 s., [8] s. obr. příl. ISBN 0471281387.
5. HOLMBERG, Krister, D SHAH a M SCHWUGER. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. New York: Wiley, c2002, 2 v. ISBN 0471490830-.
6. MYERS, Drew. *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, c1999, xx, 501 p. ISBN 0471330604
7. BARTOVSKÁ L., Šišková M.; *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, 6th ed.; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha (2010); ISBN 978-80-7080-745-3
8. HUANG M., ed. Yuncong Li. *Handbook of soil sciences*. 2nd ed. Boca Raton, Fla: CRC, 2012. ISBN 9781439803035.
9. KLABUNDE K., *Nanoscale materials in chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 2001. ISBN 0471220620.
10. NOVÁK J.; Bartovská L.; I. Cibulka; et al.: *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz*, VŠCHT, Praha 2009.
11. KOMMERS K.: *Základy koloidní chemie*, Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická, PARDUBICE 1996
12. GHOSH, P. *Colloidal and Interface Science*. New Delhi : PHI Learning Private Limited, 2009. str. 505. ISBN 978-81-203-3857-9.
13. MAHATO R.I., Narang A.S.; *Pharmaceutical dosage forms and drug delivery*, 2nd ed.; Boca Raton, FL: CRC Press (2012); CRC Press pharmacy education series; ISBN 978-143-9849-187
14. ŘEZANKA, P.; Záruba, K. et Král. V. (2007): *Chemické listy* 101, 881–885.
15. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2010, 3(3), 135-140 [cit. 2016-02-03]. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.04.008. ISSN 18785352.
16. TSUJI, T., et al. *Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size*. *Applied Surface Science*. 2002, 202, s. 80 - 85.
17. PRUCEK, R; et al., *Silver colloids – methods of preparations and utilization*: Př.F. UP 2004, *Chemica* 43, ISBN 80-244-0888-0, ISSN 0232-0061, s. 59- 67
18. GOIA, Dan V. a Egon Matijevič. *Preparation of monodispersed metal particles*. *New Journal of Chemistry* [online]. 22(11), 1203-1215 [cit. 2016-02-04]. DOI: 10.1039/a709236i. ISSN 11440546.

19. SHARMA, Virender K., Ria A. YNGARD a Yekaterina LIN. *Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities*. Advances in Colloid and Interface Science [online]. 2009, **145**(1-2), 83-96
20. MARTINEZ-GUTIERREZ, Fidel, Peggy L. Olive, Adriana Banuelos, *Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine [online]. 2010, **6**(5), 681-688 [cit. 2016-02-08]. DOI: 10.1016/j.nano.2010.02.001. ISSN 15499634.
21. MARAMBIO-JONES, C., Hoek, E. M. V. *A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environ-ment. (Report)*. Journal of Nanoparticle Research: An Interdisciplinary Forum for Na-noscale Science and Technology, June, 2010, vol. 12, no. 5, ISSN: 1388-0764.
22. LEYARD, C., Mitra, S., Yang, T., (2013). *Effect of chloride on the dissolution rate of silver nanoparticles and toxicity to E. coli*. Environmental science & technology, 47(11), 5738-5745.
23. CHEN, X. a H.J. Schluesener. *Nanosilver: A nanoproduct in medical application*. Toxicology Letters [online]. 2008, **176**(1), 1-12 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1016/j.toxlet.2007.10.004. ISSN 03784274.
24. AROCA, Ricardo. *Surface enhanced vibrational spectroscopy*. Hoboken, NJ: Wiley, 2006, xxv, 233 p. ISBN 0471607312-.
25. VAVŘINOVÁ, D.; Matějka, P. Chemické listy 107, 245-249, Praha 2013.
26. KVÍTEK L., Pucek R., Panáček A., Novotný R., Hrbáč j. a Zbořil R.. *The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis*. Journal of Materials Chemistry [online]. 2005, 15(10), 1099- [cit. 2016-02-08]. DOI: 10.1039/b417007e. ISSN 0959-9428.
27. SHIRAISHI, Y. *Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [online]. **141**(1-3), 187-192 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00262-3. ISSN 13811169.
28. TIEDE, Karen, Martin Hasselov *Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles*. Journal of Chromatography A [online]. 2009, 1216(3), 503-509 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.09.008. ISSN 00219673.
29. PACIONI, Natalia L., Claudio D. Borsareli *Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles* [online]. s. 13 [cit. 2016-02-03]. DOI: 10.1007/978-3-319-11262-6_2.
30. TANTRA, Ratna, Alex Cackett, Roger PECK, Dipak Gohil a Jacqueline Snowden. *Measurement of Redox Potential in Nanoecotoxicological Investigations*. Journal of Toxicology [online]. 2012, **2012**, 1-7 [cit. 2016-02-11]. DOI: 10.1155/2012/270651. ISSN 1687-8191.
31. BRDIČKA, Rudolf, Alexandr Schutz a Mirko Kalousek. *Úvod do fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1963, 314 s.

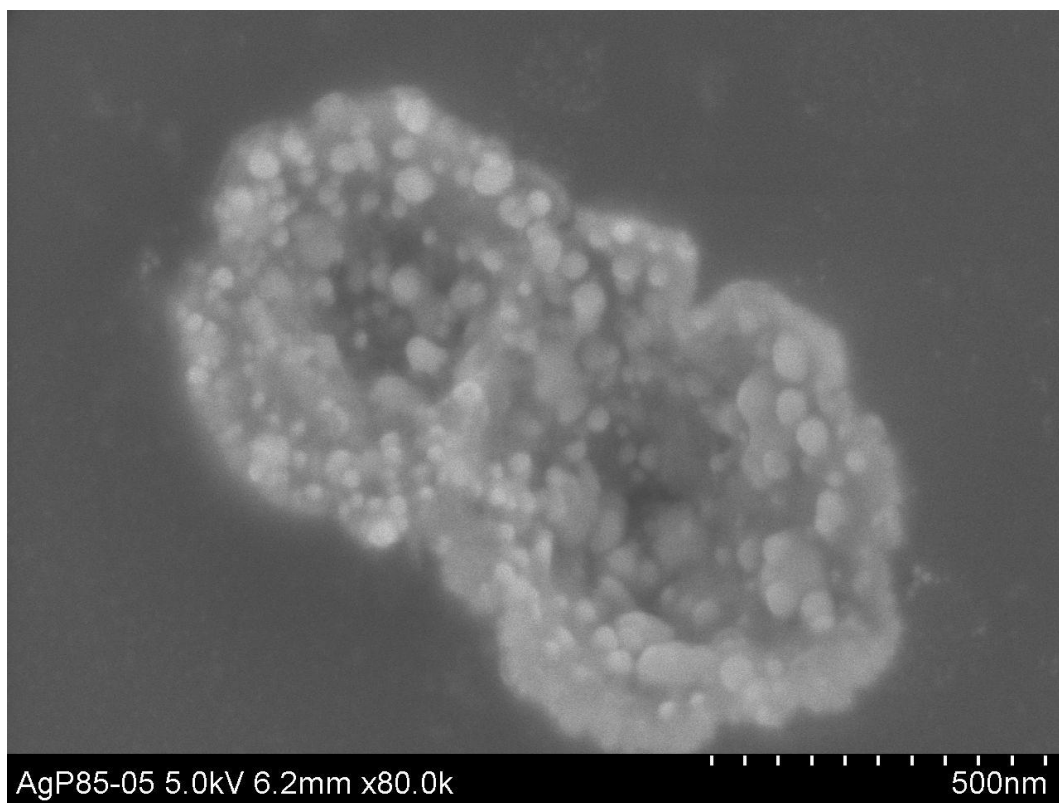
32. ATKINS, P a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, xxvi, 915 s. ISBN 978-80-7080-830-6.
33. AGNIHOTRI, Shekhar, Soumyo Mukherji a Suparna Mukherji. *Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy*. RSC Adv [online]. 2014, 4(8), 3974-3983 [cit. 2016-02-24]. DOI: 10.1039/C3RA44507K. ISSN 2046-2069.
34. POPA, Monica, et al. *Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 303.3: 184-190.
35. KVITEK, L., A. Panacek, J. Soukupova, M. Kolar, R. Vecerkova, R. Prucek, M. Holeckova a R. Zboril. *Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs)*. *Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2008, 112(15), 5825-5834 [cit. 2016-02-08]. DOI: 10.1021/jp711616v. ISSN 1932-7447.
36. HU, Yongxing, Jianping Ge, Donna Lim, Tierui Zhang a Yadong Yin. *Size-controlled synthesis of highly water-soluble silver nanocrystals*. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2008, 181(7), 1524-1529 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.02.028. ISSN 00224596.
37. KELLY, K. Lance, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao a George C. Schatz. *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2003, 107(3), 668-677 [cit. 2016-02-02]. DOI: 10.1021/jp026731y. ISSN 1520-6106.
38. SLISTAN-GRIJALVA, A., R. Herrea-Urbina *Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* [online]. 2005, 27(1-2), 104-112 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1016/j.physe.2004.10.014. ISSN 13869477.
39. TRAN, Quang Huy, et al. *Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 4.3: 033001.
40. YIN, Yadong, Zhi-Yuan LI, Ziyi Zhong, Byron Gates, Younan Xia a Sagar Venkateswaran. *Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process* Electronic supplementary information (ESI) available: photographs of silver mirror, and of stable dispersions of silver nanoparticles from mixing diluted silvering solutions under sonication at various times. See [http](http://). *Journal of Materials Chemistry* [online]. 12(3), 522-527 [cit. 2016-02-08]. DOI: 10.1039/b107469e. ISSN 09599428.

41. KVÍTEK L., Pucek R., Panáček A., Novotný R., Hrbáč j. a Zbořil R.. *The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis*. Journal of Materials Chemistry [online]. 2005, 15(10), 1099- [cit. 2016-02-08]. DOI: 10.1039/b417007e. ISSN 0959-9428.
42. PACIONI, Natalia L., Claudio D. Borsarelli, Valentina Rey a Alicia V. Veglia. *Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles* [online]. s. 13 [cit. 2016-02-03]. DOI: 10.1007/978-3-319-11262-6_2.
43. PRABHU, Sukumaran; Poulose, Eldho K. *Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects*. International Nano Letters, 2012, 2.1: 1-10.
44. GAJDA, Tamás, Pál Sipos a Heinz Gamsjager. *The standard electrode potential of the Sn⁴⁺/Sn²⁺ couple revisited*. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly [online]. 2009, 140(11), 1293-1303 [cit. 2016-02-29]. DOI: 10.1007/s00706-009-0188-5. ISSN 0026-9247.
45. VAŠKELIS, A. a E. Norkus. *Autocatalytic processes of copper(II) and silver(I) reduction by cobalt(II) complexes*. Electrochimica Acta [online]. 1999, 44(21-22), 3667-3677 [cit. 2016-02-29]. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00070-5. ISSN 00134686.
46. ALQADI, M. K., O. A. ABO Noqtah, F. Y. *PH effect on the aggregation of silver nanoparticles synthesized by chemical reduction*. Materials Science-Poland [online]. 2014, 32(1), 107-111 [cit. 2016-03-07]. DOI: 10.2478/s13536-013-0166-9. ISSN 2083-1331.
47. GAMSJAGR, Heinz a Tamas Gajda. *Chemical Thermodynamics Volume 12 Thermodynamics of Tin* [online]. 1. OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, 2012 [cit. 2016-03-29]. ISBN 978-92-64-99206-1.
48. HILLEL, Daniel a Jerry L Hatfield. *Encyclopedia of soils in the environment*. 1st ed. Boston: Elsevier/Academic Press, 2004. ISBN 0123485347.
49. OLDHAM, Keith B a Jan C MYLAND. *Fundamentals of electrochemical science*. San Diego: Academic Press, 1993. ISBN 0-12-525545-4.

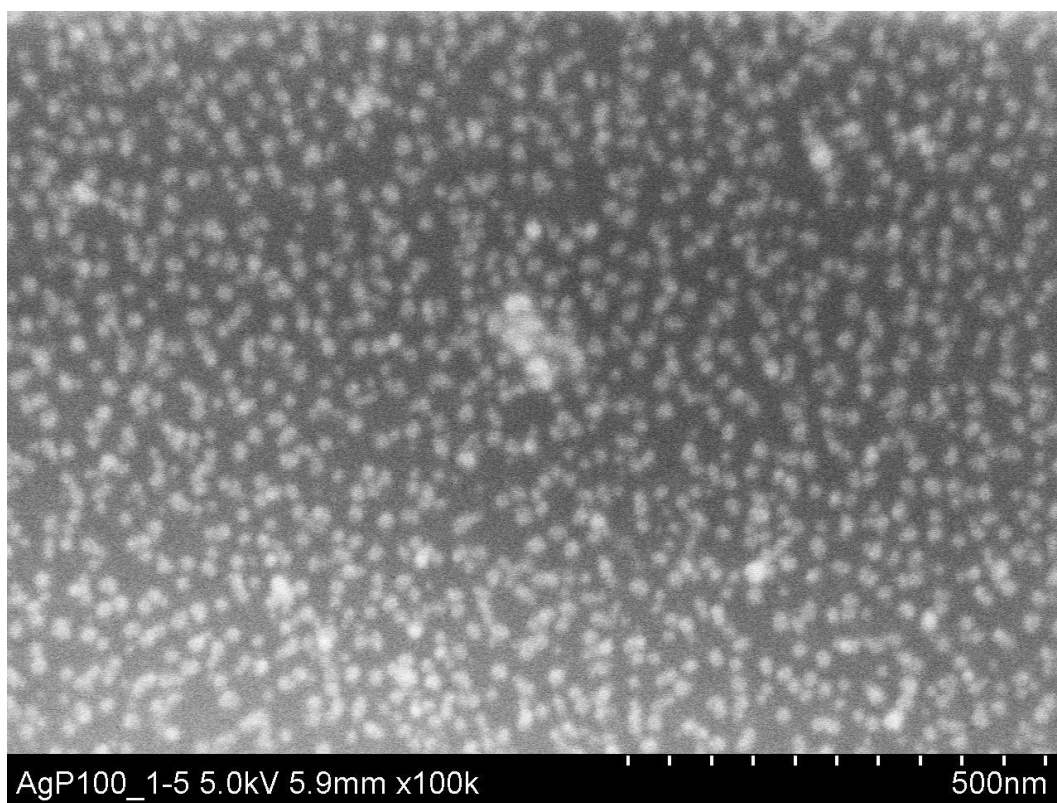
8. Přílohy



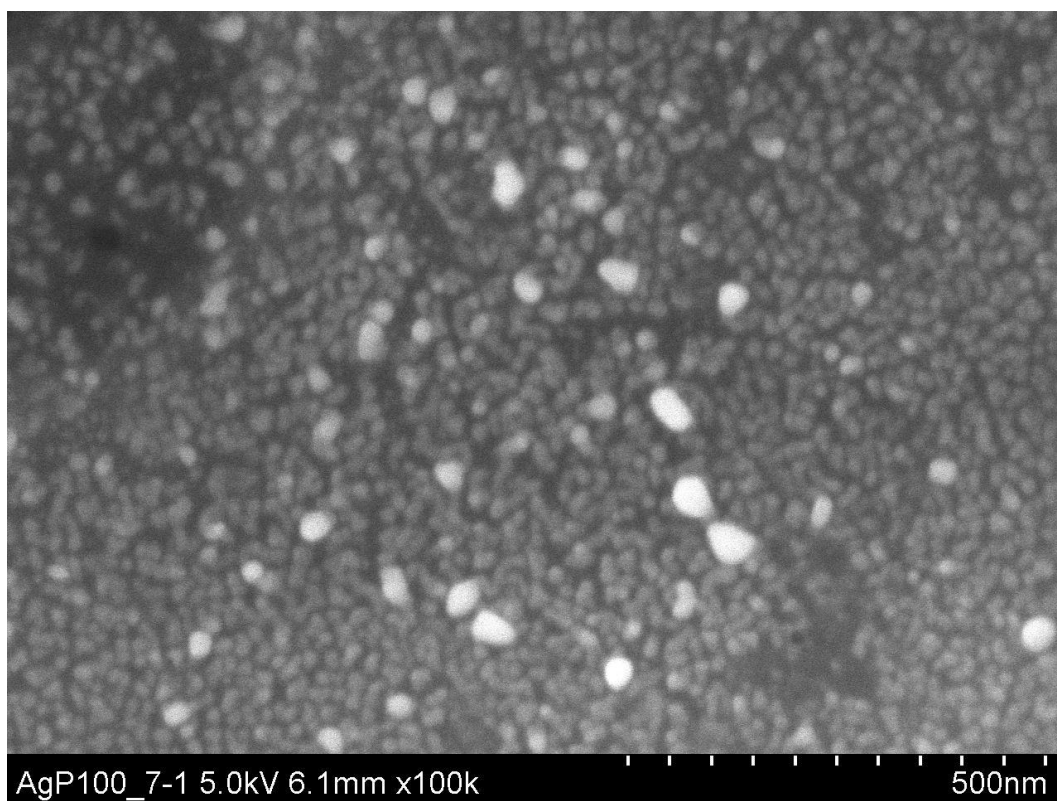
Obr. 20: Disperze nanočástic stříbra stabilizované pomocí PAA 8000 s 2% výslednou koncentrací v systému



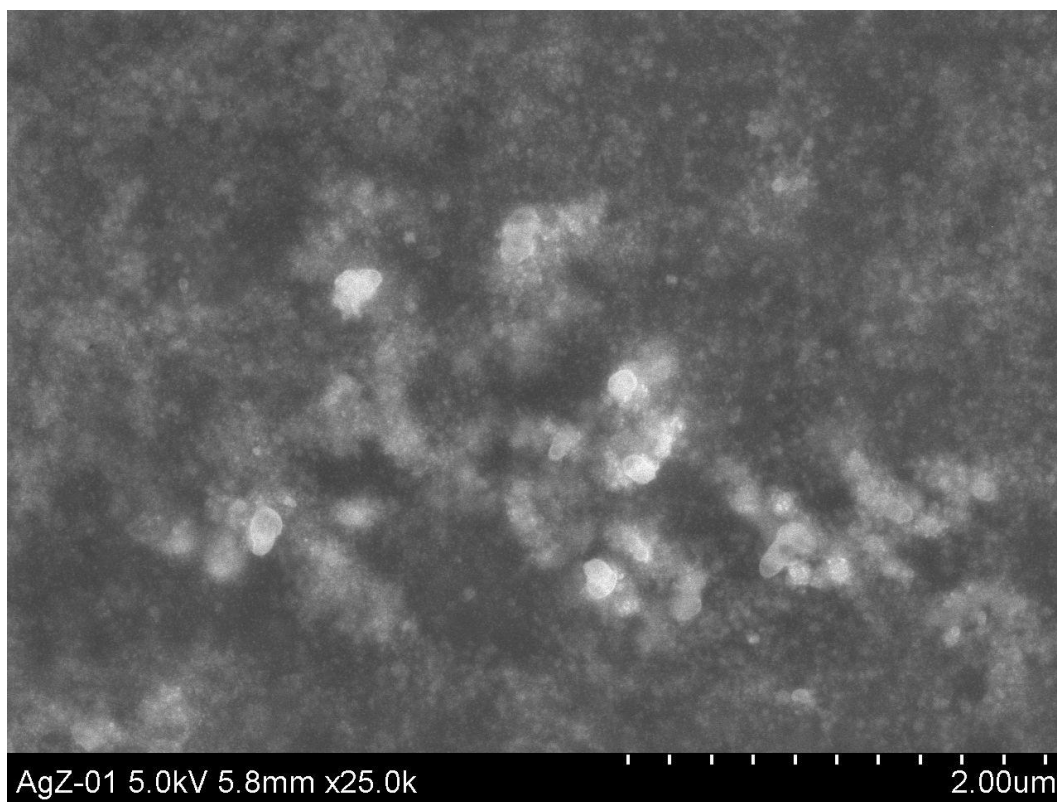
Obr. 21: Disperze nanočástic stříbra stabilizované pomocí PAA 8000 s 0,2% výslednou koncentrací v systému



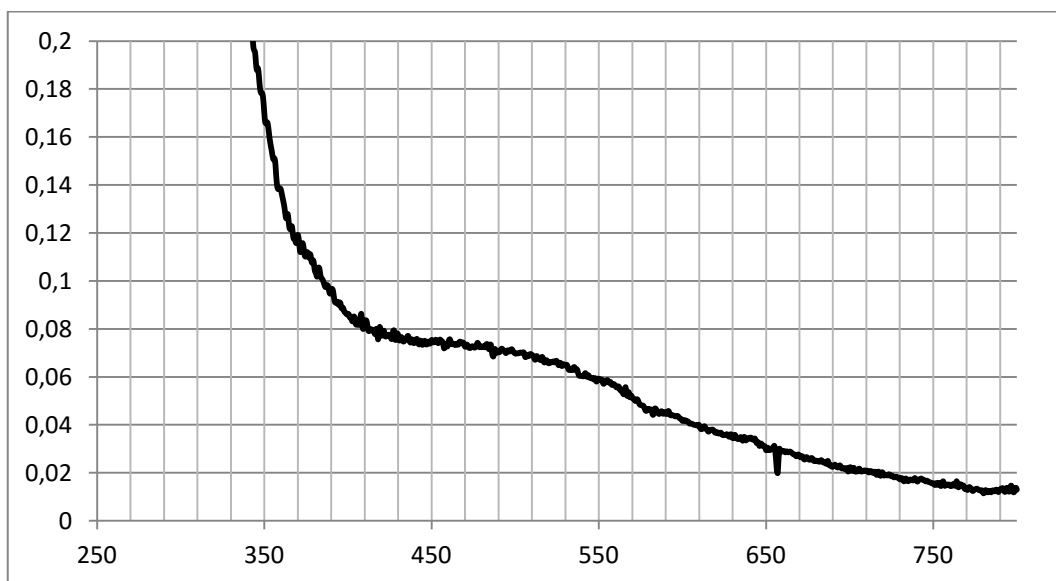
Obr. 22: Disperze nanočástic stříbra stabilizované pomocí PAA 100000 s 0,2% výslednou koncentrací v systému



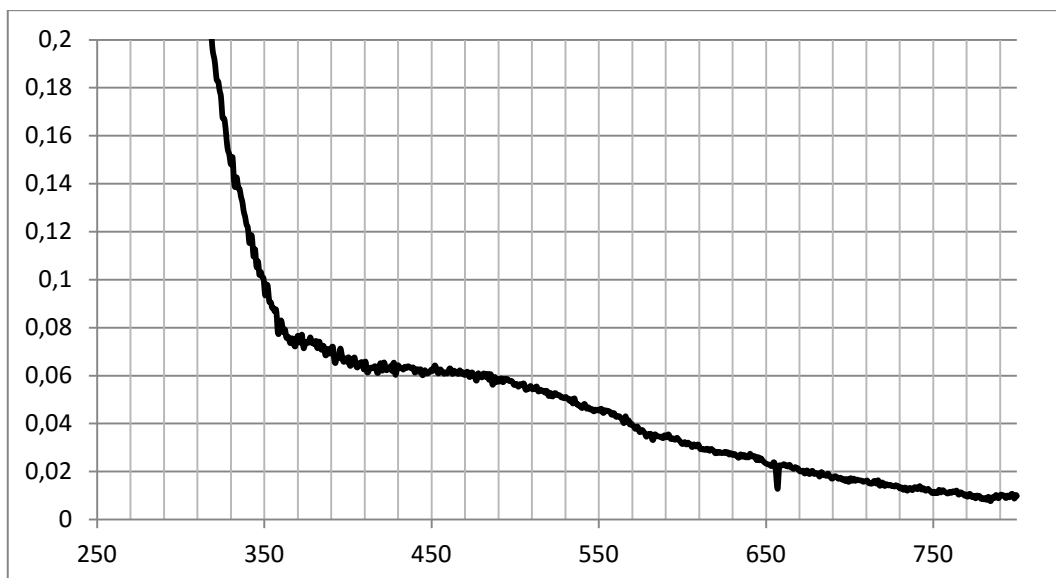
Obr. 23: Disperze nanočástic stříbra stabilizované pomocí PAA 100000 s 2% výslednou koncentrací v systému



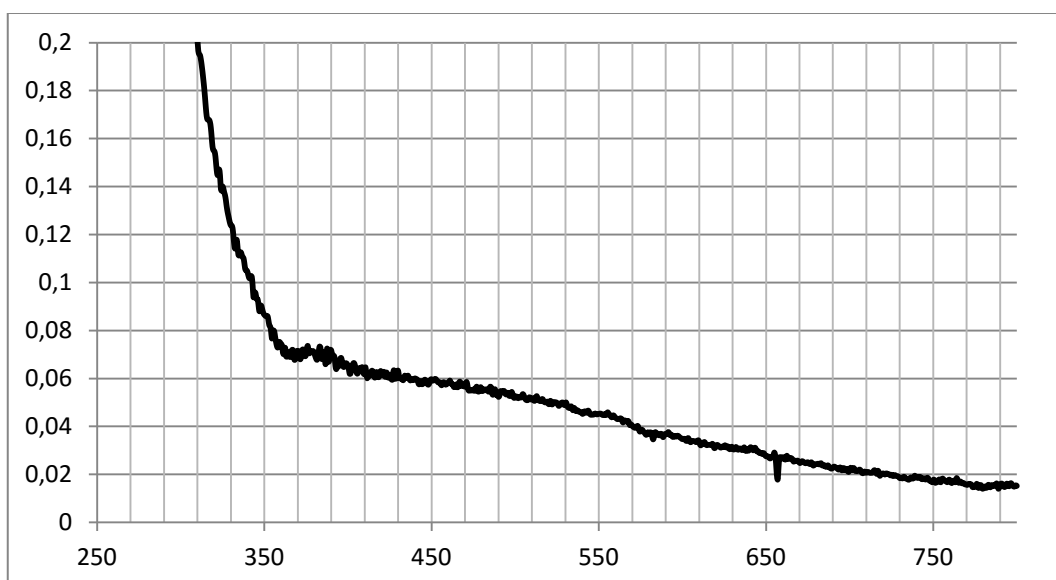
Obr. 24: Disperze nanočástic stříbra stabilizované pomocí želatiny s 0,4% výslednou koncentrací v systému



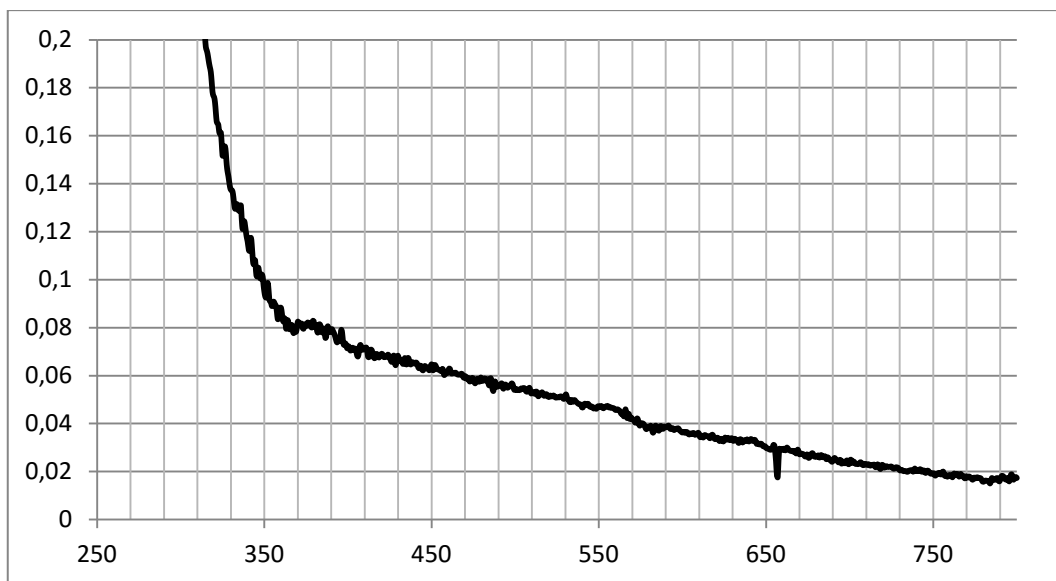
Obr. 25: Absorpční spektrum nestabilizované disperze částic s přídavkem 1 ml peroxidu vodíku



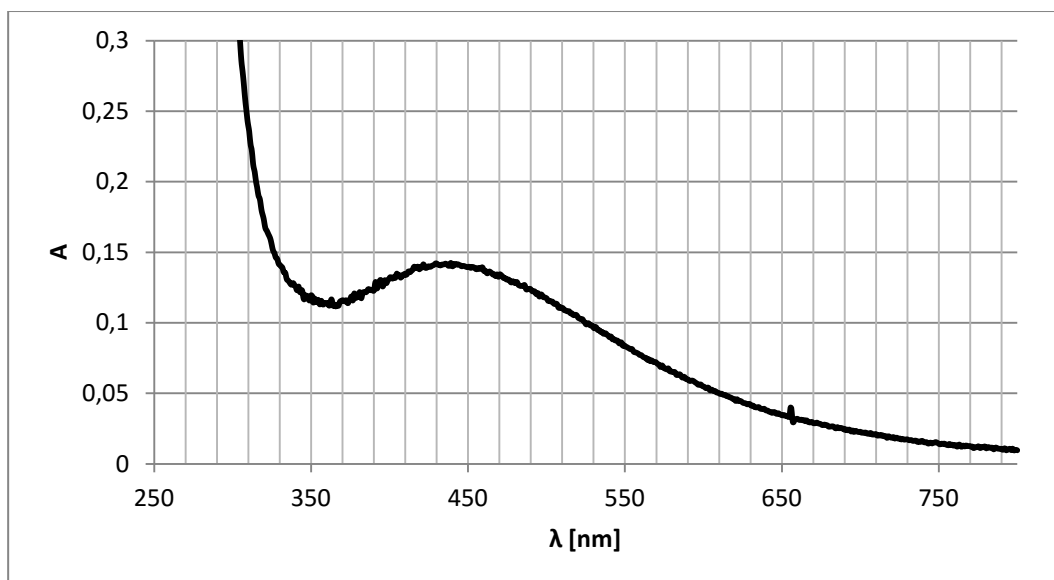
Obr. 26: Absorpční spektrum nestabilizované disperze částic s přidavkem 1,5 ml peroxidu vodíku



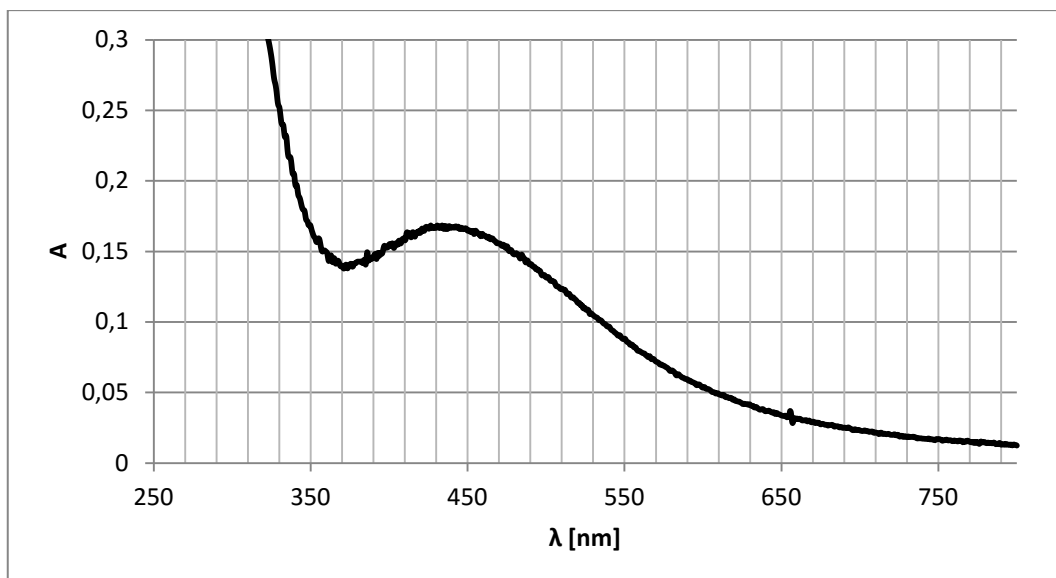
Obr. 27: Absorpční spektrum nestabilizované disperze částic s přidavkem 2 ml peroxidu vodíku



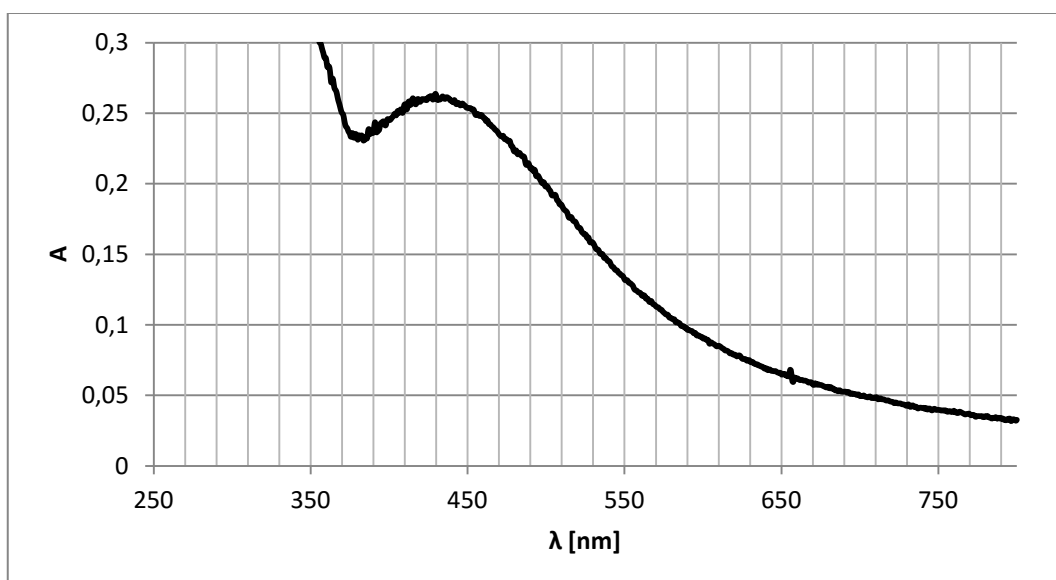
Obr. 28: Absorpční spektrum nestabilizované disperze částic s přidavkem 3 ml peroxidu vodíku



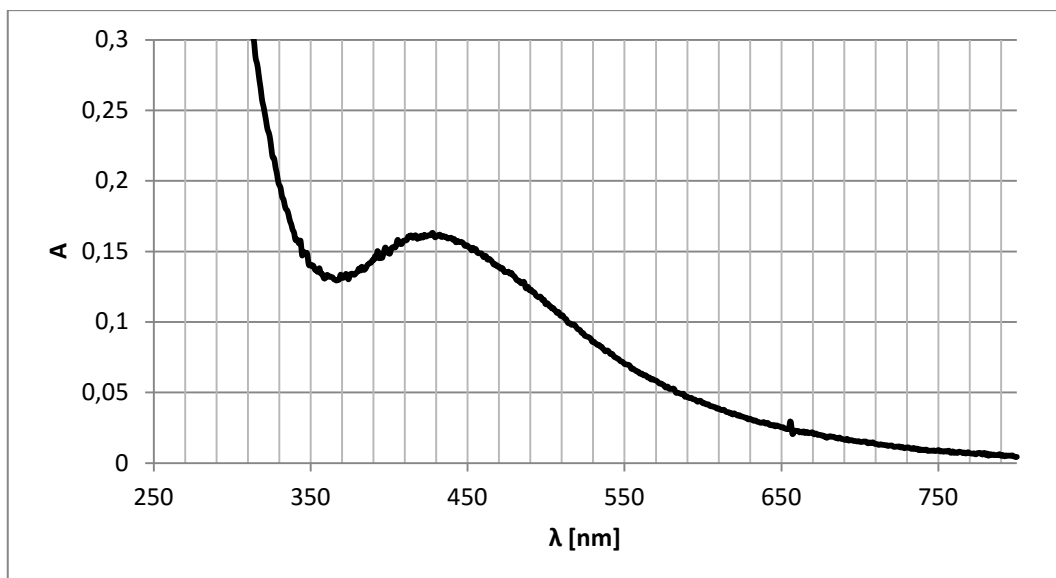
Obr. 29: Absorpční spektrum disperze stabilizované pomocí PAA 8000 bez přidavku peroxidu vodíku



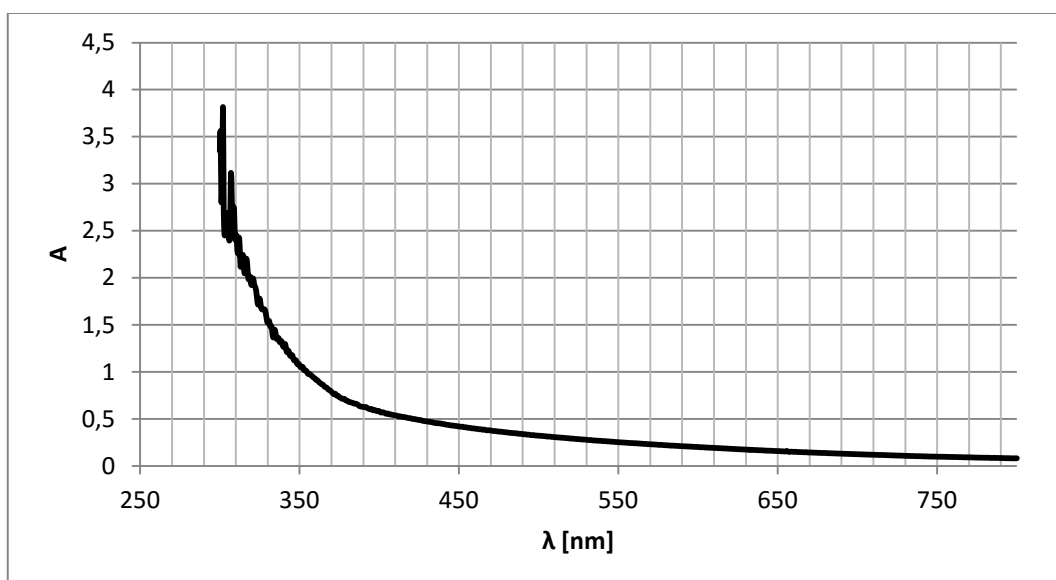
Obr. 30: Absorpční spektrum disperze stabilizované pomocí PAA 8000 s přidavkem 1 ml peroxidu vodíku



Obr. 31: Absorpční spektrum disperze stabilizované pomocí PAA 8000 s přidavkem 1,5 ml peroxidu vodíku



Obr. 32: Absorpční spektrum disperze stabilizované pomocí PAA 8000 s přidavkem 2 ml peroxidu vodíku



Obr. 33: Absorpční spektrum disperze stabilizované pomocí PAA 8000 s přidavkem 3 ml peroxidu vodíku