

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



Studium řízené přípravy nanočástic stříbra

Diplomová práce

Autor:	Bc. Lucie Hochvaldová
Školitel:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Studijní program:	N 1407 Chemie
Studijní obor:	Materiálová chemie
Forma studia:	Prezenční

Olomouc 2018

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 zpracovávání diplomové práce. Dále bych také ráda poděkovala panu doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za pořízení snímků z transmisního elektronového mikroskopu. V neposlední řadě bych ráda poděkovala mým rodičům, kteří mě podporovali během celého studia.

Bibliografická identifikace

Autor	Lucie Hochvaldová
Název práce	Studium řízené přípravy nanočástic stříbra
Typ práce	Diplomová
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce	2018

Abstrakt Cílem této diplomové práce bylo studium řízené syntézy nanočástic stříbra. Nanočástice o průměrné velikosti 3 nm, připravené v prvním kroku redukcí cínatou solí za stabilizace polyakrylátem sodným, byly v následném reakčním kroku použity jako zárodky pro řízenou syntézu částic, jež k redukcí využívá slabého redukčního činidla – kyseliny askorbové. Výsledná velikost nanočástic stříbra byla ovlivněna rychlostí přídavku reakčních komponent, množstvím zárodečných částic a přídavkem dusičnanu stříbrného, jež zde sloužil jako zdroj stříbra. Kombinací těchto faktorů tak byly cíleně připraveny nanočástice o průměrných velikostech v rozmezí od 3 do cca 40 nm. Takto připravené nanočástice byly následně testovány jako katalyzátory pro redukcí nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným. Experimenty prokázaly nárůst katalytické aktivity se zmenšující se průměrnou velikostí částic, a tedy s růstem jejich katalytického povrchu.

Klíčová slova	nanočástice stříbra, cílená příprava, katalytická aktivita
Počet stran	61
Jazyk	Český

Bibliographic identification

Author	Lucie Hochvaldová
Title	Study of tailored methods for silver nanoparticles preparation
Type of thesis	Diploma
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation 2018

Abstract The aim of this diploma thesis was to study the tailored methods for silver nanoparticles preparation. In the first step silver ions were reduced by tin (II) compounds and stabilized by polyacrylic acid which has led to the preparation of silver nanoparticles with an average diameter of 3 nm. Those small nanoparticles served as “seeds” in the second step, where ascorbic acid was used as a weak reducing agent. Final size of silver nanoparticles was found to be affected by the addition rate of reactants, the amount of seeds and the concentration of silver nitrate, which was used as a source of the silver. Various combinations of those factors lead to the preparation of silver nanoparticles with an average size ranging from 3 to 40 nm. Nanoparticles prepared in this manner were also tested as a catalyst for borohydride reduction of nitrophenol. The experiments proved the increase of the catalytic activity with the decrease of the particle size, which was caused by the increase of the catalytic surface.

Keywords	silver nanoparticles, seeded growth, catalytical activity
Number of pages	61
Language	Czech

Obsah

1. Úvod	8
2. Teoretická část	10
2.1 Koloidní soustavy.....	10
2.2 Fyzikální vlastnosti koloidních soustav	11
2.2.1 Kinetické vlastnosti	11
2.2.2 Optické vlastnosti	12
2.2.3 Elektrické vlastnosti	14
2.3 Metody přípravy koloidních částic.....	17
2.3.1 Dispergační metody.....	17
2.3.2 Kondenzační metody	17
2.4 Nukleace nové fáze	18
2.4.1 Nukleace dle LaMera	18
2.4.2 Nukleace podle Finke-Watzky	19
2.4.3 Rychlost přídavku a Ostwaldovo zrání.....	19
2.5 Nanočástice stříbra	21
2.5.1 Příprava nanočástic stříbra	22
2.5.2 Metoda “digestive ripening”	28
3. Experimentální část.....	30
3.1 Chemikálie	30
3.2 Přístrojové vybavení.....	30
3.2.1 Dynamický rozptyl světla (DLS).....	30
3.2.2 UV/VIS spektroskopie.....	30
3.2.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	30
3.2.4 Atomová absorpční spektroskopie (AAS).....	31
3.2.5 Další laboratorní vybavení	31
3.3 Příprava nanočástic stříbra	32
4. Výsledky a diskuze	37
4.1 Odstranění přebytečného cínu z primární disperze	37
4.2 Seeded Growth – řízené zvětšování nanočástic stříbra	41
4.3 Katalytická aktivita připravených systémů před a po alkalizaci	46
4.4 Katalytická aktivita nanočástic stříbra připravených dle Zieglera	50

5. Závěr	54
6. Summary	56
7. Použité zdroje	58

1. Úvod

Nanotechnologie v současné době čím dál častěji vstupují hned do řady odvětví našeho každodenního života. Éra nanotechnologií odstartovala s novými formami uhlíku (fullereny, uhlíkové nanotrubičky), pro něž jsou unikátní právě jejich nanorozměry, výrazně ovlivňující jejich fyzikální vlastnosti. Do běžného života lidí ale zatím nejvíce zasáhly nanočástice stříbra, a to zejména díky jejich antibakteriálním vlastnostem.

Nejen antibakteriální aktivita, ale i další zajímavé vlastnosti nanočástic stříbra závisí na jejich velikosti. Výzkum cílené přípravy nanočástic stříbra o definovaných rozměrech má tak své opodstatnění, a to i proto, že ne každá velikost je optimální pro dané použití. Antibakteriální aktivita či katalytická aktivita roste s klesající velikostí nanočástic, což vede k ne příliš efektivnímu využití velmi malých částic v analytických aplikacích při vývoji biosenzorů, jež naopak využívá unikátních optických vlastností nanočástic stříbra. Dalším typickým příkladem použití různě velkých nanočástic může být povrchem zesílená Ramanova spektroskopie, kde pro každou vlnovou délku použitého laseru existuje pro dosažení maximálního zesílení Ramanova signálu analytu jiná optimální velikost nanočástic.

Nejčastěji jsou nanočástice stříbra, podobně jako nanočástice jiných ušlechtilých kovů, připravovány redukcí příslušné soli, tedy homogenní nukleací z roztoku. Řízení velikosti vznikajících nanočástic v tomto jediném kroku ovšem představuje složitý problém z hlediska dosažení dostatečně širokého rozmezí velikostí připravovaných částic. Tento problém výrazně zjednodušuje dvoukrokový reakční systém, kdy nanočástice připravené v prvním kroku jsou v následujícím druhém reakčním kroku zvětšovány přidáním dalšího množství kovové soli. Nově přidané ionty jsou díky katalytickému povrchu již existujících nanočástic redukovány slabším redukčním činidlem. Základem pro dosažení širokého rozsahu velikostí připravených nanočástic je ale první krok, který musí poskytovat co nejmenší nanočástice, jejichž povrch pak v následném reakčním kroku umožňuje další růst.

Cílem této diplomové práce bylo nalézt vhodnou metodu, kterou lze využít na řízenou přípravu nanočástic stříbra. Malé nanočástice o velikosti 3 nm, připravené redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí, jsou použity jako zárodky, které po definovaném přidavku dusičnanu stříbrného v následném reakčním kroku rostou

do požadovaných velikostí. K tomu dochází díky přítomnosti slabého redukčního činidla a vysoké katalytické aktivitě již existujícího stříbrného povrchu. Druhý krok probíhá již mechanismem heterogenní nukleace, která nemá tak vysokou energetickou bariéru, a proto je růst zárodečných nanočástic energeticky výhodnější než tvorba částic nových (vznik zárodků nové fáze homogenním mechanismem).

2. Teoretická část

2.1 Koloidní soustavy

Koloidní soustava je soustava složená z více fází, přičemž jedna je tvořena shluky atomů a molekul o rozměrech přibližně od jednoho nanometru (10^{-9} m) do jednotek mikrometrů. Mezi částicemi a jejich okolím lze definovat fázové rozhraní mezi disperzní fází (částicemi) a disperzním prostředím, v němž jsou částice rozptýleny. [1] Koloidní systémy obvykle obsahují částice o různých velikostech, jsou tedy polydisperzní. Pokud je však velikost částic v systému stejná, tento systém je nazýván monodisperzní. [2]

Se snižující se velikostí částic roste poměr počtu atomů (molekul) na fázovém rozhraní oproti počtu atomů (molekul) uvnitř materiálu. [3] Na rozhraní pak dochází k povrchovým jevům jako je vznik elektrické dvojvrstvy a adsorpce, jež výrazně ovlivňují vlastnosti celého systému. [1]

Podle vlastností fázového rozhraní je možné koloidy s kapalným disperzním prostředím (lyosoly) rozlišit na lyofobní, lyofilní a asociativní. [2] Tato práce se zabývá lyofobními koloidy, pro které je typická existence ostrého fázového rozhraní. [4] Díky jejich povrchové energii se tyto koloidy stávají termodynamicky nestabilní a ireverzibilní. Na přípravu lyofobních koloidů je tedy potřeba vynaložit energii a následně je stabilizovat tak, aby nedošlo ke shlukování částic a následné sedimentaci. Příkladem lyofobních koloidů jsou anorganické látky (stříbro, zlato, hydroxid železitý) ve vodě. [1]

2.2 Fyzikální vlastnosti koloidních soustav

Koloidní soustavy mají unikátní fyzikálně chemické vlastnosti, které jsou přímo spojeny s velikostí částic. S klesající velikostí částic dochází k růstu plochy povrchu fázového rozhraní, což má následně vliv na povrchové jevy, uspořádání energetických hladin elektronů a další fyzikálně chemické vlastnosti, jež budou dále popsány v rámci této kapitoly. [2]

2.2.1 Kinetické vlastnosti

Kinetické vlastnosti koloidů se na makroskopické úrovni projevují osmózou a difúzí. Na mikroskopické úrovni se naopak projevují náhodným pohybem částic, který vzniká v důsledku srážek částic s okolními molekulami a stěnami nádoby. Tento pohyb se nazývá Brownův pohyb a se snižující se velikostí a zvyšující se teplotou se zintenzivňuje. Závislost Brownova pohybu na velikosti částic a teplotě nám následně umožňuje stanovit velikost, tvar a molekulovou hmotnost částic. [1]

Nejznámějším projevem Brownova pohybu je difúze, jejíž hnací silou je koncentrační gradient. K vyrovnání koncentrací dochází vždy pohybem difundující látky z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí o koncentraci nižší. Přestup hmoty ve směru difúze je popsán I. Fickovým zákonem viz rovnice (1), kde je dn/dt látkové množství difundující látky v čase, S plocha kolmá na směr difúze, D difúzní koeficient [m^2s^{-1}] a dc/dx koncentrační gradient. [2]

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Níže uvedená Einsteinova rovnice (2) vyjadřuje závislost mezi difúzním koeficientem D , termodynamickou teplotou T , koeficientem tření B a Boltzmannovou konstantou k .

$$D = \frac{kT}{B} \quad (2)$$

Pro sféricky symetrickou částici o koeficientu tření B , viskozitě prostředí η a poloměru r platí Stokesova rovnice (3), z níž plyne, že proti pohybující se částici působí odpor prostředí. [2]

$$B = 6\pi\eta r \quad (3)$$

2.2.2 Optické vlastnosti

Po dopadu světla na koloidní disperzi může v závislosti na velikosti částic a vlnové délce dopadajícího záření dojít ke dvěma jevům, a to absorpci a rozptylu světla. Při rozptylu dojde k opětovnému vyzaření energie ve formě světelného záření, zatímco při absorpci se pohlcená energie záření uvolní ve formě tepla. [5]

2.2.2.1 Absorpce světla

K absorpci dochází v důsledku pohlcení světelného kvanta, jež vede ke změnám energetických stavů vazebných a valenčních elektronů. Získaná energie se obvykle uvolní do okolí ve formě tepla.

Koloidní disperze některých nanočástic kovů absorbují záření ve viditelné oblasti (400-700 nm) a proto se jeví barevně. Zbarvení pak závisí na velikosti částic a na jejich vzájemné vzdálenosti. [6]

Po dopadu elektromagnetické vlny na sférickou kovovou nanočástici dojde ke koherentní oscilaci vodivostních elektronů, což vede ke vzniku povrchového plasmonu. [7] V UV/VIS spektru je pak možné pozorovat absorpční maximum při vlnové délce odpovídající existenci povrchového plasmonu. Poloha maxima závisí na chemické povaze kovu, velikosti částic, jejich tvaru, adsorpci rozpuštěných látek a dielektrické konstantě prostředí. Absorpční maximum se s narůstající velikostí částic posouvá k vyšším vlnovým délkám. Tato informace pak může být použita k určení velikosti částic a předpovídání mechanismu růstu a tvorby částic. [8]

2.2.2.2 Rozptyl světla

Po dopadu elektromagnetického záření na vzorek dochází k rozptylu světla, jež způsobí elastický odraz fotonu a následný lom, ohyb, odraz a interferenci světla. [1]

Rayleighova teorie rozptylu světla popisuje rozptyl světla na velmi malých částicích. Poté, co elektromagnetická vlna o vlnové délce λ dopadne na malou částici ($d \leq \lambda/20$) o polarizovatelnosti α , se v částici začnou indukovat oscilující dipóly. Částice tak slouží jako druhotný zdroj emise záření, které přijaté kvantum energie o stejné vlnové délce vyzařuje všemi směry. Pro nepolarizovaný dopadající paprsek o intenzitě I_0 , permitivitě vakua ϵ_0 a úhlu dopadajícího paprsku θ je intenzita rozptýleného záření ve vzdálenosti r od částice dána výrazem uvedeným v rovnici (4). [2]

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

Dosadíme-li do rovnice (4) za polarizovatelnost, ve které je počítáno s objemem koule a relativním indexem lomu n_{rel} , získáme vzorec (5). Z něho je patrná přímá úměrnost rozptylu světla na šesté mocnině poloměru částice a nepřímá úměrnost na čtvrté mocnině vlnové délky záření. [1, 2]

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2}\right)^2 \quad (5)$$

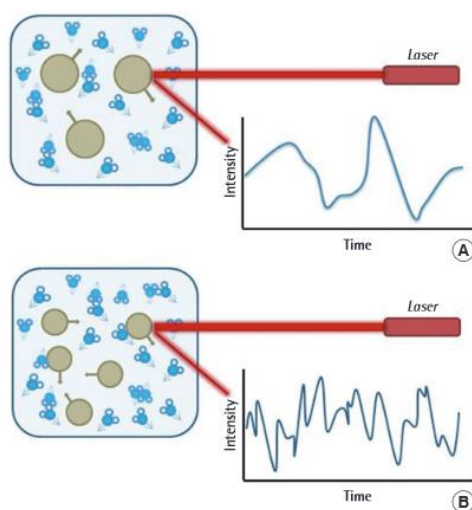
Pokud je alespoň jeden z rozměrů větší než $\lambda/20$ tuhle teorii nelze použít. V tomhle případě je rozptyl částic popsán Mieho teorií, podle níž částice již nelze považovat za bodové zdroje a při výpočtu se pak musí brát v úvahu i destruktivní interference, čímž se teorie rozptylu stává mnohem složitější. [1, 2]

Dynamický rozptyl světla

Metoda dynamického rozptylu světla (DLS) využívá interference koherentního záření (emitovaného laserem) po rozptylu paprsku při průchodu disperzním systémem. Intenzita rozptýleného světla se v důsledku změny polohy částic disperzní fáze (Brownův pohyb) s časem mění. Měření takto vzniklého kolísání intenzity se využívá pro sledování rychlosti pohybu koloidních částic, z něž lze určit rozměr a velikostní distribuci systému. [1–3]

Hodnotu hydrodynamického poloměru r rozptylujících se částic lze stanovit pomocí rovnice (6), kde je k Boltzmanova konstanta, T absolutní teplota, η dynamická viskozita kapaliny, Q vlnový vektor a τ_c zpoždění. [1]

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



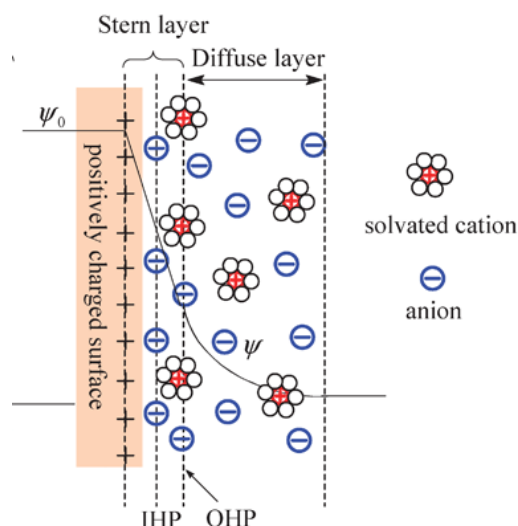
Obrázek 1: Hypotetické fluktuační odražené záření od A) velkých, B) malých částic v rámci DLS [9]

2.2.3 Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti a stabilita koloidních soustav je ovlivňována přítomností elektrického náboje na fázovém rozhraní. [2]

2.2.3.1 Elektrická dvojvrstva

Pokud je dielektrická pevná látka ponořena do vody nebo jiné polární kapaliny, dojde k disociaci ionizovatelné skupiny na povrchu. U kovových materiálů se povrch nabíjí přechodem kationtů kovu do roztoku. V obou případech může dojít i ke specifické adsorpci iontů rozpuštěných v kapalině na povrchu částic. Díky těmto způsobům vzniklému povrchovému náboji je distribuce iontů v blízkosti jejich povrchu popsána teorií elektrické dvojvrstvy. Dvojvrstva se skládá z nedostatku iontů stejného znaménka, které jsou od stejně nabitého povrchu elektrostaticky odpuzovány a z přebytku iontů opačného znaménka, jež jsou naopak k povrchu přitahovány. [3] Podle Sterna (Obr. 2) je dvojvrstva rozdělena do dvou částí, a to Sternovy a difúzní vrstvy. **Sternova vrstva** je vrstva protiiontů, jež je pomocí elektrostatických nebo adsorpčních sil velmi těsně vázána k povrchu. [10] Ionty v difúzní dvojvrstvě jsou pak distribuovány na základě tepelného pohybu a velikosti elektrostatických sil mezi částicemi. [1]



Obrázek 2: Sternův model elektrické dvojvrstvy [11]

Elektrokinetický neboli ζ (zeta) potenciál je potenciál odpovídající nevykompenzovanému náboji na povrchu rozhraní mezi difúzní a Sternovou vrstvou. O jeho velikosti rozhodují adsorbované ionty a iontová síla roztoku. Se zvyšující se koncentrací elektrolytu dochází ke zmenšení šířky difúzní části dvojvrstvy a k následnému snížení zeta potenciálu a stability částic. [1] [2]

2.2.3.2 Stabilita koloidních systémů

Stabilita koloidní disperze je dána rovnováhou mezi přitažlivými a odpudivými silami, působícími mezi částicemi v roztoku. Jestliže převažují odpudivé síly, částice zůstávají rozptýlené a nesráží se. Pokud mají převahu přitažlivé síly, dojde ke spojování a srůstu částic, jež se v důsledku existence gravitační síly usadí na dno rychleji než rozptýlené částice. Výše popsany proces, zvaný agregace, je termodynamicky příznivý proces, což znamená, že se všechny koloidní disperze budou v průběhu času srážet. Rychlost srážení pak ovlivňuje pouze energetická bariéra, jejíž výška dokáže srážení zpomalit, ne však zcela zastavit. [12]

DLVO teorie popisuje stabilitu koloidních soustav na základě elektrostatických interakcí mezi nabitými částicemi disperzní fáze, a to, jak lze přidávkem elektrolytu ovlivnit stabilitu koloidního systému. Pokud přidáme dostatek elektrolytu, dojde ke stlačení elektrické dvojvrstvy a ke snížení elektrostatického odpuzování částic, což způsobí jejich následnou agregaci. [2]

Stabilizace elektrickou dvojvrstvou: Lyofobní soly lze nejjednodušeji stabilizovat přidáním stabilizátoru nesoucím v roztoku elektrický náboj, jež ovlivní interakci elektrických dvojvrstev. Stabilizátor se adsorbuje na povrch částic, čímž posune Sternovu vrstvu dále od povrchu částice. Všechny částice tedy získají stejný náboj, což vede k odpuzování jejich elektrických dvojvrstev a následnému potlačení agregace částic a zvýšení stability. Jako stabilizátory tohoto typu se nejčastěji používají ionické povrchově aktivní látky [1]

Stérická stabilizace: Mechanismus stérické stabilizace je od předchozího mechanismu značně odlišný. Místo elektrostatického odpuzování zde hlavní roli hrají odpudivé síly dané lokálním vzrůstem koncentrace molekul stabilizátoru naadsorbovaných na povrchu částic v oblasti jejich přiblížení. Příkladem sterického stabilizátoru mohou být neionické povrchově aktivní látky (Tween) nebo polymerní látky (polyethylenglykol, polyakrylová kyselina), jež lze adsorbovat na povrchu částic. U těchto stabilizátorů však stabilizace velmi závisí na jejich koncentraci, přičemž vysoká koncentrace vede spíše k agregaci částic než k jejímu potlačení. [2] Kromě koncentrace má u polymerů velký vliv také molekulová hmotnost. Příkladem může být polyakrylová kyselina (PAA), která při velkých molekulových hmotnostech ($M_r = 50000$) a malých koncentracích formuje velké nanočástice, zatímco při použití PAA s kratším řetězcem (nižší M_r) lze připravit nanočástice menší. [13]

2.3 Metody přípravy koloidních částic

Kovové nanočástice lze připravit pomocí dispergačních nebo kondenzačních metod. Je-li makroskopická látka rozrušována mechanicky nebo fyzikálně chemicky na menší částice, jedná se o metodu dispergační. Dalším způsobem, jak lze připravit koloidní částice je kondenzační metoda, která je založena na spojování atomů či molekul do větších útvarů prostřednictvím fyzikálních či častěji chemických dějů. [2, 9] Způsob přípravy ovlivňuje fyzikální vlastnosti jako je velikost a tvar a tím pádem i následnou aplikaci připravených částic. [15]

2.3.1 Dispergační metody

Pomocí dispergačních metod lze díky absenci chemických činidel v roztoku připravit nanočástice o velké čistotě. Jejich nevýhodou je však obtížná kontrola velikosti vedoucí k syntéze monodisperzních částic. Příkladem může být mletí a laserová ablace, která patří k těm nejvíce využívaným metodám. U laserové ablace dopadá vysoce fokusovaný paprsek elektromagnetického záření na vzorek, což způsobuje přehřátí vzorku a zvýšení tlaku, jež následně vede k odtrhávání částic malých rozměrů z povrchu vzorku. Vlastnosti kovových částic připravených laserovou ablací závisí na intenzitě ozařování roztoku, vlnové délce dopadajícího záření a přítomností dalších látek (např. surfaktantu) v roztoku. [9, 11, 14]

2.3.2 Kondenzační metody

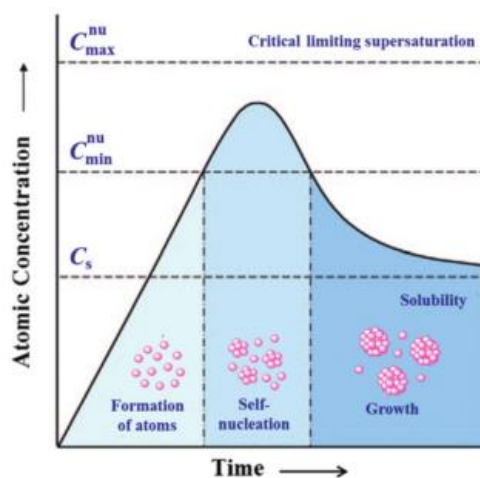
Kondenzačními metodami lze akumulací atomů či molekul pomocí kontrolované chemické reakce připravit částice různých velikostí a tvarů. Za laboratorní teploty jsou kovové částice nejčastěji připraveny chemickou redukcí kovových solí. Obvykle se tak děje v přítomnosti stabilizující látky, jež pomáhá regulovat velikost získaných částic a také indukuje odpudivé síly, které zapříčiňují stabilitu nanočástic v roztoku. [17] Základem celého procesu přípravy koloidně disperzních systémů na základě chemické reakce je tvorba nové fáze, jež je zahájena tvorbou zárodků, které po dosažení kritické velikosti následně dorůstají do stabilních koloidních částic.

2.4 Nukleace nové fáze

První fází jakéhokoliv krystalizačního procesu je nukleace, během níž dochází ke vzniku nové fáze. [17] Zárodky, které dosáhnou kritické velikosti se pak v dalších reakčních krocích formují do stabilnějších částic. [18] Je známo, že pokud se zárodek po celou dobu formuje z homogenního roztoku či taveniny, jedná se o nukleaci **homogenní**. K **heterogenní** nukleaci pak dochází v důsledku přítomnosti strukturních nehomogenit (dislokace, nečistoty) v reakčním systému. Proces homogenní nukleace má vysokou energetickou bariéru, což je způsobeno tím, že systém spontánně přechází z homogenní fáze do heterogenní. [17]

2.4.1 Nukleace dle LaMera

Podle LaMerova modelu probíhá nukleace a růst v etapách znázorněných na Obr. 3. Nejprve dojde k výraznému zvýšení koncentrace volných monomerů v roztoku (fáze I) a po nějaké době tato koncentrace dosáhne bodu přesycení (C_s). Jelikož je stupeň přesycení dost vysoký na to, aby došlo k překonání energetické bariéry pro tvorbu zárodků, atomy začnou skrze homogenní nukleaci „burst nucleation“ agregovat do malých klastrů (zárodků) (fáze II). Toto vede k podstatnému snížení koncentrace volných monomerů v roztoku, která dosahuje pod hodnotu minimálního přesycení (C_{min}^{nu}), pod níž již nedochází k nukleaci. V třetím kroku stabilní zárodek roste a formuje nanokrystal, a to tak dlouho, dokud je roztok přesycený (fáze III). Nakonec se systém dostane do rovnovážného stavu, v němž dochází k rovnováze mezi atomy na povrchu nanokrystalu a atomy v roztoku. [17]



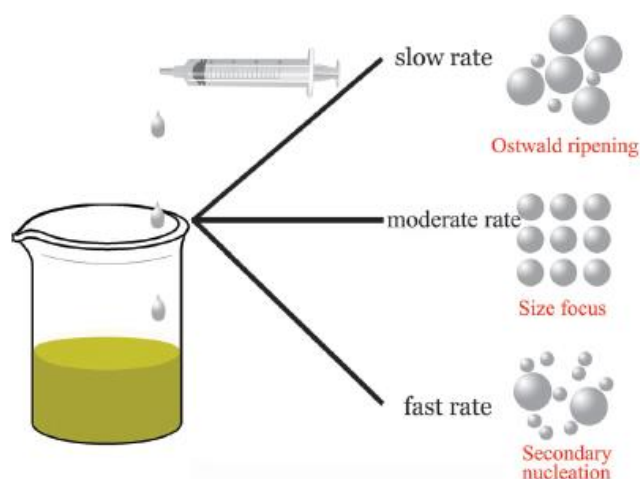
Obrázek 3: LaMer schématický diagram ukazující měnící se koncentraci zárodků v systému v čase [17]

2.4.2 Nukleace podle Finke-Watzky

Finke-Watzkyho mechanismus popisuje proces, při kterém dochází současně jak k tvorbě zárodků, tak k jejich růstu. Tento proces není difúzně kontrolovaný a dochází v něm k pomalé a neustálé tvorbě zárodků a zároveň k autokatalytickému růstu jejich povrchu. Tohoto mechanismu se využívá například k popisu dějů probíhajících při přípravě nanočástic Ir, Pt, Ru a Rh. [19]

2.4.3 Rychlost přidavku a Ostwaldovo zrání

Mechanismus růstu a distribuce velikosti částic mohou být kontrolovány rychlostí přidavku reakčního činidla (Obr.4). Pokud je redukční látka do systému přidávána příliš rychle, dojde k lokálnímu přesycení a místo toho, aby došlo k růstu stávajících zárodků, tak dojde k tvorbě nových částic. Z tohoto pozorování plyne, že vhodnou rychlostí přidavku reakčního činidla lze efektivně potlačit dodatečnou nukleaci. [20]



Obrázek 4: Schématická ilustrace růstu částic pro různé rychlosti přidavku reakčních látek [20]

Pomalý přidavek redukční látky potlačuje další nukleaci, čímž dochází k **Ostwaldovu zrání**. Mechanismus růstu je zapříčiněn změnou rozpustnosti nanočástic závisící na jejich velikosti, což je založeno na Gibbs-Thomsonově efektu. Podle LaMera existuje kritická velikost částic pro danou koncentraci, při níž ve stejné míře dochází ke srážení a rozpouštění. Pokud je poloměr částice menší než kritický poloměr, takto vzniklá částice se opět rozpustí. [19] K rozpouštění malých částic dochází vlivem jejich vysoké rozpustnosti a povrchové energie, což následně způsobí růst větších částic. Jelikož jsou malé částice během Ostwaldova zrání pohlceny většími, dochází tedy k rozšíření jejich velikostní distribuce. [20]

Digestive ripening je opak Ostwaldova zrání. Menší částice rostou na úkor těch velkých. [19] Tento proces byl předpověděn Howardem Reisseem a říká, že pokud je koncentrace dostatečně vysoká, budou malé částice růst rychleji. [20] Tento proces může být například využit pro snížení polydisperzity již připravených koloidů. Během tohoto procesu dochází k rozpadu velkých částic a následnému růstu částic malých, což vede k vyrovnání velikostí připravených částic, tedy tvorbě monodisperzního systému.

2.5 Nanočástice stříbra

Nanočástice stříbra byly jedny z prvních nanomateriálů, které našly své uplatnění nejen v oblasti výzkumu, ale i v běžné praxi, a to zejména díky svým optickým vlastnostem (SERS) a antibakteriálním účinkům. Základní fyzikální a chemické vlastnosti nanočástic stříbra se dramaticky mění se změnou velikosti částic, což ovlivňuje jejich vlastnosti a následné použití. [21]

Jednou z nejdůležitějších aplikací stříbrných nanočástic jsou biologické aplikace využívající již zmíněné antimikrobiální aktivity. [22] Studie prokázaly, že **antimikrobiální vlastnosti** stříbra závisí nejen na velikosti ale i na tvaru nanočástic, přičemž nejefektivnějšími zabijáky bakterií jsou malé částice a částice trojúhelníkovitého tvaru. [21] Díky těmto vlastnostem jsou nanočástice pro řadu patogenních mikroorganismů velmi toxické, čehož lze využít například při léčbě popálenin, ran nebo při čištění vody a vzduchu. [23] Dále mohou být tyto částice použity v kosmetice, úpravách textilií a povlakování operačních nástrojů v medicíně. [21] Mezi další zajímavé vlastnosti nanočástic stříbra patří jejich dobrá vodivost, chemická stabilita a katalytická aktivita, včetně unikátních optických vlastností, umožňujících jejich využití jako prvky v optických, elektronických a dalších zařízeních. [14, 15] **Katalytická aktivita** je silně ovlivněna velikostí částic, tvarem, mřížkovými parametry, zvýšením počtu částic na povrchu, morfologií a typem povrchových defektů. [17] Stříbro patří mezi těžké kovy, a proto je nutné sledovat jeho toxické vlastnosti vůči vyšším organismům a jejich stabilitu v životním prostředí. Stabilita závisí na tvaru, velikosti, stupni agregace a rozpustnosti nanočástic. K destabilizaci a následné agregaci může dojít pouhou změnou pH, nebo iontové síly, a proto je potřeba tyto aspekty sledovat. [26]

Optické vlastnosti nanočástic vzácných kovů jsou spojené s jevem lokalizované povrchové plasmonové resonance. Když je kovová nanočástice excitovaná elektromagnetickým polem o vhodné vlnové délce, dochází ke kolektivní oscilaci jejich vodivostních elektronů za současné absorpce tohoto dopadajícího záření - tzv. lokalizované povrchové plasmony. Vlnová délka odpovídající excitačnímu maximu je vysoce závislá na velikosti, tvaru a dielektrických vlastnostech nanočástic. Existence jevu povrchové plasmonové resonance je tedy spojena se selektivní absorpcí fotonů a současně i s rozptylem a lokálním zesílením elektromagnetického pole. Toho může být využito v mnoha aplikacích jako například ve skenovacím optickém

mikroskopu pracujícím v blízkém poli, v oblasti chemických a biologických sensorů, v optických filtrech a v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii. [27]

Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) patří mezi vibrační molekulové spektroskopie, u níž díky adsorpci molekul na částice o vhodné morfologii dochází k interakci elektromagnetického záření s povrchovými plasmony v nanostrukturních motivech kovů a k následnému povrchovému zesílení spektrální odezvy až o šest řádů, což umožňuje detekci i jednotlivých molekul naadsorbovaných na povrchu nanočástic stříbra. [19, 20]

2.5.1 Příprava nanočástic stříbra

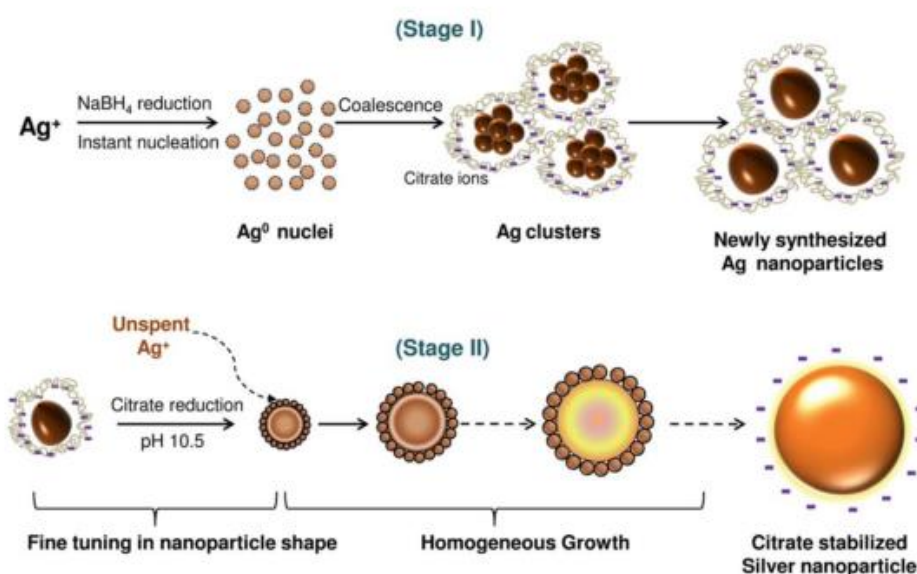
Nanočástice stříbra jsou nejčastěji připravovány redukcí rozpustné stříbrné soli vhodným redukčním činidlem, mnohdy za přítomnosti modifikátorů růstu nanočástic, respektive za přítomnosti stabilizátorů. Redukcí rozpustných solí stříbra dochází k transformaci kovových iontů na neutrální atomy. Nízká rozpustnost těchto volných atomů vyvolává jejich rychlou nukleaci do malých kovových klastrů a dále tvořené neutrální atomy se pak usazují na již existujících částicích. [29]

Tvorba nanočástic je navíc ovlivněna silou redukčního činidla a jeho molekulární strukturou, která ovlivňuje jeho schopnost adsorbovat se na rostoucí částici, která katalyzuje přenos elektronu mezi redukční látkou a stříbrným iontem. Odlišnosti v elektrochemických a strukturních vlastnostech redukčních látek tedy ovlivňují rychlost redukce stříbrného iontu a tím pádem i změnu velikosti vznikající nanočástice. [18]

Při vyšší redukční rychlosti (za použití silnějšího redukčního činidla) dochází na počátku redukčního procesu k velkému stupni přesycení a vysoké frekvenci formování zárodků, což je dáno hlavně velkým rozdílem mezi redoxními potenciály Ag^+/Ag^0 a redukčním činidlem. Příkladem takového redukčního činidla může být **tetrahydridoboritan sodný** (NaBH_4), jež díky své vysoké redukční síle vytváří více kritických zárodků, což následně vede k tvorbě menších částic. [18]

Na druhou stranu použitím slabšího redukčního činidla jako je např. **citronan sodný** lze získat relativně velké částice s širší velikostní distribucí a různým tvarem. [21] Velikost takto připravených částic pak může být navíc modifikována změnou teploty během redukčního procesu. [30]

Nanočástice různých velikostí mohou být připraveny taktéž syntézou využívající k redukci v různých fázích jak tetrahydridboritanu, tak citronanu sodného. Počáteční redukce tetrahydridboritanem sodným vede ke vzniku velkého množství nanočástic. (Stage I na Obr. 5) Během tohoto kroku dojde k redukci stříbrných iontů a vytvoření velkého množství zárodků, které podléhají procesu Ostwaldova zrání. Nanočástice kovu vzniklé v prvním kroku pak rostou v druhém kroku, (Stage II na Obr. 5) kde se za zvýšené teploty redukují nespotřebované stříbrné kationty. Citronan sodný ve druhém kroku slouží jako redukční činidlo, ale zároveň se používá i v prvním kroku, kde slouží k pasivaci jejich povrchu, čímž zabraňují jejich aglomeraci. [21]



Obrázek 5: Schéma velikostně kontrolované syntézy nanočástic stříbra založené na redukci kovu [21]

Mezi další známé redukční látky patří hydrazin, kyselina askorbová, aldehydy a redukující cukry. Redukujících cukrů se využívá v Tollensově procesu, kde se stříbrné ionty redukují ve formě komplexu s amoniakem. [31] Je známo, že aldehydy (glukosa) jsou obecně silnějšími redukčními činidly než ketony (fruktosa) a tvoří tedy nanočástice o menší velikosti. [18]

Nakonec, zatím nepříliš používaným způsobem, je redukce stříbrných iontů pomocí kovů vyskytujících se v různých oxidačních stavech. Příkladem mohou být například ionty měďné, železnaté a cínaté, jež mají k redukci iontového stříbra dostatečně negativní potenciál. [32]

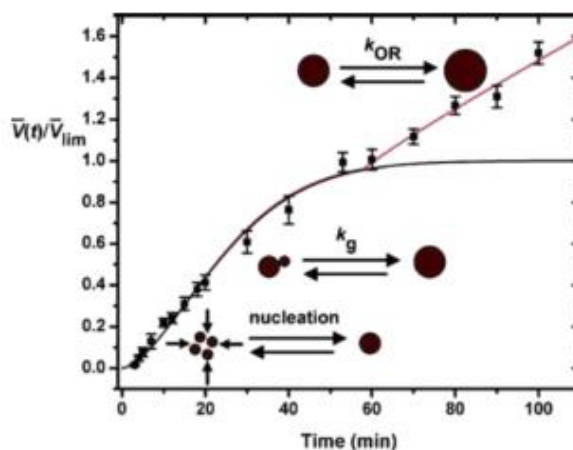
2.5.1.1 Řízená syntéza nanočástic

Nejdůležitější aspekt pro přípravu monodisperzních nanočástic je separace nukleačního kroku a kroku určujícího výslednou velikost částic – růstového stádia. [29] Jelikož je energetická bariéra spontánní homogenní nukleace extrémně vysoká, nukleace z roztoku je mnohem náročnější, než „seed-mediated growth“, jež je založen na heterogenní nukleaci. Navzdory přítomnosti předem vytvořených nukleačních center může i v tomto případě při podmínkách kritického přesycení dojít ke generaci nových zárodků. [20]

Základem „seed-mediated“ růstu nanočástic je to, že malé zárodky nanočástic slouží jako nukleační centra pro další růst až do požadované velikosti. [24] Pokud jde o difúzně kontrolovaný růst, velikostní distribuce se dále se zvyšující se velikostí zužuje, což je způsobeno tím, že menší částice rostou rychleji než ty velké. [20]

Kontrolou celkové koncentrace stříbrných iontů v roztoku lze jednoduše ovlivňovat kinetiku nukleace nanokrystalů a realizovat tak řízenou syntézu nanočástic. Se vzrůstajícím množstvím přídavku stříbrné soli dochází k nárůstu velikosti částic a k červenému posunu vlnové délky absorpce povrchového plasmonu. [20]

Na obrázku (Obr. 6) je zobrazena kinetická křivka růstu částic, kterou lze rozčlenit do tří kroků. První krokem je nukleace dle LaMerova mechanismu následovaná koalescenčním růstem, který je zodpovědný za bimodální velikostní distribuci a polykrystalinitu částic. Kolem šedesáté minuty částice dorůstají do velikosti d_0 a objemu V_{lim} , přičemž v rámci třetího kroku dochází díky Ostwaldovu zrání k lineárnímu růstu velikosti částic. [19]



Obrázek 6: Kinetika růstu částic [33]

Přídavkem kontrolovaného počtu vhodných zárodků (zde nanočástice zlata) lze způsobit růst těchto zárodků až do požadované velikosti podle rovnice (7). [34]

$$D_f = D_n \left(\frac{Au_n + Au_g}{Au_n} \right)^{1/3} \quad (7)$$

D_f je konečná velikost, D_n je velikost zárodku. Au_n je množství zlata v zárodku a Au_g je množství zlata v očkovacím médiu. [34]

Z analýzy velikostních distribučních křivek takto připravených koloidních systémů bylo zjištěno, že zatímco částice rostly, standardní odchylka od průměru zůstala přibližně konstantní na 10 procentech. To vedlo k návrhu jednoduchého zákona růstu uvedeného v rovnici (8).

$$const. D = \frac{dD}{dt} \quad (8)$$

Tento zákon říká, že čím větší je částice, tím rychleji roste. (D je průměr zlaté částice) [34]

Pokud je počáteční koncentrace prekurzoru (rozpuštěné soli) v systému značně vysoká, dojde k rozšíření velikostní distribuce. K tomu dochází, protože redukce trvá dlouho na to, aby ukončila nukleaci. Tohle může být jeden z důvodů, proč jsou na přípravu uniformních částic požadovány extrémně zředěné roztoky. [35]

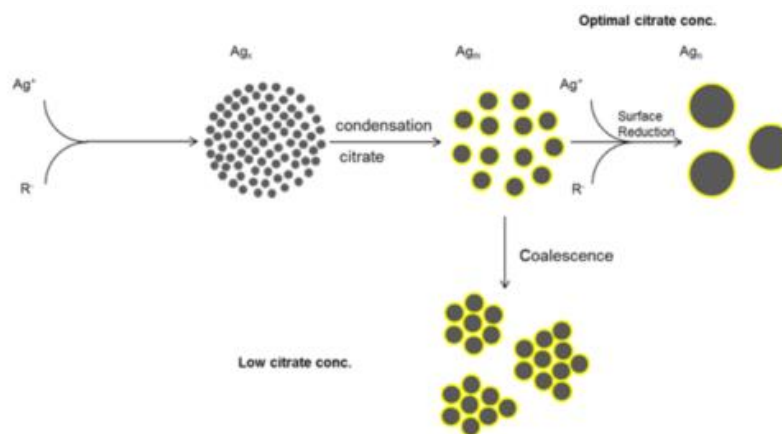
Finální velikost nanočástic závisí na parametru zvaném „seeding ratio“ (S_r), uvedeném v rovnici (9). S_r slouží k charakterizaci „growth step“ a je vypočítán vydělením počtu atomů ve finální suspenzi nanočástic počtem zárodečných atomů. Pokud předpokládáme kompletní redukci a následnou depozici stříbra na zárodečné částici a fakt, že jsou redistribuovány rovnoměrně na všechny zárodky, pak je S_r určeno objemem konečné částice V_f . Objem zárodečné částice je V_{seed} , D a d_0 jsou rozměry konečné a zárodečné částice. [29]

$$S_r = \frac{V_f}{V_{seed}} = \frac{D^3}{d_0^3} \quad (9)$$

$$D = d_0 S_r^{1/3}$$

Mechanismus růstu nanočástic: Henglein a kolektiv navrhli dva mechanismy růstu nanočástic stříbra. (Obr. 7) Pokud je v systému přítomné optimální množství citrátu, dojde k jeho naadsorbování na povrch a vlivem jeho redukčního potenciálu dojde

k redukci stříbrných iontů z roztoku, což vede k následnému usazování vyredukovaného stříbra na povrchu existujících částic, a tedy ke vzniku větších monodisperzních částic. Zmíněná studie naznačuje, že pokud se jedná o velmi nízké koncentrace citrátu, nanočástice stříbra nejsou citrátem dostatečně stabilizované a tím pádem dochází k jejich srůstu a vzniku klastru. [36]



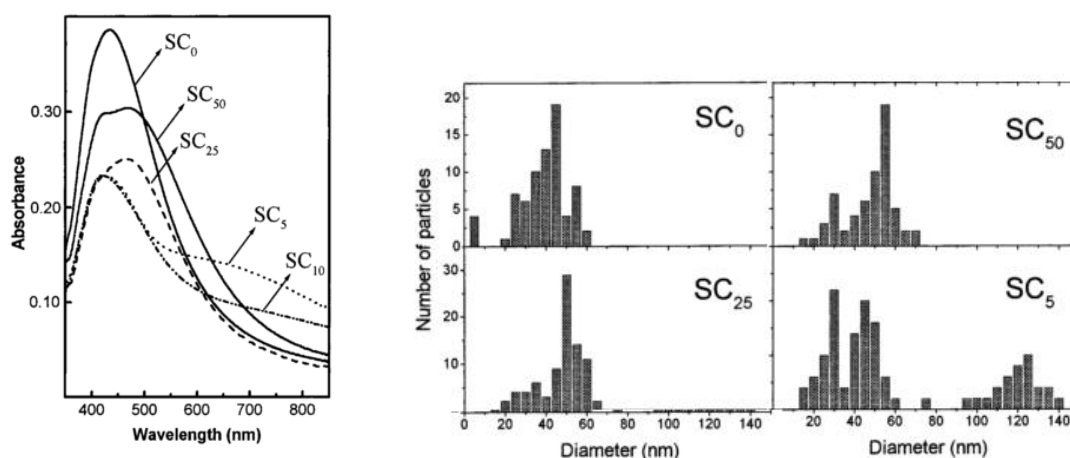
Obrázek 7: Mechanismy růstu navržené Hengleinem pro malé a optimální koncentrace citrátu [36]

Během růstu částic je důležité zabránit formování nových zárodků. Toho je dosaženo opatrnou kontrolou podmínek růstu a výběrem správného redukčního činidla. Příkladem redukčního činidla, které zabraňuje nové nukleaci je takové, které v přítomnosti kovového povrchu preferuje redukování iontů na tomto povrchu - autokatalytický průběh redukce. [29] Síla redukčního činidla je obvykle tím nejdůležitějším faktorem v „seeded growth“ procesu. Slabé redukční látky mají obvykle v důsledku vysoké energetické bariéry formování nové fáze dlouhé reakční časy. Naopak nízká bariéra v případě silného redukčního činidla obvykle během růstu vede k paralelní nukleaci a tím pádem k tvorbě polydisperzního systému. [37]

Další způsob, jak lze syntetickou metodou založenou na „seed-mediated“ růstu nanočástic stříbra připravit nanočástice o velikostech od 20 do 120 nm je redukce glukózou. **Glukóza** je šetrná k životnímu prostředí a díky její slabé redukční schopnosti je zabráněno sekundární nukleaci a velikosti částic pak mohou být kontrolovány nepřetržitým přidáváním reakčních látek. Řízení stupně přesycení je důležité k potlačení nukleace a Ostwaldova zrání, jež mohou být kontrolovány různými přísadkami reaktantů. [20]

Nejčastěji využívanou přípravou malých částic v prvním kroku je redukce pomocí silného redukčního činidla (**borohydridu sodného**). Takto připravené částice se v dalším kroku za použití slabšího reakčního činidla (**kyseliny askorbové**) zvětšují. Koncentrace, tedy objem přidaných zárodečných částic, koreluje s výslednou velikostí připravených částic. Vyšší koncentrace zárodečných částic vedou k přípravě menších částic s absorpčním maximem posunutým k nižším vlnovým délkám. Naopak nižší koncentrace zárodků vedou k přípravě větších částic a posunu absorpčního píku k vyšším vlnovým délkám. Dalším krokem je vždy postupné přidávání dusičnanu stříbrného, jehož přidávkem je iniciován růst, což se projeví změnou zbarvení koloidu. Aby došlo k dodatečnému stabilizování koloidu, je potřeba do 2 minut přidat citrát sodný. [38]

Řízené syntézy nanočástic může být taktéž dosaženo postupným **ředěním zárodečných částic** a následným přidávkem dusičnanu stříbrného. Původní částice byly v tomto případě připraveny podle Lee a Meiselovy metody. 200 ml 10^{-3} M AgNO_3 vodného roztoku bylo zahřáto k varu a poté byly přidány 4 ml 1% citronanu sodného a 1 h povařeno. Modifikovaný stříbrný koloid byl připraven právě z tohoto koloidu, a to zředěním přidávkem vody na následující koncentrace 0.05×10^{-3} M (5%); 0.10×10^{-3} M (10%); 0.25×10^{-3} M (25%) a 0.50×10^{-3} M (50%). Poté byly tyto částice přivedeny k dalšímu růstu přidávkem dusičnanu stříbrného na výslednou koncentraci 10^{-3} M. Tento postup vedl k přípravě různých koloidů, u nichž výsledná velikost závisela na poměru přidaných stříbrných nanočástic. Jejich absorpční spektra a velikostní distribuce jsou zobrazeny na obrázku (Obr. 8) [39]



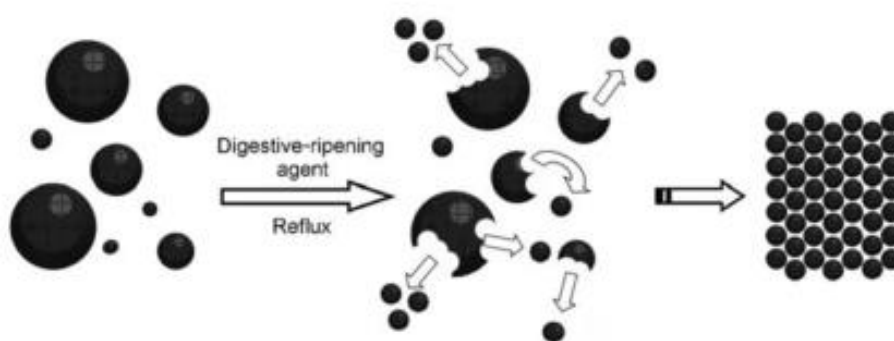
Obrázek 8: Absorpční spektra připravených nanočástic metodou ředění (vlevo) a jejich velikostní distribuce (vpravo) [39]

2.5.2 Metoda „digestive ripening“

„Digestive ripening“ je jedna z nejpoužívanějších metod, která umožňuje významně snížit velikosti částic a jejich polydisperzitu. [40] Jedná se o termochemický proces, který se aplikuje na již připravené částice a slouží ke zúžení velikostní distribuce. [41] Polydisperzní koloidní disperze se v přítomnosti nadbytku povrchově aktivní látky, nazývané „digestive ripening agent“ (DRA), zahřívá v blízkosti bodu varu rozpouštědla (např. toluenu) a mění se na monodisperzní. [42]

Výsledná velikost částic je někde mezi velkými a malými částicemi, které byly přítomny v původním polydisperzním systému. I přes to, že je rozbití větších částic termodynamicky nevýhodné, je známo, že přítomnost defektů ve větších nanočásticích (>10 nm) může iniciovat mikro-stres, který snižuje mřížkovou stabilizační energii, která po přidání DRA do systému způsobí rozpad částic. [43]

Ačkoliv není mechanismus „digestive ripening“ zcela pochopen, je předpokládáno, že dochází k rozpouštění velkých částic a k růstu malých částic, což je vlastně opak Ostwaldova zrání. [41] Větší částice jsou naleptávány ligandem, což vede k snížení velikosti stávajících částic. [42] Atomy, které jsou odleptány z větších částic jsou zároveň ukládány na malé částice a rostou tak, aby dosáhly co nejnižší povrchové energie. [44]



Obrázek 9: Schéma získávání monodisperzních částic pomocí metody digestive ripening [16]

Zahřívání koloidu s dodekanthiolem (typický DRA) pod zpětným chladičem tedy zlepšuje přechod z polydisperzního do téměř monodisperzního koloidu. To je nejspíše způsobeno vzájemným působením mezi thiolovými ligandy a kovovými nanočásticemi, které limitují růst částic. [43] Společným působením dochází ke zvýšení migrace thiolových ligandů a kovových iontů, což napomáhá kovovým atomům překonat energetickou bariéru a formovat nové částice. [43] Pokud je koloidní systém

zahříván příliš dlouho dochází místo tvorby monodisperzního systému ke vzniku systému bi-disperzního. [43] Získaná velikost částic a její distribuce vždy závisí na daném kovu v nanočásticovém systému a použitím DRA (dodecanethiol, dodecylamin). [45]

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Na syntézu nanočástic stříbra byly použity následující chemikálie o analytické čistotě. Dusičnan stříbrný AgNO_3 (Fagron), kyselina polyakrylová (PAA) o molekulové hmotnosti 8000 (45% vodný roztok, Aldrich), amoniak NH_3 (28-30%, Sigma Aldrich), chlorid cínatý SnCl_2 (Sigma Aldrich) a peroxid vodíku H_2O_2 (30%, Penta). K alkalizaci roztoků pak sloužil hydroxid sodný NaOH (Lach:NER) a ke studiu katalytických vlastností nanočástic byla využita redukce nitrofenolu (Chemopol) pomocí tetrahydridoboritanu sodného NaBH_4 (Aldrich).

3.2 Přístrojové vybavení

Fyzikálně chemické vlastnosti připravených nanočástic byly studovány za využití následujících přístrojů.

3.2.1 Dynamický rozptyl světla (DLS)

Na určení velikosti částic a jejich polydisperzity byl použit přístroj Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK), jež velikost částic stanovuje na základě dynamického rozptylu světla (Dynamic Light Scattering - DLS).

3.2.2 UV/VIS spektroskopie

Všechna UV/VIS absorpční spektra připravených disperzí nanočástic byla naměřena na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena AG, Německo), pracujícím v jednopaprskovém uspořádání. Tohoto přístroje bylo také využito na sledování stability nanočástic a rovněž pro kinetické studium jejich katalytické aktivity (časové změny absorbance). V důsledku specifické absorpce vyvolané existencí povrchového plasmonu mají nanočástice stříbra absorpční maximum v blízkosti 400 nm.

3.2.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Velikosti připravených nanočástic byly sledovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie na přístroji JEM 2010 (JEOL, Japonsko) s urychlovacím napětím 160 kV. Ze snímků byly získány informace o velikosti, morfologii a polydisperzitě připraveného systému. Všechny TEM snímky uvedené v této práci byly zhotoveny doc. RNDr. Alešem Panáčkem, Ph. D.

3.2.4 Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

Koncentrace stříbra a cínu byla určena na základě měření absorpce na přístroji Analytik Jena contrAA300. Absorpce daného vzorku byla pomocí kalibrační křivky softwarově přepočítána na koncentraci. V případě cínu byla pro kalibrační roztoky použita řada standardů obsahujících 10, 20, 30 a 40 mg/l cínu, čímž bylo 10 mg/l zároveň stanoveno jako minimální mez detekce. U stříbra pak byly kalibrační roztoky připraveny o koncentracích 0,25; 0,5; 1; 1,5 a 2 mg/l.

3.2.5 Další laboratorní vybavení

Nanočástice stříbra byly připravovány za neustálého míchání, k čemuž byly využívány elektromagnetické míchačky (Heildolph Instruments MR 1000). Pro přípravu zásobních roztoků bylo využito analytických vah (AND HM 120, Japonsko) a pro dávkování jednotlivých reakčních složek byly použity poloautomatické pipety (Vitrum). Redoxní potenciál a pH koloidu při alkalizaci bylo měřeno pomocí přístroje pH 2700 (Eutech Instruments, USA), k odstředění alkalizovaných nanočástic byla použita odstředivka (Eppendorf Centrifge 5702) a k opětovnému rozdispergování částic byl použit ultrazvukový generátor CL-334 20100097 (Q Sonica sonificators).

3.3 Příprava nanočástic stříbra

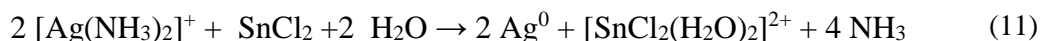
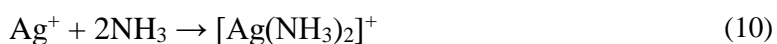
Příprava základních nanočástic stříbra vycházela z postupu vyvinutého v mé bakalářské práci z roku 2016. [46] Vodná disperze stříbrných nanočástic byla tedy připravena modifikovanou Tollensovou metodou, jež využívá redukce diamminstříbrného komplexu pomocí chloridu cínatého.

Nejprve bylo do kádinky umístěné na elektromagnetické míchače pomocí poloautomatické pipety přidáno 5 ml roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,005 mol/l. K němu byla přidávána destilovaná voda v takovém množství, aby po přidavku všech reakčních složek celkový objem disperze činil 25 ml. (Tab. 1)

Tabulka 1: Množství zásobních roztoků [ml] potřebných na přípravu vzorků nanočástic stříbra 1-5

Zásobní roztoky	Koncentrace [mol/l]	1	2	3	4	5
AgNO ₃	0,005	5	5	5	5	5
PAA 8000	0,008	5	5	5	5	5
H ₂ O	-	9	8	7,5	7	6
NH ₃	0,05	5	5	5	5	5
SnCl ₂	0,25	1	1	1	1	1
H ₂ O ₂	0,05	0	1	1,5	2	3

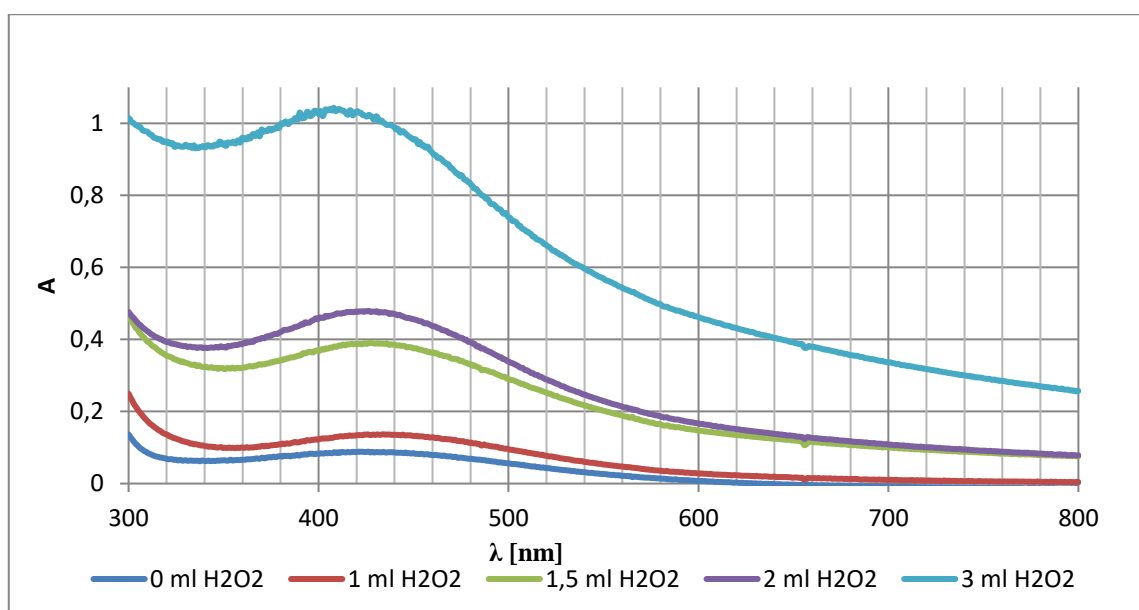
Ke stabilizaci výsledného systému se přidávala polyakrylová kyselina PAA, jež zabraňuje následné agregaci částic. Dle rovnice (10) po přidání amoniaku (NH₃) k dusičnanu stříbrnému AgNO₃ vznikne diamminstříbrný komplex [Ag(NH₃)₂]⁺, jež je následně redukován cínatou solí. (11)



Po přidání chloridu cínatého, modifikovaného různými přísadkami peroxidu vodíku (Tab. 1), dojde k redukci iontového stříbra (viz rovnice (11)) a k zabarvení koloidní disperze do hněda. Peroxid vodíku je k roztoku cínaté soli přidáván s cílem částečné oxidace cínaté soli na cíničitou. Poměr koncentrací cínaté a cíničité soli ovlivňuje výsledný redox potenciál tohoto systému a tím i výslednou velikost připravených částic. [46]

Na základě experimentů provedených v rámci bakalářské práce bylo finální složení reakčního systému následující: $0,001 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$, $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_3$ a $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ SnCl}_2$. Dále bylo přidáváno 0-3 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ zásobního roztoku H_2O_2 a celý systém byl stabilizován 1% polyakrylovou kyselinou (PAA).

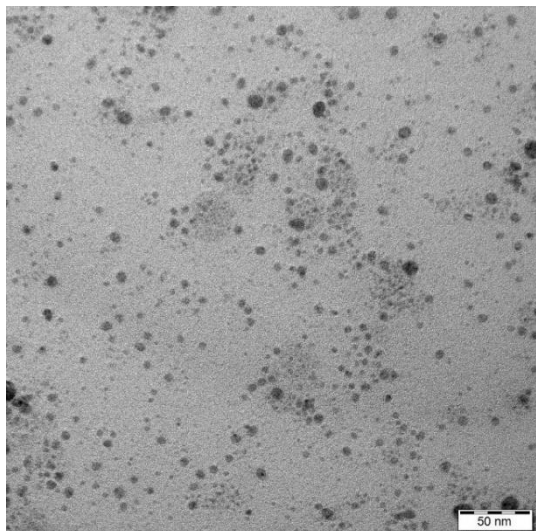
U takto připravených nanočástic byla ihned po přípravě přeměřena jejich UV/VIS absorpční spektra (Obr.10). Všechna spektra byla naměřena pro 15x zředěné vzorky, a to v rozmezí od 300 do 800 nm. Maximum jejich absorpce bylo detekováno v blízkosti 425 nm, což je vlnová délka charakteristická pro stříbrné nanočástice.



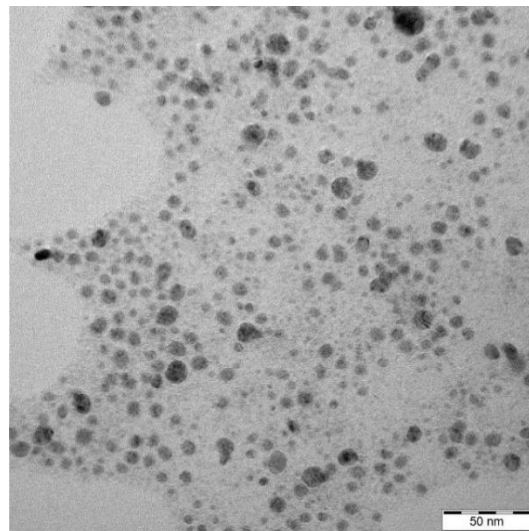
Obrázek 10: UV/VIS spektrum nanočástic stříbra připravených redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přídávky peroxidu vodíku.

Následně byly pomocí TEM mikroskopie pořízeny snímky připravených nanočástic (Obr. 11), z nichž byly získány velikostní distribuce (Obr. 12) a následně vypočteny průměrné velikosti a polydisperzita. (Tab. 2)

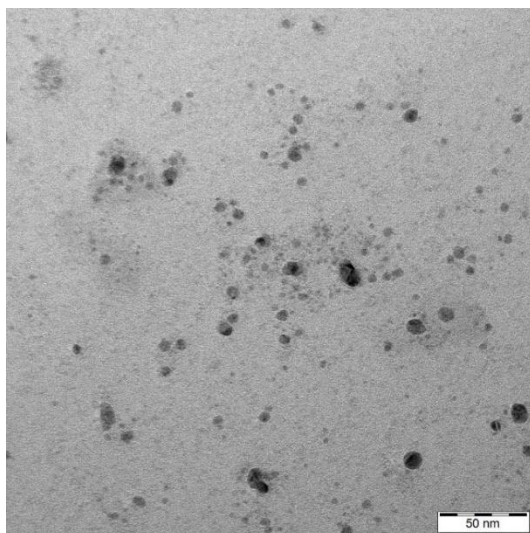
0 ml H₂O₂



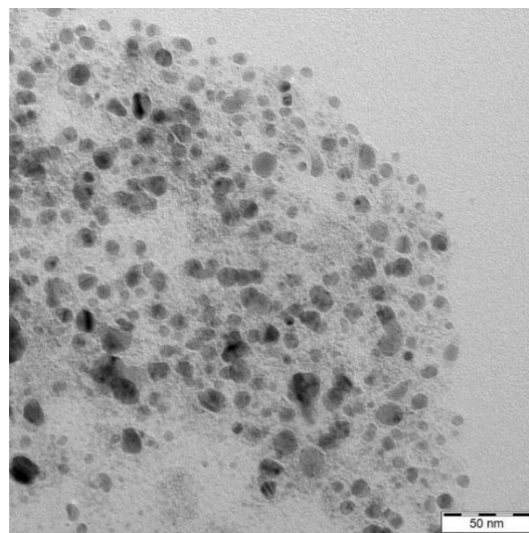
1 ml H₂O₂



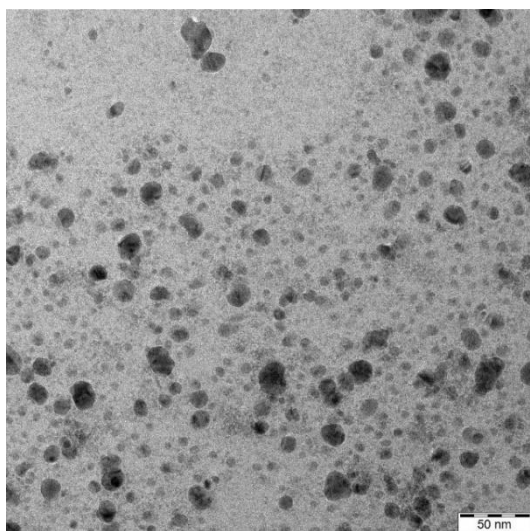
1,5 ml H₂O₂



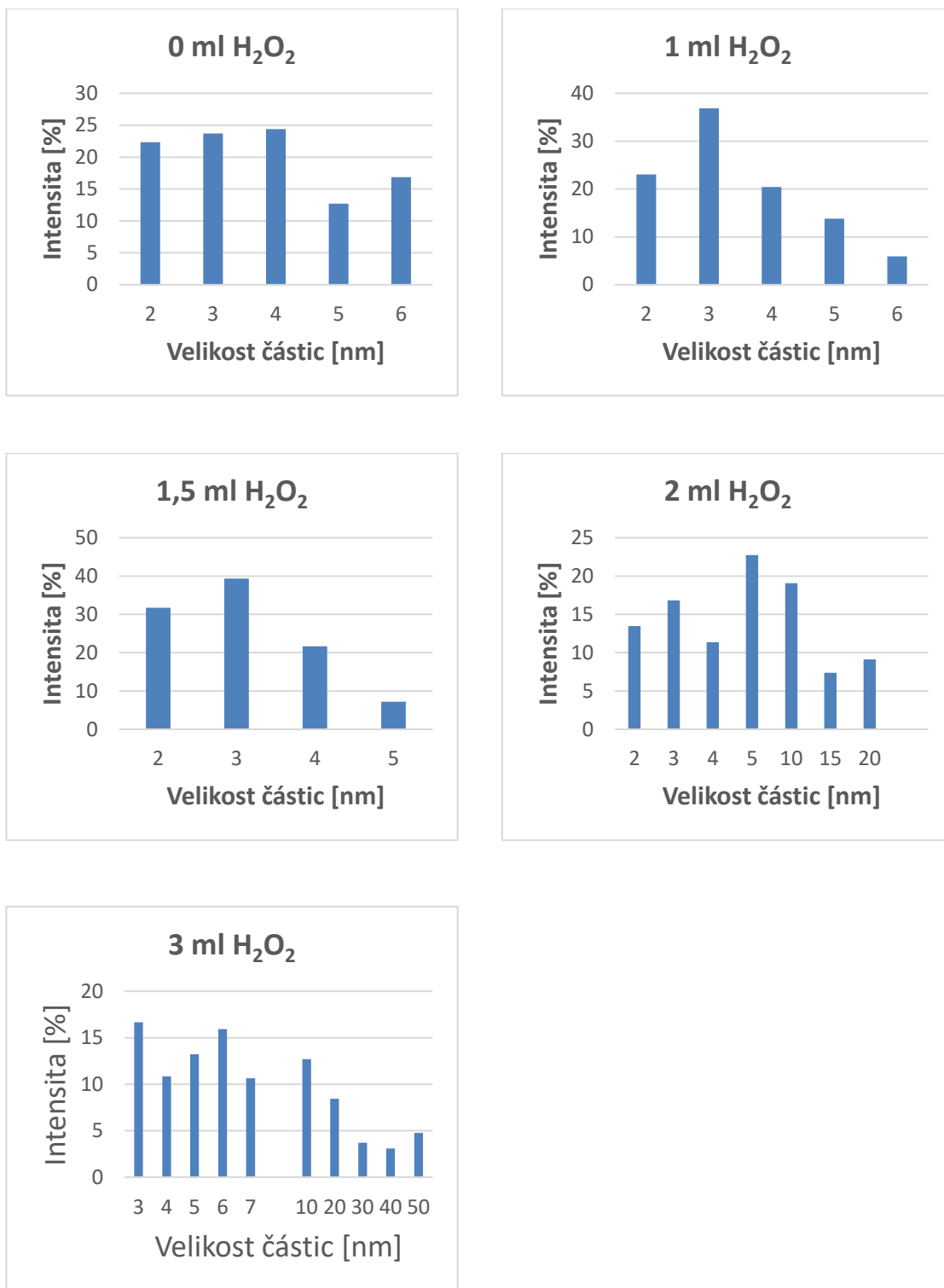
2 ml H₂O₂



3 ml H₂O₂



Obrázek 11: TEM snímky nanočástic stříbra připravených redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přídávky peroxidu vodíku.



Obrázek 12: Velikostní distribuce nanočástic stříbra připravených redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přídávky peroxidu vodíku.

Z výše uvedených distribucí částic je patrné, že s malými přídávky peroxidu vodíku lze připravit částice v rozmezí od 2 do 6 nm, zatímco při přídávku dvou a více mililitrů peroxidu začnou být v systému přítomny i větší částice. Po přídávku 2 ml a 3 ml se pak systém stává polydisperzní či lépe řečeno bimodální a vedle malých částic do 10 nm obsahuje i částice o velikostech v řádu desítek nanometrů. Evidentně je tak prokázána závislost velikosti připravených nanočástic stříbra na redox potenciálu redukčního systému (viz Tab. 2), který je řízen preoxidací části cínaté soli přídávkem peroxidu vodíku před vlastní redukcí.

Z velikostních distribucí částic (Obr. 12) byl podle vzorců (12)-(14) vypočítán aritmetický průměr velikosti částic \bar{d} (12), směrodatná odchylka σ (13) a polydisperzita částic Pd (PDI) (14). Takto vypočtené hodnoty jsou pak uvedeny v Tab. 2.

Aritmetický průměr velikosti částic:
$$\bar{d} = \frac{\sum x_i h_i}{N} \quad (12)$$

Směrodatná odchylka:
$$\sigma = \left(\frac{1}{N-1} \sum h_i (x_i - \bar{d})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Polydisperzita:
$$Pd = \left(\frac{\sigma}{\bar{d}} \right)^2 \quad (14)$$

Tabulka 2: Průměrná velikost částic a polydisperzita pro systémy připravené redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přídávky peroxidu vodíku

	Velikost [nm]	Standardní odchylka σ	PDI	Redox potenciál [mV]
0 ml	3,8	1,4	0,13	143
1 ml	3,3	1,2	0,14	154
1,5 ml	2,9	1,0	0,12	156
2 ml	3,7/13,6 (bimodální systém)	1,2/10,9	0,10/0,65	159
3ml	4,9/23,5 (bimodální systém)	1,4/23,9	0,09/1,03	171

4. Výsledky a diskuze

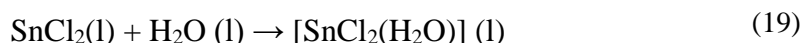
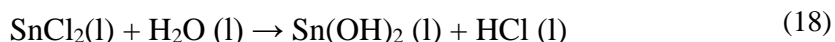
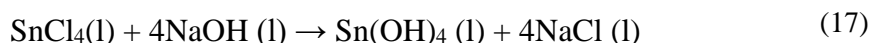
V rámci diplomové práce byl výzkum zaměřen do dvou směrů – jeden spočíval ve vývoji efektivní metody odstranění cínu z disperze nanočástic stříbra připravené podle postupu z bakalářské práce a druhá část výzkumu byla věnována řízené syntéze nanočástic stříbra využívající dvoukrokový proces. První krok přípravy velmi malých zárodečných částic vycházel z výše uvedené redukce diamminstříbrného komplexu cínatou solí, po němž následoval druhý krok syntézy využívající slabší redukční činidlo, díky němuž se vyredukováné kovové stříbro přednostně usazovalo na přítomných částicích z prvního kroku, které tak byly zvětšovány na požadovanou velikost.

4.1 Odstranění přebytečného cínu z primární disperze

V rámci bakalářské práce byly vyvinuta jednoduchá metoda přípravy velmi malých nanočástic stříbra, které jsou bohužel doprovázeny gelovitou sraženinou oxidhydroxidů solí cínu. Výsledná koncentrace cínu v koloidním systému v rámci této syntézy byla 0,01M, tedy 10x vyšší než koncentrace stříbra. Proto bylo testováno několik metod, jak lze z připraveného systému přebytečný cín odstranit.

Nejprve byla k odstranění cínu využita dialýza do různě koncentrované kyseliny sírové. Následně byla využita elektrolýza, kde jako katoda sloužila měděná elektroda a jako anoda elektroda uhlíková nebo platinová. Při použití platinové elektrody se na mědi podařilo cín vyloučit, avšak spolu s cínem se na katodě zároveň vyredukovalo i stříbro, což vedlo k velkým ztrátám, a proto byla tato metoda opuštěna.

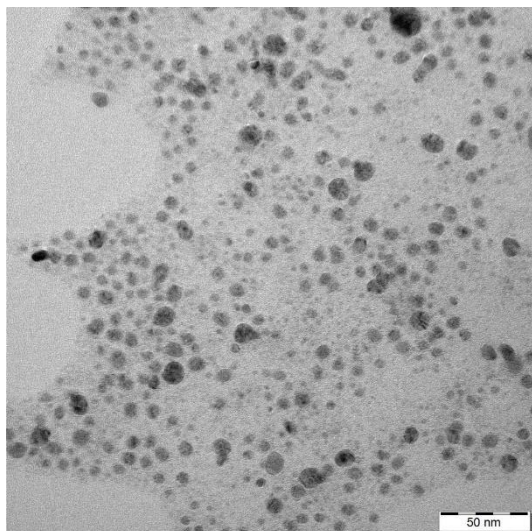
Jako nejlepší metoda se ukázala alkalizace systému vyvolávající agregaci připravených nanočástic stříbra za současné tvorby rozpustných solí cínu. (Viz rovnice (15), (16))



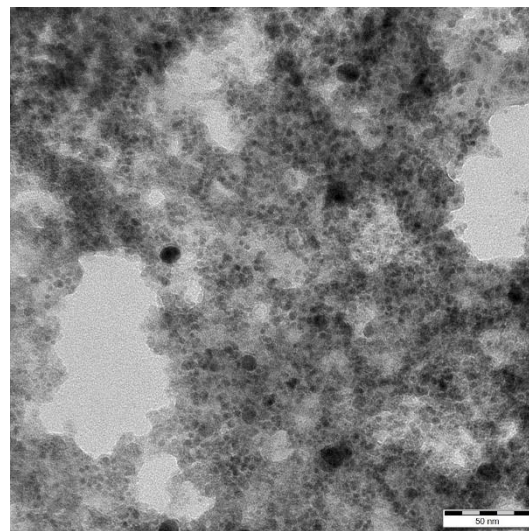
V rovnicích (18), (19) jsou pak zobrazeny reakce sloučenin cínu s vodou, při níž cínaté, a především cíničité ionty reagují za vzniku hydroxokomplexů, které jsou rozpustné ve vodě.

Alkalizace byla prováděna přidavkem NaOH na výslednou koncentraci $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, která byla nalezena jako optimální v rámci dílčí studie zaměřené na vliv koncentrace NaOH na separaci solí cínu od připravených nanočástic stříbra. Nanočástice stříbra vlivem tak vysokého přídavku NaOH agregují a soli cínu naopak přechází do rozpustných forem. Po odstředění v odstředivce Eppendorf po dobu 5 minut, při 4400 otáčkách za minutu a odlití kapalného podílu obsahující rozpuštěné cínaté sloučeniny lze stříbrné nanočástice pomocí ultrazvuku Q Sonica sonificators ($E = 2,062 \text{ J}$) během 1 minuty opět rozdispergovat do vody. Takto rozdispergované částice zůstávají díky přítomnosti PAA stabilní a jejich velikosti se téměř neliší od původního stavu před alkalizací (viz Obr. 14).

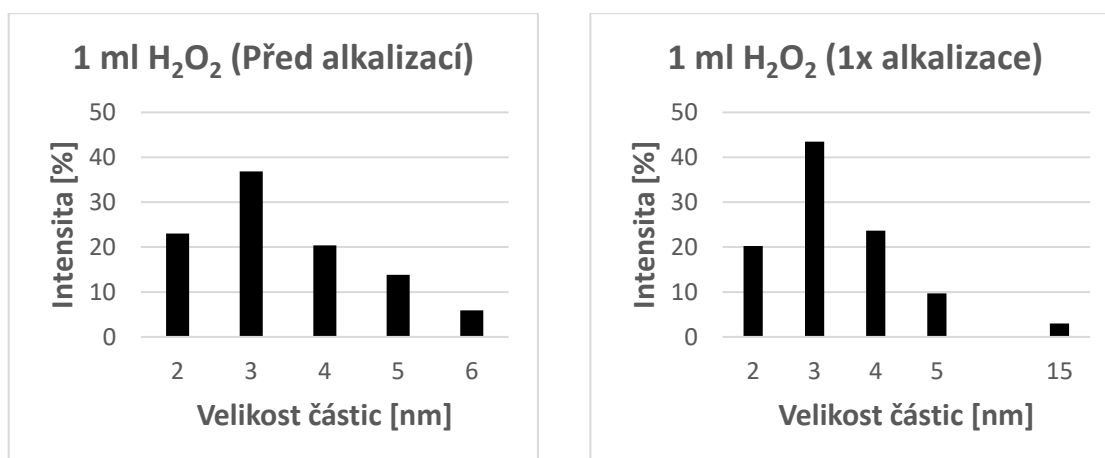
Před alkalizací



1x alkalizace



Obrázek 13: TEM snímky nanočástic stříbra připravených redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou 1 ml peroxidu vodíku před a po alkalizaci



Obrázek 14: Velikostní distribuce částic redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou 1 ml peroxidu vodíku před (vlevo) a po alkalizaci (vpravo)

Analýza obsahu cínu pomocí AAS v přečištěné disperzi ukázala, že jediný alkalizační krok nepostačuje pro odstranění veškerého přítomného cínu, proto byl opakován ještě dvakrát. Po třetí alkalizaci byl již obsah cínu pod limitem detekce použitého přístroje (viz Tab. 3). Čím více alkalizací je prováděno, tím dochází k větším ztrátám stříbra a systém se stává méně stabilní. V Tab. 4 jsou shrnuty procentuální úbytky stříbra po jednotlivých alkalizačních krocích. Z takto získaných dat je tedy patrné, že alkalizaci stačí provést 2x, přičemž nedochází k velkým ztrátám stříbra a zároveň dochází k odstranění více než 97 % cínu.

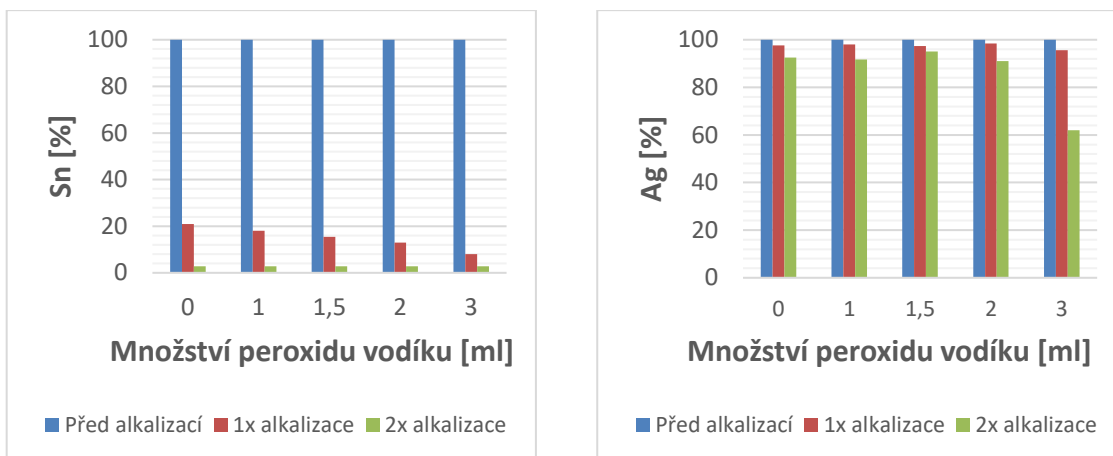
Tabulka 3: Procentuální zastoupení cínu v disperzi nanočástic stříbra po jednotlivých alkalizacích. Data jsou uvedena pro nanočástice připravené redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přídávky peroxidu vodíku

	1x alkalizace		2x alkalizace
	Sn [%]	σ [%]	Sn [%]
0 ml H ₂ O ₂	20,9	9,2	≤ 2,8
1 ml H ₂ O ₂	18,1	6,7	
1,5 ml H ₂ O ₂	15,4	2,2	
2 ml H ₂ O ₂	12,9	3,3	
3 ml H ₂ O ₂	8,0	1,5	

Z tabulky (Tab. 3) je patrná i závislost úspěšnosti odstranění cínu vlivem různého přídávku peroxidu vodíku pro částečnou oxidaci cínaté soli, přičemž se vzrůstajícím se zastoupením cíničitě soli se zdá být odstranění cínu jednodušší. To je velmi pravděpodobně způsobeno tím, že tvorba rozpustných (alkalických) cíničitanů vyžaduje nižší pH, než je tomu u cínatanů.

Tabulka 4: Procentuální zastoupení stříbra v disperzi nanočástic stříbra po jednotlivých alkalizacích. Data jsou uvedena pro nanočástice připravené redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přídávky peroxidu vodíku

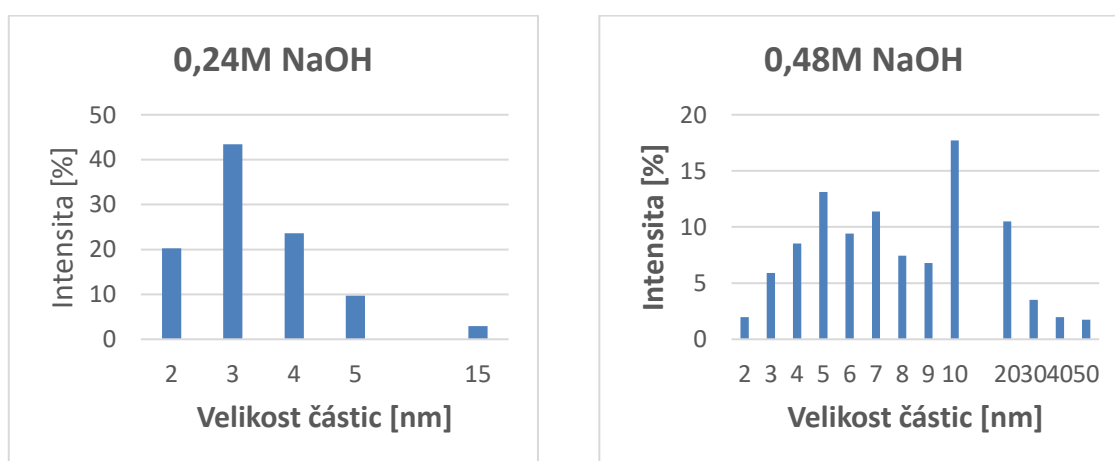
Název	1x alkalizace		2x alkalizace		3x alkalizace	
	Ag [%]	σ [%]	Ag [%]	σ [%]	Ag [%]	σ [%]
0 ml H ₂ O ₂	97,7	1,2	92,5	3,7	91,7	0,5
1 ml H ₂ O ₂	98,1	1,9	91,7	1,0	90,2	1,3
1,5 ml H ₂ O ₂	97,4	2,9	95,0	0,0	92,4	1,9
2 ml H ₂ O ₂	98,5	1,0	91,1	3,7	71,8	2,9
3 ml H ₂ O ₂	95,7	3,6	61,9	0,8	52,7	0,4



Obrázek 15: Grafy zobrazující procentuální zastoupení cínu a stříbra po jednotlivých alkalizacích

Ve výše uvedených grafech (Obr. 15) jsou zobrazena data z tabulek (Tab. 3, 4) zobrazující úbytky cínu a stříbra po jednotlivých alkalizacích. Z grafů je patrné, že se zvyšujícím se počtem alkalizací dochází k poklesu koncentrace stříbra. Obzvláště vysoké úbytky byly pozorovány u systémů s většími částicemi, které jsou velmi pravděpodobně způsobeny špatnou dispergovatelností těchto velkých částic po jejich agregaci. Tomu napovídá i skutečnost, že po sonikaci zůstával na dně nádoby prostým okem pozorovatelný pevný zbytek.

V rámci snahy dosažení vyšší účinnosti separace cínu již v prvním kroku byla testována i vyšší koncentrace přidaného hydroxidu sodného. Při použití dvojnásobné koncentrace hydroxidu, ale nedochází k lepšímu vysrážení stříbra, a navíc získáváme polydisperznější distribuci. (viz Obr. 16)



Obrázek 16: Velikostní distribuce částic připravených redukcí diamminstříbrného komplexu citratou solí po alkalizaci standardním přídatkem hydroxidu sodného (vlevo), a přídatkem o dvojnásobné koncentraci (vpravo)

4.2 Seeded Growth – řízené zvětšování nanočástic stříbra

Cílem této části práce byla řízená syntéza stříbrných nanočástic tak, aby bylo možno připravovat částice různé velikosti, ale se stejným stavem povrchu (chemické složení adsorbovaných vrstev). Jako zárodky byly použity částice připravené redukcí cínatou solí mající průměrnou velikost $2,9 \pm 1,0$ nm, jež byly připraveny s přídavkem 1,5 ml peroxidu vodíku k cínaté soli. První pokusy ukázaly, že odstranění cínu z této disperze vede k inaktivaci povrchu nanočástic stříbra pro jejich další růst v následném kroku, a proto byly připravené nanočástice v prvním kroku použity přímo pro druhý krok i s přítomnými solemi cínu.

V rámci optimalizace postupu pro druhý krok řízené syntézy bylo vyzkoušeno mnoho různých metod, jež jsou stručně popsány v následujících odstavcích.

Jeden z prvních přístupů používal stejné množství stříbrných iontů stejně jako v prvním kroku, přičemž na počátek byly přidány 2 ml zárodečných částic a místo silného redukčního činidla (chloridu cínatého) bylo použito slabé redukční činidlo. Jako redukční činidlo byly vyzkoušeny látky jako kyselina askorbová, citrát, glukosa a hydroxylamin. Avšak ani u jednoho z těchto připravených koloidů nebyl pozorován nárůst velikosti částic, a proto musela být tato metoda opuštěna.

Další způsob, jež byl testován k přípravě větších částic v druhém kroku byl založen na různém ředění primárních nanočástic a na následném přídavku dusičnanu stříbrného. Stejně tak byly vyzkoušeny i pokusy, u kterých se místo ředění nanočástic ředil dusičnan stříbrný a tím pádem bylo možné sestavit řadu připravenou s přídavky různě koncentrovaného dusičnanu, jež mělo mít vliv na výslednou velikost připravených částic, což se nakonec bohužel nepotvrdilo. Postup byl proto modifikován tak, že bylo přidáváno různé množství zárodečných částic. K těm bylo vždy přidáno stejné množství dusičnanu stříbrného a redukční látky (citrátu). Poté byl celý systém přiveden k varu. Naměřená absorpční spektra finálních systémů ovšem nevykazovala posun absorpčních maxim, jež by indikovala změnu velikosti částic, a proto ani tato metoda nebyla dále používána.

Následující pokus byl proveden s redukujícími cukry (glukosou a maltosou) a látkami používanými ve fotografickém průmyslu (hydrochinon, 4-aminofenol hydrochlorid). K nanočásticím byla přidána směs obsahující různě naředěný dusičnan

stříbrný spolu s amoniakem a redukční látkou. Tyto pokusy byly také provedeny pro různá množství zárodečných částic, avšak ani zde nebyl upozorován nárůst velikosti související s množstvím zárodečných částic, nebo naředěním dusičnanu stříbrného.

Jednou ze slibných metod bylo postupné přidávání dusičnanu stříbrného do směsi nanočástic stříbra a glukosy. U těchto pokusů došlo ke zřejmému posunu polohy absorpčního maxima pro nanočástice stříbra, avšak tento posun byl značně náhodný a nevykazoval tak jasnou závislost růstu velikosti částic na množství zárodečných částic. Tento postup byl evidentně silně závislý na vlastním provedení, přičemž i minimální změny v rychlosti přidavku či míchání tak měly vliv na výslednou velikost částic.

Nakonec se jako nejvhodnější postup ukázal ten dříve publikovaný pro řízenou syntézu nanočástic zlata dle Zieglera *et al.* [47] V tomto postupu je pro redukci využívána kyselina askorbová a ke stabilizaci citrát sodný. Po smíchání všech reakčních produktů je systém zahříván, což vyvolává mezičásticový zraclí proces, který u zlata vedl k tvorbě téměř monodisperzního systému částic kulovitého tvaru. [47]

Pro účely této práce byl celý postup modifikován následovně. Dané množství zárodečných částic (NanoAg1) bylo vodou zředěno do 20 ml a vloženo do baňky postavené na elektromagnetické míchačce, do níž byl během 30 minut postupně přidáván roztok A a B. Roztok A obsahoval dusičnan stříbrný AgNO_3 (0,2% w/v), zatímco roztok B obsahoval směs citrátu sodného (1% w/v) s kyselinou askorbovou (1% w/v). Ihned po kompletním přidavku všech reaktantů byla směs přivedena k varu a vařena po dobu 30 minut. Relativní poměr přidávaných roztoků dusičnanu stříbrného, citrátu sodného a kyseliny askorbové byl vždy 8:2:1. Ve studovaném případě byly pro jednotlivé kroky přidány objemy zásobních roztoků uvedené v následující tabulce. (Tab. 5)

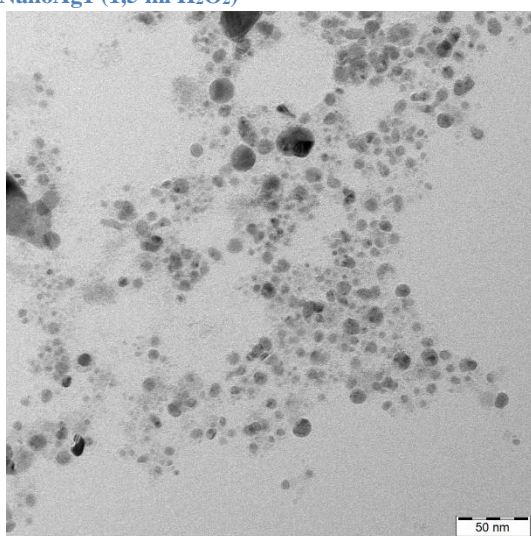
Tabulka 5: Množství zásobních roztoků [ml] potřebných pro různé kroky řízené syntézy

	zárodečné částice	dusičnan stříbrný	Citronan sodný	askorbová kyselina
NanoAg2	3	2	0,5	0,25
NanoAg3	4,5	2	0,5	0,25
NanoAg4	8	8	2	1

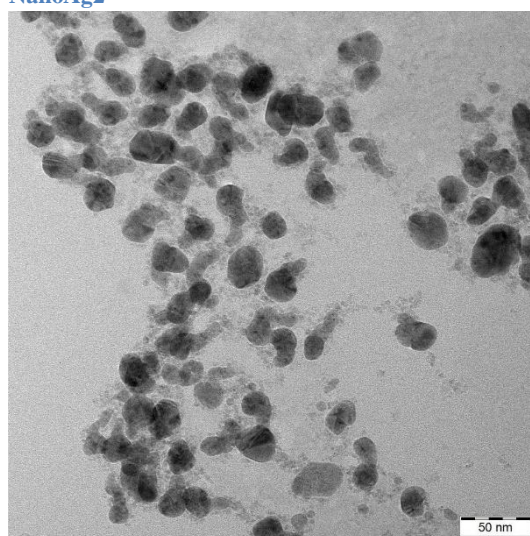
Jako zárodečné částice slouží vždy ty připravené v předchozím kroku. Pro NanoAg2, tedy druhý krok řízené syntézy jsou použity částice připravené v primárním kroku redukcí cínatou solí (s 1,5 ml peroxidu vodíku). Pro NanoAg3 jsou jako zárodky použity částice NanoAg2 a pro NanoAg4 částice NanoAg3.

Na následujících TEM snímcích jsou zobrazeny částice připravené v jednotlivých krocích řízené syntézy. NanoAg1 jsou připraveny redukcí cínatou solí s přídavkem 1,5 ml peroxidu vodíku. Tyto částice jsou pak použity na přípravu NanoAg2, ze kterých se následně připraví nanoAg3 a poté NanoAg4.

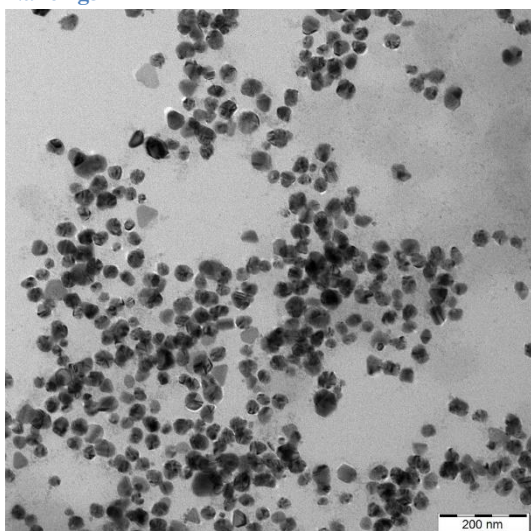
NanoAg1 (1,5 ml H₂O₂)



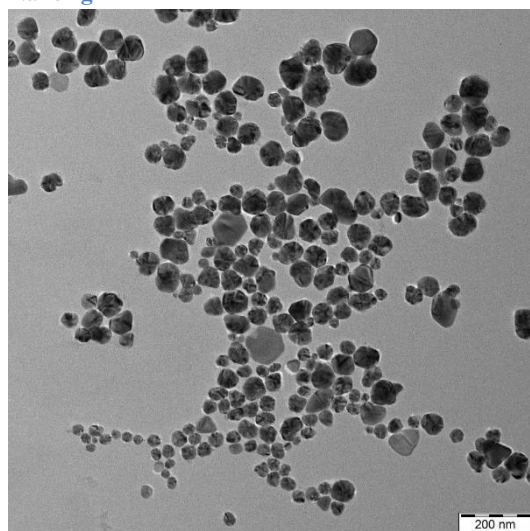
NanoAg2



NanoAg3

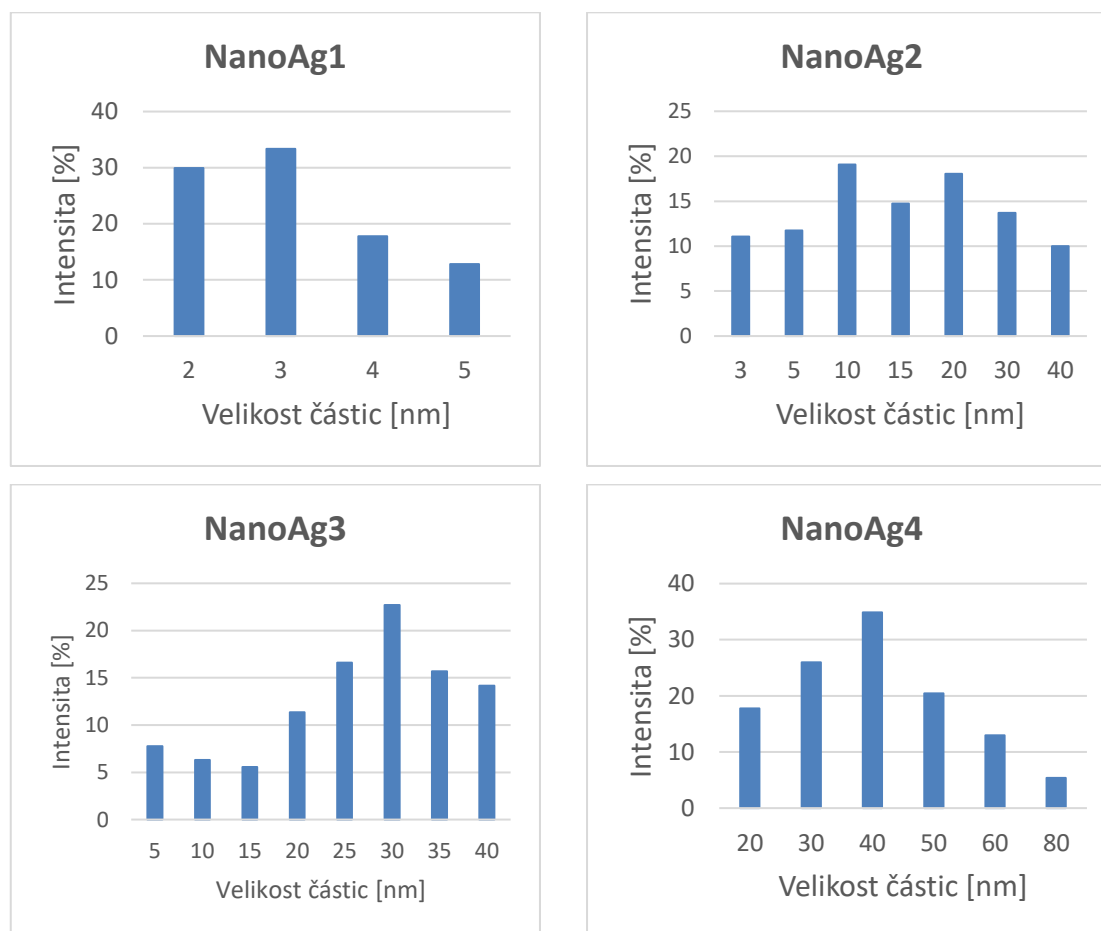


NanoAg4



Obrázek 17: TEM snímky pro řízenou syntézu částic postupem dle Zieglera

Z výše uvedených snímků (Obr. 17) je patrné, že s každým krokem řízené syntézy dochází k růstu velikosti částic. V případech, že jsou na začátku přítomné v reakční směsi již předem připravené nanočástice, probíhá celý děj mechanismem heterogenní nukleace, což znamená že se přidané ionty stříbra adsorbují na již připravené nanočástice (zárodky), kde po redukci přispívají k nárůstu jejich velikosti. Velikostní distribuce (Obr. 18) získané vyhodnocením TEM snímků, z nich vypočítané velikosti a polydisperzity jsou uvedeny v následující tabulce. (Tab. 6)



Obrázek 18: Velikostní distribuce řízeně připravených nanočástic postupem dle Zieglera

Tabulka 6: Průměrná velikost částic a polydisperzita částic připravených řízenou syntézou postupem dle Zieglera

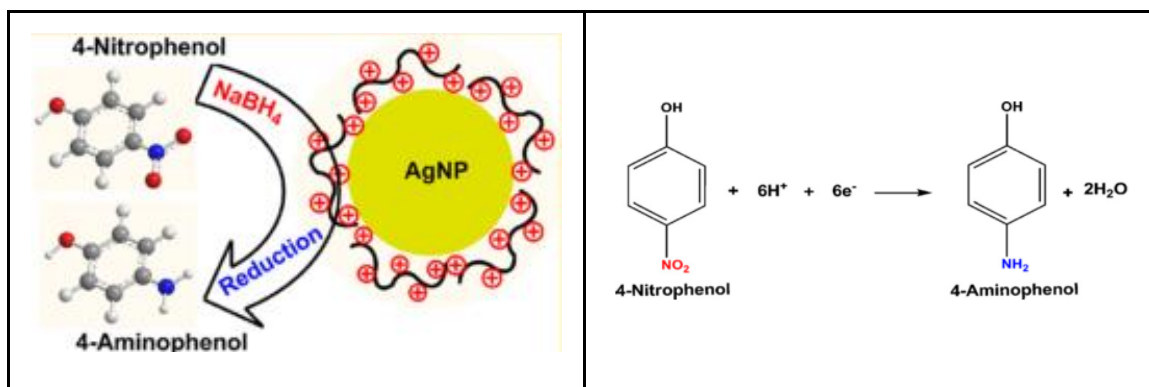
	d [nm]	PDI	σ [nm]	Předpokládaná velikost [nm]
NanoAg1	2,9	0,12	1,0	---
NanoAg2	17,0	0,45	11,4	20,7
NanoAg3	26,2	0,15	10,3	32,9
NanoAg4	40,6	0,13	14,8	60,3

Nakonec byly na řízeně připravených částicích provedeny testy katalytické aktivity (viz následující kapitola). Z těchto systémů nebyl odstraňován cín, protože po provedených ředěních primárního systému jeho koncentrace klesla na cca 10 % (již v disperzi NanoAg2).

4.3 Katalytická aktivita připravených systémů před a po alkalizaci

K potencionální aplikaci stříbrných nanočástic patří katalýza reakcí, jež za standartních podmínek probíhají velmi pomalu. V tomto případě byla jako modelová reakce zvolena redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Redukce 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným je z hlediska termodynamiky možná, ale bez přítomnosti katalyzátoru probíhá jen velmi pomalu. Přídavkem tetrahydridoboritanu sodného do nitrofenolu dojde v důsledku změny pH z kyselého do silně alkalického k zintenzivnění žlutého zabarvení a posunu absorpčního spektra, jež může být následně monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie. Během redukce pak dochází k postupnému snižování absorpce v blízkosti 400 nm a navyšování v oblasti 300 nm, což je vlnová délka charakteristické absorpce 4-aminofenolu. (Obr. 20) [48]

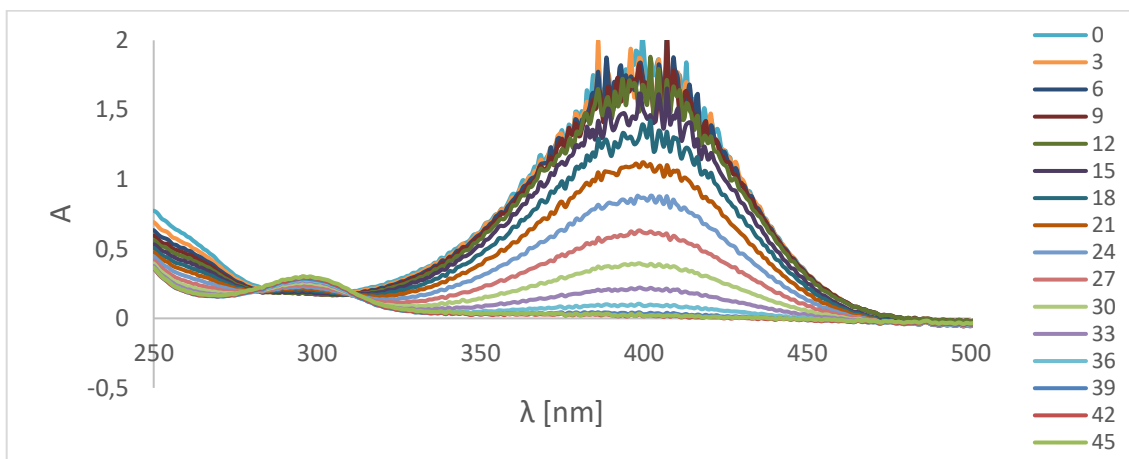
Následující experimenty byly zaměřeny na studium katalytické aktivity připravených nanočástic stříbra a vlivu alkalizace tohoto systému na jejich výslednou aktivitu. Jak už bylo zmíněno výše, k měření katalytické aktivity stříbra byla použita modelová reakce redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol (Obr. 19) podle následujícího postupu.



Obrázek 19: Schéma redukce nitrofenolu na aminofenol [2, 3]

Do křemenné kyvety byly postupně přidány 2 ml nitrofenolu o koncentraci $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, 50 μ l disperze nanočástic, 450 μ l vody a těsně před zahájením měření bylo přidáno 500 μ l 0,06 mol/dm³ tetrahydridoboritanu sodného. Aby bylo možné určit, zda mají připravené nanočástice katalytické účinky byla zároveň změřena i rychlost redukce nitrofenolu bez přítomnosti stříbrných nanočástic a to tak, že místo 50 μ l disperze nanočástic bylo přidáno 50 μ l destilované vody.

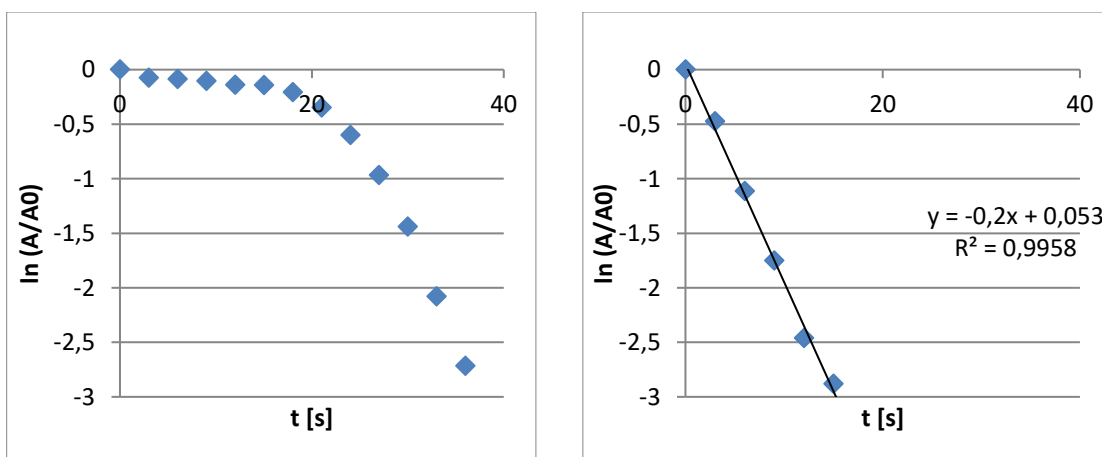
Časové průběhy absorpčních spekter naměřených pro katalyzovanou reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol byly proměřeny v rozsahu od 250 do 500 nm. Jedno z typických spekter pro reakci katalyzovanou pomocí nanočástic stříbra je zobrazeno na Obr.20.



Obrázek 20: Časový průběh spektra naměřeného během redukce nitrofenolu na aminofenol pro nealkalizovaný systém připravený redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí bez preoxidace peroxidem vodíku.

Absorbance 4-nitrofenolu je přímo úměrná koncentraci podle Lambert-Beerova zákona a tím pádem může být rychlostní konstanta (k) (Tab. 7) určena z lineární závislosti $\ln(A/A_0)$ na čase (příklad grafu na Obr. 21), kde je A_0 počáteční absorbance reakčního systému a A absorbance v daném čase. Lineární závislost $\ln(A/A_0)$ na čase byla získána z dat uvedených na Obr. 20 a to přesně z absorpčních maxim pro vlnovou délku 400 nm.

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \quad (20)$$



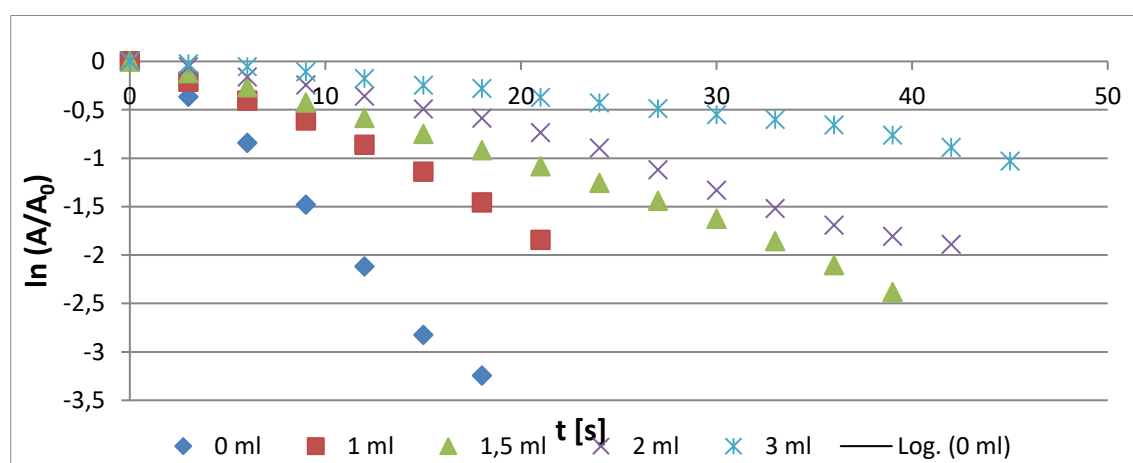
Obrázek 21: Graf závislosti $\ln(A/A_0)$ na čase pro nealkalizovaný systém připravený redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí bez preoxidace peroxidem vodíku.

Ke zrychlení redukce 4-nitrofenolu avšak nedochází ihned po přidání tetrahydridboritanu sodného, což je způsobeno časem potřebným k aktivaci katalytického povrchu nanoAg. [50] Redukce 4-nitrofenolu byla tedy indikována až s prvním poklesem absorpčního píku (Obr. 21, vlevo) jako t_0 a všechna data naměřena před tímto časem t_0 byla odstraněna. (Obr. 21, vpravo)

Katalytická aktivita byla naměřena pro systémy nanoAg připravené redukcí cínatou solí preoxidované přidávkou 0-3 ml peroxidu vodíku. V následující tabulce jsou pro různé přidávky peroxidu vodíku zobrazeny závislosti $\ln(A/A_0)$ na čase, z nichž jsou následně vypočítané rychlostní konstanty uvedené v následující tabulce. (Tab. 7)

Tabulka 7: Rychlostní konstanty pro nanočástice stříbra připravené redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přidávkami peroxidu vodíku

	$k [s^{-1}]$	$\sigma [s^{-1}]$
nitrofenol	0,0004	0,0001
0 ml	0,2098	0,0284
1 ml	0,0811	0,0066
1,5 ml	0,0441	0,0221
2 ml	0,0396	0,0130
3 ml	0,0267	0,0069



Obrázek 22: Graf závislosti $\ln(A/A_0)$ na čase pro nealkalizované systémy připravené redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přidávkami peroxidu vodíku

Z hodnot v Tab. 7 je zřejmé, že se katalytická aktivita se zvyšujícím se přidávkou peroxidu vodíku snižuje. Nejlepším katalyzátorem je disperze připravená bez přidávky peroxidu vodíku, tedy nanoAg připravené při nejvyšší hodnotě redox potenciálu redukčního činidla. Takto připravená disperze obsahuje nejmenší částice, které mají největší plochu povrchu a tím pádem mají předpoklad stát se nejlepším katalyzátorem.

K porovnání rychlostních konstant této katalýzy s ostatními, jež jsou uvedené v literatuře není zcela vhodné porovnávat pouze rychlostní konstanty, a proto je potřeba vypočítat aktivitní parametr $\kappa = k/m$, což je rychlostní konstanta k dělená celkovou hmotností přidaného katalyzátoru m . [48]

V následující tabulce (Tab. 8) jsou zaznamenány rychlostní konstanty a z nich vypočítané aktivitní parametry pro zde připravený systém (NanoAg (0 ml H₂O₂)) a pro systémy uvedené v literatuře.

Tabulka 8: Rychlostní konstanty a aktivitní parametry dříve připravených stříbrných nanočástic získané pro redukci nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným

Nanočástice	Ag [mg]	d [nm]	k [s ⁻¹]	κ [s ⁻¹ g ⁻¹]	článek
TAC-Ag-1,4	4,000	1000	$3,64 \cdot 10^{-4}$	0,091	[51]
4. [NaBH ₄]/[AgNO ₃]	0,022	7,7	$2,19 \cdot 10^{-3}$	99,55	[52]
Ag (SDS)	0,003	20 - 40	$3,00 \cdot 10^{-3}$	927,1	[53]
AgNP-PG-5K	0,004	65	$5,55 \cdot 10^{-3}$	1387,5	[48]
NanoAg (0 ml H ₂ O ₂)	0,005	2,9	$20,98 \cdot 10^{-2}$	39142	-

Z dat viz (Tab. 8) je patrné, že použitý postup poskytuje částice s velkou katalytickou aktivitou. Oproti druhému nejlepšímu systému je až 30 x více katalyticky aktivní.

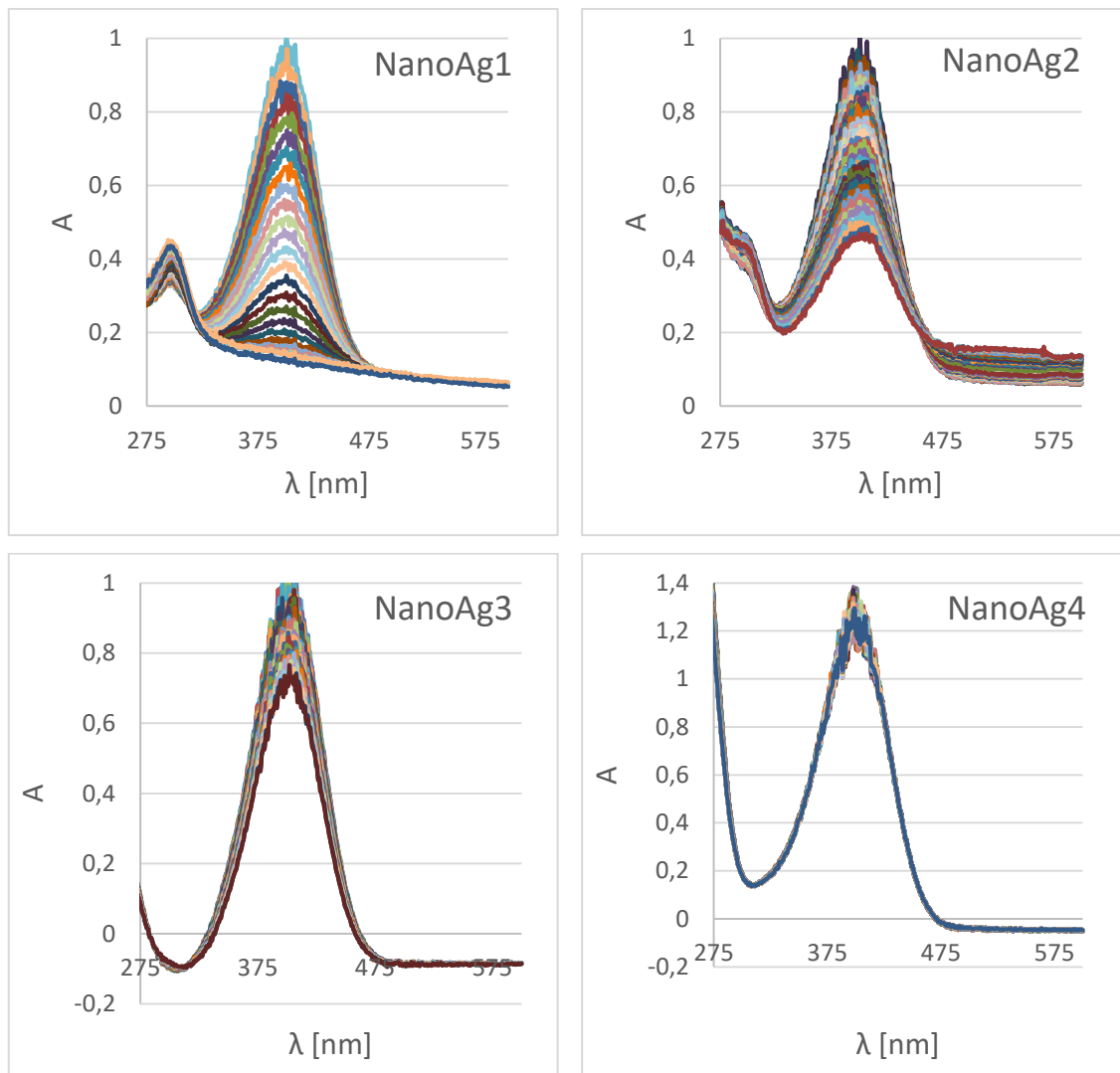
Katalytická aktivita byla taktéž naměřena pro nanočástice stříbra přečištěné po 1. a 2. alkalizaci. Ze získaných výsledků je patrné, že s každou alkalizací nanočástice ztrácejí část své katalytické aktivity.

Tabulka 9: Rychlostní konstanty pro nanočástice stříbra před alkalizací a po 1. a 2. alkalizací. Data jsou uvedena pro nanočástice připravené redukcí diamminstříbrného komplexu cínatou solí preoxidovanou různými přídávky peroxidu vodíku

	Před alkalizací		1x alkalizace		2x alkalizace	
	k [s ⁻¹]	σ [s ⁻¹]	k [s ⁻¹]	σ [s ⁻¹]	k [s ⁻¹]	σ [s ⁻¹]
0 ml	0,2098	0,0284	0,0049	0,0007	0,0018	0,0008
1 ml	0,0811	0,0066	0,0063	0,0045	0,0037	0,0003
1,5 ml	0,0441	0,0221	0,0081	0,0068	0,0035	0,0005
2 ml	0,0396	0,0130	0,0035	0,0012	0,0022	0,0005
3 ml	0,0267	0,0069	0,0056	0,0036	0,0020	0,0008

4.4 Katalytická aktivita nanočástic stříbra připravených dle Zieglera

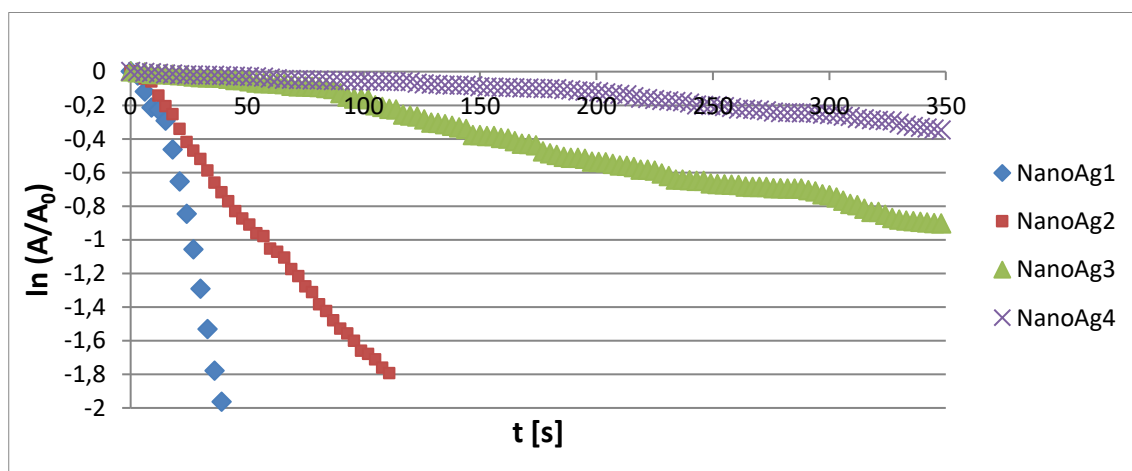
Katalytická aktivita nanočástic stříbra připravených dvoukrokovou syntézou podle Zieglera byla studována ve stejném reakčním systému jako katalytická aktivita nanočástic stříbra připravených redukcí cínatou solí (kap. 4.3). Z tabulky (Tab. 8, 10) je patrný nárůst velikostí, což by se následně mělo projevit i na katalytických vlastnostech nanočástic, a tedy i na jejich rychlostních konstantách.



Obrázek 23: Časový průběh spektra naměřeného během redukce nitrofenolu na aminofenol katalyzované připravenými nanočásticemi stříbra připravenými postupem dle Zieglera

Z výše uvedených grafů (Obr. 23) je patrná postupná změna rychlosti redukce nitrofenolu na aminofenol. NanoAg1 nejvíce urychluje danou reakci, a proto dochází k velmi výraznému poklesu absorbance nitrofenolu v oblasti 400 nm, zatímco u dalších kroků řízené syntézy za stejný čas k tak výraznému poklesu nedojde. To se následně projevuje ve velikosti rychlostních konstant uvedených v tabulce (Tab. 10).

Stejně jako v kapitole 4.3 byla data uvedená na Obr. 23 pro vlnovou délku 400 nm přenesena do grafu (Obr. 24) zobrazující závislost $\ln A/A_0$ na čase, z jejichž směrnice byly získány rychlostní konstanty uvedené v (Tab. 10).



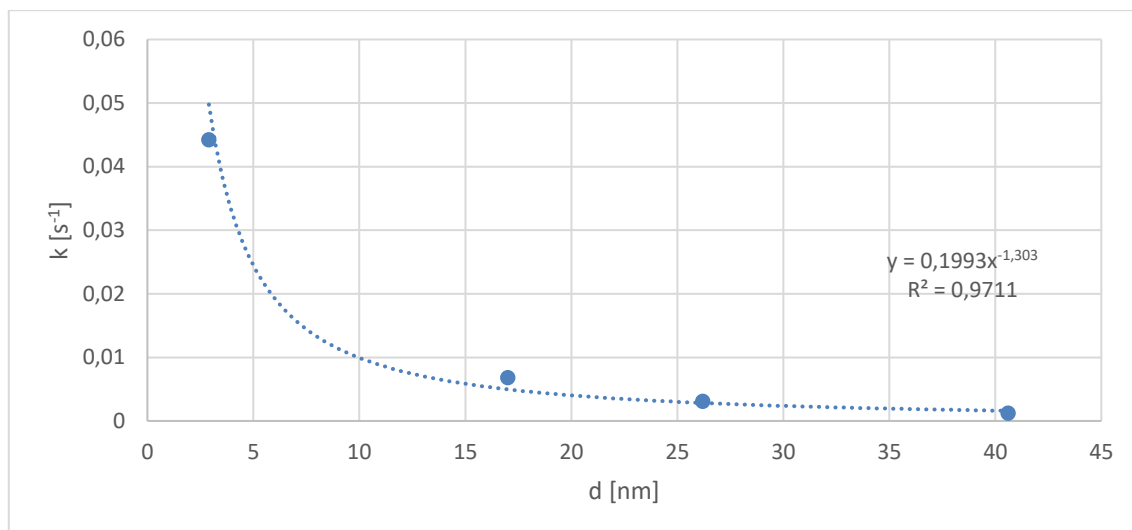
Obrázek 24: Graf závislosti $\ln(A/A_0)$ na čase získaného během redukce nitrofenolu na aminofenol katalyzované nanočásticemi stříbra připravenými postupem dle Zieglera

Tabulka 10: Rychlostní konstanty pro redukci nitrofenolu katalyzované připravenými nanočásticemi stříbra postupem dle Zieglera

	$k [s^{-1}]$	$\sigma [s^{-1}]$	$d [nm]$
nitrofenol	0,0004	0,0001	-
NanoAg1	0,0442	0,0109	2,9
NanoAg2	0,0068	0,0005	17,0
NanoAg3	0,0031	0,0003	26,2
NanoAg4	0,0012	0,0001	40,6

Z dat uvedených v předchozí tabulce (Tab. 10) je patrné, že NanoAg1 nejvíce urychluje danou reakci, zatímco u nanočástic z dalších kroků řízené syntézy rychlost reakce klesá. To je způsobené postupným nárůstem velikosti částic v každém kroku, přičemž schopnost katalyzovat se vzrůstající velikostí částic klesá (Obr. 25).

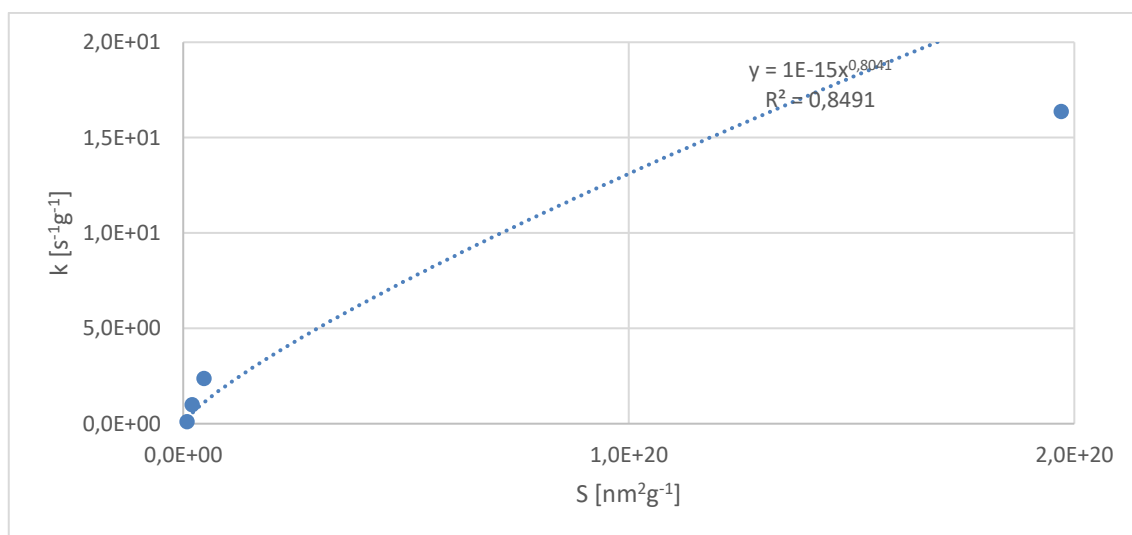
Podle Langmuir-Hinshelwoodova modelu jsou tetrahydridoboritanové ionty spolu s nitrofenolem adsorbované na povrch nanočástic a předávají jim elektrony, jež následně redukuje 4-nitrofenol na 4-aminofenol, který se poté z povrchu nanočástic desorbuje. Z toho modelu taktéž plyne závislost rychlostní konstanty na velikosti povrchu částic $k = f(S^2)$ resp. $k = f(d^{-2})$ (Obr. 26). [53]



Obrázek 25: Závislost rychlostní konstanty naměřené pro Zieglerovu syntézu na velikosti připravených částic

Tabulka 11: Rychlostní konstanty pro redukcí nitrofenolu katalyzované připravenými nanočásticemi stříbra postupem dle Zieglera spolu s dalšími daty potřebnými k sestavení grafu na Obr. 25, 26, 27

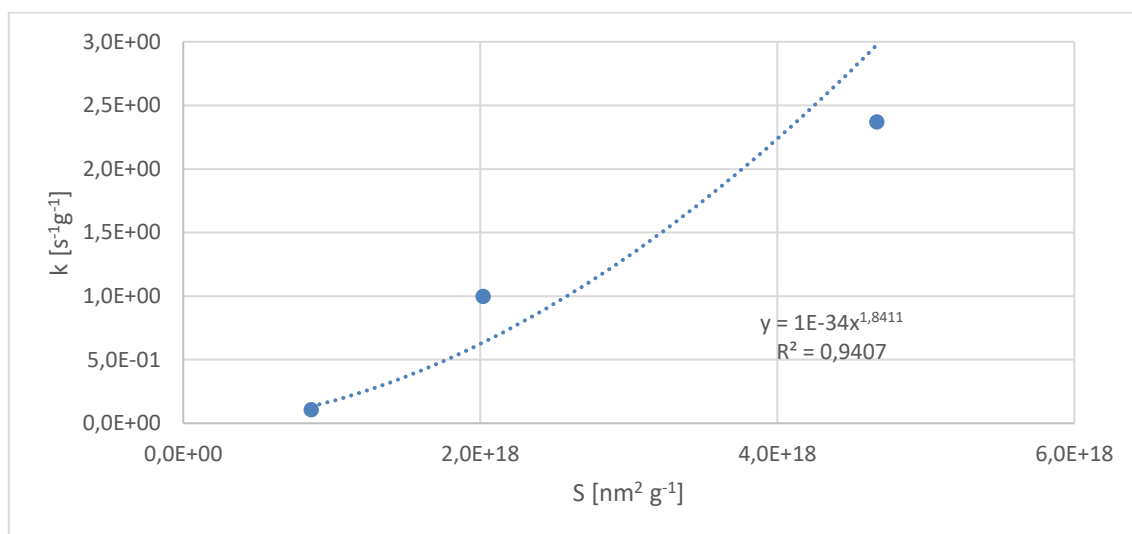
	d [nm]	k [s ⁻¹]	m(Ag) [g]	N [částic]	S celk [nm ²]	k [s ⁻¹ g ⁻¹]	S [nm ² g ⁻¹]
NanoAg1	2,9	0,0442	2,70E-03	2,01E+16	5,32E+17	16,37	1,97E+20
NanoAg2	17	0,0068	2,86E-03	1,47E+13	1,34E+16	2,37	4,67E+18
NanoAg3	26,2	0,0031	3,11E-03	2,92E+12	6,29E+15	1,00	2,02E+18
NanoAg4	40,6	0,0012	1,13E-02	1,88E+12	9,74E+15	0,11	8,62E+17



Obrázek 26: Závislost rychlostní konstanty vztažené na gram katalyzátoru naměřené pro Zieglerovu syntézu na celkové ploše povrchu připravených částic

Na Obr. 26 je patrný velký rozdíl mezi NanoAg1 a 1. zvětšovací krokem (NanoAg2). Z těchto dat tedy nelze jednoznačně určit, zda reakce probíhá dle Langmuir-Hinshelwood nebo Eley-Rideal mechanismu. V literatuře bylo však naznačeno, že se u částic menších než 5 nm katalytická aktivita pravděpodobně mění jinak

než s jejich velikostí, a proto byl bod pro NanoAg1 vynechán. Následně získaná závislost (Obr. 27) již jednoznačně prokazuje mechanismus dle Langmuira, jímž je v literatuře mechanismus obvykle popisován pro částice větší než 5-10 nm. [54]



Obrázek 27: Závislost rychlostní konstanty vztážené na gram katalyzátoru naměřené pro Zieglerovu syntézu (NanoAg2 – NanoAg4) na celkové ploše povrchu připravených částic

5. Závěr

V rámci diplomové práce byla studována řízená syntéza nanočástic stříbra. Nanočástice stříbra o průměrné velikosti $2,9 \pm 1$ nm byly připraveny modifikovanou Tollensovou metodou využívající redukce diamminstříbrného komplexu cínatou solí a stabilizované polyakrylátem sodným o molekulové hmotnosti 8000. U takto připravených nanočástic se výzkum rozdělil na dva směry, a to řízenou syntézu nanočástic stříbra a vývoj metody pro odstranění přebytku redukční látky ze systému.

U řízené přípravy nanočástic stříbra bylo využito malých částic připravených v prvním kroku, po kterém následoval krok druhý, ve kterém byla pro řízené zvětšování primárně připravených nanočástic aplikována metoda řízené přípravy nanočástic zlata popsaná Zieglerem *et al.* Zde byl jako slabé redukční činidlo používána kyselina askorbová, díky níž se stříbro přednostně usazovalo na částicích připravených v prvním kroku. V rámci této metody byla optimalizována rychlost přidavku reakčních látek tak, aby nedocházelo k lokálnímu přesycení, a tudíž k nerovnoměrnému rozdělení stříbra mezi zárodečné částice a tím pádem ke vzniku polydisperzního systému. Dále byl sledován vliv přidaného množství dusičnanu stříbrného, který zde sloužil jako zdroj stříbra, na růst velikosti primárních nanočástic a zvětšování na požadovanou velikost - dosaženo bylo zvětšení primárních částic (cca 3 nm) až na 40 nm.

U připravených nanočástic byla otestována katalytická aktivita. Provedené testy potvrdily pokles rychlosti modelové reakce redukce nitrofenolu na aminofenol tetrahydridoboritanem sodným s postupným nárůstem velikosti částic. Jak je známo, rychlost reakce se zvyšuje s rostoucí plochou povrchu nanočástic, jež roste s poklesem velikosti částic. Nejlepší katalytické vlastnosti tedy měly nejmenší částice NanoAg1 o velikosti $2,9 \pm 1,0$ nm s rychlostní konstantou $0,0442 \pm 0,0109$ s⁻¹.

Druhý směr, jímž se výzkum ubíral byl vývoj metod pro odstranění redukční látky ze systému. Pro odstranění cínu bylo vyzkoušeno několik metod, přičemž tou nejvhodnější byla alkalizace systému pomocí koncentrovaného hydroxidu sodného, jež způsobil precipitaci nanočástic stříbra a rozpuštění sloučenin cínu. Kapalný podíl byl po odstředění jednoduše odlit, čímž se nám podařilo odstranit cca 80 % cínu v jediném kroku. K pevnému podílu obsahující nanočástice stříbra byla přidána destilovaná voda, v níž byly nanočástice pomocí ultrazvuku opět rozdispergovány.

Z analýzy provedené na AAS bylo patrné, že jedna alkalizace nestačí na odstranění veškerého cínu, a proto byla alkalizace provedena celkem 2x, přičemž po druhé alkalizaci bylo v systému přítomno méně než 3 % původního množství cínu.

6. Summary

The aim of this diploma thesis was to study the tailored methods for silver nanoparticles preparation. Silver nanoparticles with an average diameter of $2,9 \pm 1$ nm were prepared by modified Tollens method. Diammin-silver complex was reduced by tin (II) compounds and stabilized by polyacrylic acid (Mw 8000). The further research was divided into two parts. One of them was focused on tailored methods for silver nanoparticles preparation and the other one on finding a sufficient way for removal of the abundance of reducing agent from the system.

In the case of study of tailored methods for silver nanoparticles preparation, small nanoparticles prepared in the first step were used as “seeds” in the second step. There was applied the method to increase the size of primary prepared silver nanoparticles, as described by Ziegler *et al.* Ascorbic acid was used as a weak reducing agent, whose presence helped silver ions to reduce on a surface of nanoparticles already existing in the solution (those who were prepared in the first step). Within this method the addition rate of reactants was optimized to avoid local saturation which would led to unequal distribution between seed particles, which would increase the polydispersion of the system. Afterwards the influence of the concentration of silver nitrate (which was used as a source of the silver) on the growth of primary nanoparticles and their extension to the required size was studied. Various combinations of those factors led to the preparation of silver nanoparticles with an average size ranging from 3 to 40 nm.

Nanoparticles prepared by this method were also tested as a catalytic agent reducing nitrophenol by borohydride. The experiments proved a decrease of reaction rate with an increase of nanoparticle's size. It is already known that there is an increase of the catalytic activity with the decrease of the particle size, which is caused by the enlargement of the catalytic surface. The best catalytical properties had the smallest particles NanoAg1 with an average diameter of $2,9 \pm 1$ nm and rate constant $0,0442 \pm 0,0109$ s⁻¹.

Second aim of this work was to find a method for removal of tin compounds (reducing agent) from the system. Many methods were tested, but the most efficient one was alkalization of the system by concentrated sodium hydroxide, which led to the precipitation of silver nanoparticle's and dilution of tin compounds.

Liquid phase was easily separated after centrifugation and as a result 80 % of tin was removed in this step. Afterwards distilled water was added to the solid part containing silver nanoparticles and nanoparticles were redispersed by ultrasound. According to AAS analysis was obvious that one alkalization is not efficient enough to remove all tin present in the system and that's why alkalization was done twice, after which less than 3 % of original amount was measured in the system.

7. Použité zdroje

- [1] D. J. Shaw, *Introduction to colloid & surface chemistry*, 4th ed. Butterworth-Heinemann, 2003.
- [2] L. Kvítek and A. Panáček, *Základy koloidní chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2007.
- [3] K. S. Birdi, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 2nd ed. CRC Press, 2003.
- [4] S. . Sun, *Physical chemistry of macromolecules. Basic principles and issues*, 2nd ed. Jamaca, New York: John Wiley & sons, inc., 2004.
- [5] J. Novák, *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz*. 2015.
- [6] P. Ghosh, *Colloid and Interface Science*. Indian Institute of Technology Guwahati: Elsevier, 2009.
- [7] M. I. Kelly, Lester, R. A. Loomis, R. L. Schwartz, and S. P. Walch, “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shpe and Dielectric Environment,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 5639, no. 97, pp. 9195–9206, 1997.
- [8] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Ávalos-Borja, F. F. Castellón-Barraza, and A. Posada-Amarillas, “Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 27, no. 1–2, pp. 104–112, 2005.
- [9] H.-A. Kim, J.-K. Seo, T. Kim, and B.-T. Lee, “Nanometrology and its perspectives in environmental research,” *Environ. Health Toxicol.*, vol. 29, p. e2014016, 2014.
- [10] D. Mayers, *Surfaces, Interfaces and Colloids — Principles and Applications, Second*, vol. 51, no. 3. 2000.
- [11] H. Du and L. Xi, “Electric double-layer transistors: a review of recent progress,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 17, pp. 5641–5673, 2015.
- [12] S. H. Doerr and R. A. Shakesby, “Handbook of Soil Sciences Properties and Processes, second edition,” *Handb. Soil Sci. Prop. Process. Second Ed.*, pp. 515–525, 2011.
- [13] Y. Yang *et al.*, “Combination of digestive ripening and seeding growth as a generalized route for precisely controlling size of monodispersed noble monometallic, shell thickness of core-shell and composition of alloy nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 256–264, 2010.
- [14] El-Nour, “Synthesis and applications of silver nanoparticles,” *Arab. J. Chem.*, vol. 3, no. 3, pp. 135–140, 2010.
- [15] P. Řezanka, K. Záruba, and V. Král, “Potenciál modifikovaných nanočástic v analytické chemii,” *Chem. List.*, vol. 101, no. 11, pp. 881–885, 2007.
- [16] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, “Synthesis of Monodisperse

- Spherical Nanocrystals Angewandte,” *Angew. Chemie*, vol. 46, pp. 4630–4660, 2007.
- [17] S. Jana, “Advances in nanoscale alloys and intermetallics: low temperature solution chemistry synthesis and application in catalysis,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 43, pp. 18692–18717, 2015.
- [18] L. Kvítek, R. Prucek, A. Panáček, R. Novotn, J. Hrbáč, and R. Zbořil, “The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, pp. 1099–1105, 2004.
- [19] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution,” *Chemical Reviews*. pp. 7610–7630, 2014.
- [20] R. Zong, X. Wang, S. Shi, and Y. Zhu, “Kinetically controlled seed-mediated growth of narrow dispersed silver nanoparticles up to 120 nm: secondary nucleation, size focusing, and Ostwald ripening,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 9, p. 4236, 2014.
- [21] S. Agnihotri, S. Mukherji, and S. Mukherji, “Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 3974–3983, 2014.
- [22] P. Suchomel, R. Prucek, A. Panáček, and L. Kvitek, “Two - Step Preparation of Silver Nanoparticles,” *J. Sci. Conf. Proc.*, vol. 3, pp. 1–4, 2011.
- [23] L. Kvítek *et al.*, “Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles,” *J. Phys. Chem.*, vol. 112, no. 15, pp. 5825–5834, 2008.
- [24] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, “Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles,” *Chem. Mater*, no. 26, pp. 2313–2322, 2001.
- [25] V. K. Sharma, R. A. Yngard, and Y. Lin, “Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 83–96, 2009.
- [26] K. Tiede, M. Hassellöv, E. Breitbarth, Q. Chaudhry, and A. B. A. Boxall, “Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 3, pp. 503–509, 2009.
- [27] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, and R. P. VanDuyne, “Nanosphere lithography: Tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 10549–10556, 2000.
- [28] P. Vavřínová, Danuše, Matějka, “Spektroskopie při analýze přípravku Chamomilla vulgaris,” *Chem. List.*, vol. 107, pp. 245–249, 2013.
- [29] D. Rioux and M. Meunier, “Seeded Growth Synthesis of Composition and Size-Controlled Gold-Silver Alloy Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 23, pp. 13160–13168, 2015.

- [30] N. Shirtcliffe, U. Nickel, and S. Schneider, "Reproducible preparation of silver sols with small particle size using borohydride reduction: For use as nuclei for preparation of larger particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 211, no. 1, pp. 122–129, 1999.
- [31] Y. Yin, Z.-Y. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, and S. 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 mixi," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 522–527, 2002.
- [32] T. Gajda, P. Sipos, and H. Gamsjäger, "The standard electrode potential of the Sn⁴⁺/Sn²⁺ couple revisited," *Monatshefte für Chemie*, vol. 140, no. 11, pp. 1293–1303, 2009.
- [33] V. N. Richards, N. P. Rath, and W. E. Buhro, "NIC Pathway from a Molecular Precursor to Silver Nanoparticles : The Prominent Role of Aggregative Growth," *Chem. Mater.*, no. 20, pp. 3556–3567, 2010.
- [34] J. Turkevich, "Colloidal Gold. Part I HISTORICAL AND PREPARATIVE ASPECTS, MORPHOLOGY AND STRUCTURE," *Gold Bull*, vol. 18, no. 3, pp. 86–91, 1985.
- [35] T. Sugimoto, "Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, no. 1, pp. 106–118, 2007.
- [36] A. Henglein and M. Giersig, "NIC Formation of Colloidal Silver Nanoparticles : Capping Action of Citrate," *J. Phys. Chem. B*, vol. 46556, no. 2, pp. 9533–9539, 1999.
- [37] N. Zheng, J. Fan, and G. D. Stucky, "One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 20, pp. 6550–6551, 2006.
- [38] M. Thiele and A. Knauer, "High-Throughput Synthesis of Uniform Silver Seed Particles by a Continuous Microfluidic Synthesis Platform," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 38, no. 7, pp. 1131–1137, 2015.
- [39] L. Rivas and S. Sanchez-Cortes, "Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the Raman enhancement factor," *Langmuir*, vol. 17, pp. 574–577, 2001.
- [40] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, "Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length," *Langmuir*, vol. 18, no. 20, pp. 7515–7520, 2002.
- [41] R. Shankar, B. Bin Wu, and T. P. Bigioni, "Wet Chemical Synthesis of Monodisperse Colloidal Silver Nanocrystals Using Digestive Ripening," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 38, pp. 15916–15923, 2010.
- [42] S. I. Stoeva, V. Zaikovski, B. L. V Prasad, P. K. Stoimenov, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, "NIC Reversible transformations of gold nanoparticle morphology," *Langmuir*, vol. 21, no. 23, pp. 10280–10283, 2005.

- [43] M. L. Lin, F. Yang, and S. Lee, “Digestive ripening for self-assembly of thiol-capped gold nanoparticles: The effects of adding dodecanethiol and reflux-heating,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 448, no. 1, pp. 16–22, 2014.
- [44] P. Sahu and B. L. V Prasad, “Time and temperature effects on the digestive ripening of gold nanoparticles: Is there a crossover from digestive ripening to Ostwald ripening?,” *Langmuir*, vol. 30, no. 34, pp. 10143–10150, 2014.
- [45] P. Sahu and B. L. V. Prasad, “Effect of digestive ripening agent on nanoparticle size in the digestive ripening process,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 525–526, pp. 101–104, 2012.
- [46] L. Hochvaldova and L. Kvítek, “Vliv redoxního potenciálu redukční látky na syntézu nanočástic stříbra,” Univerzita Palackého Olomouc, 2016.
- [47] C. Ziegler and A. Eychmüller, “Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15 - 300 nm,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 11, pp. 4502–4506, 2011.
- [48] B. Baruah, G. J. Gabriel, M. J. Akbashev, and M. E. Booher, “Facile synthesis of silver nanoparticles stabilized by cationic polynorbornenes and their catalytic activity in 4-nitrophenol reduction Facile synthesis of silver nanoparticles stabilized by cationic polynorbornenes and their catalytic activity,” *Langmuir*, vol. 29, no. 13, pp. 4225–4234, 2013.
- [49] P. Veerakumar, M. Velayudham, K. L. Lu, and S. Rajagopal, “Polyelectrolyte encapsulated gold nanoparticles as efficient active catalyst for reduction of nitro compounds by kinetic method,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 439–440, pp. 197–205, 2012.
- [50] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, and M. Ballauff, “Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 17, p. 5577, 2012.
- [51] M. H. Rashid and T. K. Mandal, “Synthesis and catalytic application of nanostructured silver dendrites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 45, pp. 16750–16760, 2007.
- [52] J. Wang, J. Liu, X. Guo, L. Yan, and S. F. Lincoln, “The formation and catalytic activity of silver nanoparticles in aqueous polyacrylate solutions,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 10, no. 3, pp. 432–439, 2016.
- [53] P. Suchomel, A. Panacek, R. Prucek, R. Zboril, and L. Kvitek, “Synthesis of Small Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity in 4- Nitrophenol Reduction,” 2013, no. October, pp. 1–8.
- [54] P. Suchomel *et al.*, “Simple size-controlled synthesis of Au nanoparticles and their size-dependent catalytic activity,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018.