

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra fyzikální chemie



Veronika PYTLIKOVÁ

**Příprava kompozitů nanočástic stříbra na oxidu hlinitém,
zirkoničitém, zinečnatém za využití sonochemického přístupu**

Bakalářská práce

Studijní obor: Bioorganická chemie B1407

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Robert Prucek, PhD.

Olomouc 2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Olomouci, 08.01.2015

.....

Podpis

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Veronika Pytlíková

Název práce: Příprava kompozitů nanočástic stříbra na oxidu hlinitém, zirkoničitém, zinečnatém za využití sonochemického přístupu

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie

Školitel: Doc. RNDr. Robert Pucek, PhD.

Rok obhajoby práce: 2015

Abstrakt: Cílem bakalářské práce je studium přípravy kompozitů nanočástic stříbra za využití sonochemického přístupu, kde jako nosiče nanočástic stříbra byly použity oxid hlinitý, zirkoničitý a zinečnatý. Tyto kompozity byly připravovány chemickou redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným či hydrazin hydrátem. Obsah stříbra v kompozitech byl stanoven pomocí metody AAS. Vybrané kompozity byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Klíčová slova: Nanokompozity, nanočástice stříbra, oxid hlinitý, oxid zirkoničitý, oxid zinečnatý, sonochemie.

Počet stran: 42

Jazyk: Čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Veronika Pytliková

Title: Sonochemical preparation of Ag@ZnO, Ag@Al₂O₃, and Ag@ZrO₂ nanocomposites

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Advisor: Doc. RNDr. Robert Pucek, PhD.

The year of presentation: 2015

Abstract: The aim of the thesis is the study of the preparation of silver nanocomposites by sonochemical approach. These composites were prepared by sonochemical reduction of silver nitrate with sodium borohydride or hydrazine hydrate. The amount of silver was determined by AAS method. Selected composites were characterized using the scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Nanocomposites, silver nanoparticles, aluminum oxide, zirconium oxide, zinc oxide, sonochemistry.

Number of pages: 42

Language: Czech

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce panu Doc. RNDr. Robertu Pruckovi Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a trpělivost při přípravě této práce.

Obsah:

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. DISPERZNÍ SYSTÉMY	8
2.1.1. Rozdělení disperzních soustav	8
2.1.2. Kolidně disperzní systémy	9
Rozdělení kolidních soustav	10
2.1.3. Kinetické vlastností.....	10
Sedimentace	11
2.1.4. Optické vlastnosti.....	12
Rozptyl světla.....	12
Absorpce záření.....	13
2.1.5. Elektrické vlastností.....	14
2.1.6. Stabilita	15
2.2. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	17
2.3. PŘÍPRAVA NANOČÁSTIC STRÍBRA	19
2.3.1. Příprava chemickou redukcí.....	19
2.3.2. Příprava za využití ultrazvuku	20
2.3.3. Příprava za využití sonochemického přístupu:	20
2.3.4. Příprava za využití UV záření.....	21
2.4. VYUŽITÍ NANOČÁSTIC STRÍBRA	22
2.4.1. Antibakteriální účinky.....	22
2.4.2. Katalytické aplikace	22
2.4.3. Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie	23
2.6. PŘÍPRAVA A VYUŽITÍ NANOKOMPOZITŮ NA BÁZÍ OXIDŮ.....	24
2.6.1. Ag@ZnO	24
2.6.2. Ag@ZrO ₂	24
2.6.3. Ag@Al ₂ O ₃	25
2.6.4. Ag@SiO ₂	25
2.6.5. Au@Fe ₂ O ₃	26
2.6.6. Au@TiO ₂	26
2.6.7. M@Fe ₃ O ₄ (M= Ag, Au, Pt, Pd)	26
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST:	27
3.1 CHEMIKÁLIE.....	27
3.2 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	27
3.3 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY	27
3.3.1 Příprava kompozitu Ag@ZnO	27
3.3.2 Příprava kompozitu Ag@ZrO ₂	28
3.3.3 Příprava kompozitu Ag@Al ₂ O ₃	29
4. VÝSLEDKY A DISKUZE:	30
5. ZÁVĚR:	37
6. SUMMARY:	38

1. ÚVOD

V dnešní době se rozvoj technologií soustřeďuje kolem výzkumu nanočástic. Jsou to částice, jejichž alespoň jeden rozměr se pohybuje v rozmezí 1-100 nm. Nanomateriály se staly díky svým unikátním optickým, katalytickým, elektrickým a biologickým vlastnostem středem vědeckého zájmu. Z důvodů svých malých rozměrů vykazují vlastnosti, které není možné pozorovat u částic s velikostí mikrometrů či milimetrů. Využití nanomateriálů nalezneme v mnoha oblastech běžného života jako na příklad elektronika, zdravotnictví, chemický průmysl.

Významnou roli v oblasti nanomateriálů mají nanočástice stříbra, které díky snadné přípravě a širokému spektru využití jsou předmětem zkoumání v mnoha oblastech výzkumu. Stříbro bylo již odedávna využíváno díky, jak svým optickým vlastnostem (barvení skla a keramiky), tak biologickým účinkům. Nanočástice stříbra našly své uplatnění v oblasti medicíny, textilního průmyslu, elektroniky, katalýzy či zesílené Ramanové spektroskopie.

Nanočástice stříbra (mimo jiné nanočástice) lze připravit pomocí dvou přístupů: dispergační metody nebo kondenzační metody. U dispergačních metod dochází k rozptýlení částic hrubě disperzních soustav za tvorby menších. V případě kondenzačních metod jednotlivé atomy či molekuly jsou spojovány do větších útvarů [1]-[4].

Velmi výhodná je syntéza kompozitních nanomateriálů, které kombinují vlastností dvou či více látek v jednom produktu. Tvorbou stříbrných kompozitů s oxidy kovů získáváme produkty, ve kterých zůstávají zachované užitečné vlastnosti stříbra, navíc obohacené o vlastnosti oxidů, jakými jsou mechanická pevnost, tepelná stabilita, nízká toxicita a schopnost adsorbovat látky na svůj povrch. Vzniklé kompozity jsou využitelné v oblasti katalytických, optických, elektrických a mechanických aplikací [5], [6].

Předkládaná bakalářská práce se zabývá studiem přípravy nanočástic stříbra za využití sonochemického přístupu, kdy jako nosiče byly použity oxidy hliníku, zirkonu a zinku. Kompozity stříbra na oxidu zinečnatém mají značné využití při degradaci organických barviv či destrukci bakterií, dále také jako senzory, fotodetektory či katalyzátory. $\text{Ag@Al}_2\text{O}_3$ a Ag@ZrO_2 jsou využívány jako katalyzátory automobilových motorů, kde slouží k odstraňování nespálených uhlovodíků, k oxidaci oxidu uhelnatého, případně k redukci oxidu dusíku na molekulární dusík [7]-[11].

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Disperzní systémy

Rozlišujeme dva druhy disperzních systémů: heterogenní a homogenní. Obsahuje-li disperzní soustava dvě fáze, kde jedna tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí, pak nazýváme takovou soustavu heterogenní (nestejnorodou). Mezi částicemi dispergované fáze a prostředím, kterým je obklopená, existuje určitá hranice tzv. fázové rozhraní. Částice heterogenní soustavy je možno pozorovat přímo buď optickým, nebo elektronovým mikroskopem.

Pokud disperzní soustava obsahuje dvě složky a jen jednu fázi, tvoří jedna složka opět disperzní fázi a druhá disperzní prostředí. Takový systém se nazývá homogenní (stejnorodý). Složka disperzního fáze je ve složce, která tvoří disperzní prostředí, rozptýlena v tak drobných částicích, že zde nelze uvažovat o rozhraní mezi těmito částicemi a disperzním prostředím. Příkladem takového systému může být mořská voda [12].

2.1.1. Rozdělení disperzních soustav

Disperzní systémy můžeme dělit na základě různých kritérií, jakými jsou velikost či tvar dispergovaných částic anebo skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze. Na základě velikosti jsou disperze rozdělovány na tři typy- analytický disperzní, hrubě disperzní a koloidně disperzní. Systémy s částicemi do 1 nm jsou roztoky nízkomolekulárních látek, ve kterých jsou disperzní částice, co do velikosti, srovnatelné s molekulami disperzního prostředí. Takové systémy se nazývají analytický disperzní. Disperzní částice tohoto systému nejsou viditelné ani elektronovým mikroskopem, přítomnost více složek lze prokázat pouze chemickou analýzou. Systémy s velkými částicemi, které obsahují značný počet molekul, se nazývají hrubě disperzní. Pokud jsou jejich částice viditelné pouhým okem (větší než 50 μm), označují se jako makrodisperzní. Mikrodisperzní systémy obsahují částice pozorovatelné optickým mikroskopem (do 1 μm) [13]. Koloidně disperzní systémy obsahují částice o velikosti 1-500 nm, které jsou viditelné ultramikroskopem.

Dle tvaru dispergovaných částic lze rozdělit systémy na korpuskulárně, laminárně a fibrilárně disperzní. Korpuskulární částice jsou izometrické, mají rozměry

ve všech třech prostorových směrech přibližně stejné. Laminární částice mají tvar destiček nebo lamel, u kterých dva rozměry převládají nad třetím. Fibrilární částice mají tvar tyčinek nebo vláken, u nichž jeden rozměr převládá [14].

Na základě skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí lze rozdělit koloidní a hrubě disperzí systémy do osmi skupin [12].

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	Disperze	
		koloidní	hrubé
Plynný	Plynný	X	X
	Kapalný	Aerosoly (mlhy)	Děšť, mlhy
	Tuhý	Aerosoly (dýmy)	Prach, dýmy
Kapalné	Plynný	Pěny	Bublíny, pěny
	Kapalný	Emulze	Emulze
	Tuhý	Lyosoly	Suspenze
Tuhé	Plynný	Tuhé pěny	Tuhé pěny
	Kapalný	Tuhé emulze	Tuhé emulze
	Tuhý	Tuhé soly	Tuhé směsi, např. eutektika

Tab. 1: Rozdělení disperzních systémů na základě disperzní fáze a disperzního prostředí [14]

2.1.2. Koloidně disperzní systémy

Koloid je označení pro dvou nebo více fázovou disperzní soustavu, ve které alespoň jedná z fází obsahuje částice o velikosti 1-1000 nm. Koloidní soustavy jsou charakteristické velkým stupněm rozptýlení částic disperzní fáze v disperzním prostředí. Koloidní částice mají velmi specifické vlastnosti, které se nevyskytují ani u hrubě disperzních systémů, ani u systémů analytických. Koloidní soustavy totiž na rozdíl od pravých roztoků obsahují částice větší než molekuly a tudíž vykazují vlastnosti samotné fáze. Pro koloidní systémy je charakteristický jejich vysoký specifický povrch (souhrnná plocha povrchů jednotlivých částic), který je odpovědný především jak za jejich vysokou katalytickou aktivitu, tak rovněž za termodynamickou nestálost [15].

Rozdělení koloidních soustav

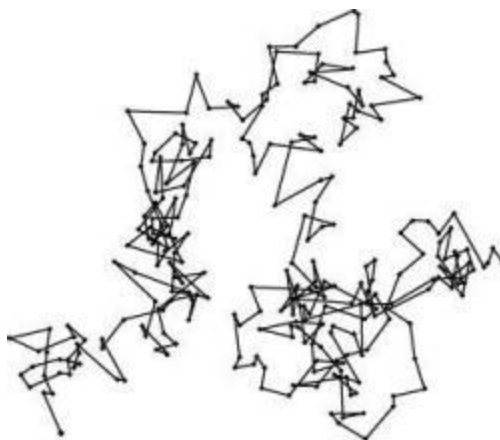
Na základě způsobu vzniku a stálosti se koloidní soustavy dají rozdělit do tří skupin. Lyofilní koloidy neboli vratné jsou homogenní systémy, které vznikají samovolně a jsou tedy obvykle termodynamicky stabilní. Mezi koloidní částicí a disperzním prostředím je neostře fázové rozhraní. Mnohdy jsou tyto koloidní soustavy nazývány jako koloidní roztoky.

Lyofobní koloidy jsou heterogenní systémy, na jejichž vytvoření je třeba vynaložit energii. Mají ostře ohraničené fázové rozhraní. Jsou termodynamicky nestálé, proto tyto systémy je třeba stabilizovat, buď elektrickým nábojem, nebo ochrannou vrstvou lyofilního koloidu.

U asociativních koloidů vzniká koloidní částice asociací malých organických molekul bifilního charakteru, tzv. povrchově aktivních látek (PAL). Koloidní částice se v tomto případě nazývá micela [16], [17].

2.1.3. Kinetické vlastnosti

Disperzní částice jsou obklopeny molekulami disperzního prostředí, které vykonávají translační pohyby a jejich nárazy je do tepelného pohybu uváděna i částice. Její pohyb nahodile mění směr, protože nárazy molekul disperzního prostředí jsou náhodné a z různých stran. Intenzita tohoto pohybu roste s teplotou a klesá s velikostí dispergovaných částic (u částic větších než 4 μm již není znatelná). Důsledkem translačního tepelného pohybu molekul je samovolné vyrovnání koncentrace. Brownův pohyb se projevuje zejména v difúzi a osmóze [18].



Obr. 1: Ukázka Brownova tepelného pohybu [19]

Difúzí složky ve směsi je relativní pohyb vzhledem k dané směsi. Tento pohyb je způsoben nerovnoměrným rozložením chemických potenciálů v různých místech směsi a trvá tak dlouho, dokud soustava nedosáhne termodynamické rovnováhy. Difúze umožňuje dělení směsí, které je nejčastěji uskutečňováno jako výměna hmoty mezi dvěma stýkajícími se fázemi [20].



Obr. 2: Difúze [21]

Osmózou se nazývá děj, který nastává při vyrovnávání nestejných koncentrací roztoků, stýkajících se přes polopropustnou (semipermeabilní) membránu. Přes tuto membránu můžou proniknout pouze molekuly rozpouštědla, protože částice větších rozměrů neprojdou jejími póry. V nejjednodušším případě při osmóze nastává vyrovnávání koncentrací mezi roztokem a čistým rozpouštědlem, což vede k toku rozpouštědla směrem do roztoku, tedy opačným směrem než probíhá difúze rozpuštěné látky. Hnací silou tohoto pohybu je osmotický tlak. Osmóza umožňuje separaci koloidů od nízkomolekulárních látek. Separací metody založené na principu osmózy jsou dialýza, ultrafiltrace, elektrodialýza, elektrofiltrace [12].

Sedimentace

Na rozdíl od pravých roztoků je pohyb částic disperzní fáze v koloidních soustavách významně ovlivněny působením gravitační síly (výjimkou jsou nejmenší částice o velikosti v řádu jednotek až desítek nm). Vlivem gravitace se koloidní částice v soustavě rozdělí tak, že největší částice jsou koncentrovány v blízkosti dna nádoby (sedimentují). Hrubé disperze jsou sedimentačně nestálé, zatímco vysoce disperzní soustavy (pravé roztoky) jsou sedimentačně stálé. Sedimentace u těchto molekul je vyvážena tepelným pohybem. Koloidní systémy s nejmenšími částicemi se z hlediska

sedimentačního chování podobají pravým roztokům, kdežto ty s největšími částicemi naopak hrubým disperzím. U velmi malých částic disperzní fáze může totiž Brownův pohyb (difúze) eliminovat snahu částic sedimentovat. U velkých částic se Brownův pohyb skoro neuplatňuje [19]. Urychlení ustavení sedimentační rovnováhy umožňují odstředivky, nebo lépe ultracentrifugy, kde je slabá gravitační síla nahrazena o několik řádů vyšší silou odstředivou, která způsobuje sedimentaci i nejmenších koloidních částic [12].

2.1.4. Optické vlastnosti

Optické vlastnosti koloidních soustav závisí zejména na fyzikálních vlastnostech koloidních částic, zejména jejich velikosti, elektrické vodivosti a vlastní absorpci světla látkou tvořící disperzní fázi [16]. Při dopadu světelného paprsku na koloidní soustavu je možno pozorovat průchod, lom, odraz, rozptyl světla nebo absorpci s přeměnou energie světelného paprsku na teplo [22].

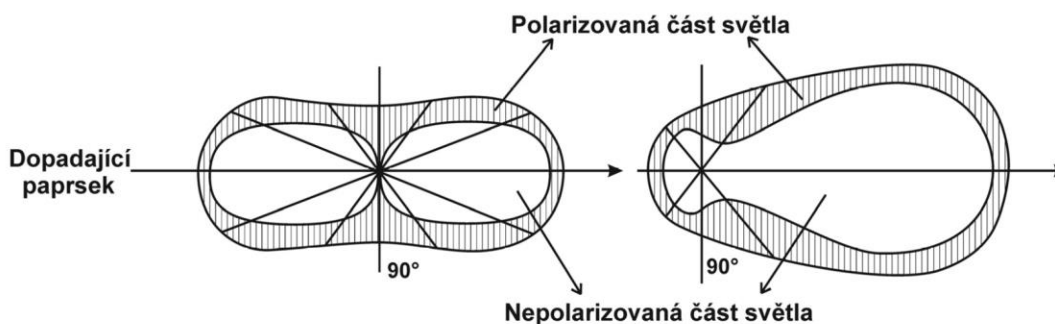
Rozptyl světla nastává pouze, pokud je vlnová délka větší než velikost částice disperzní fáze. Pokud však je vlnová délka mnohem menší ve srovnání s velikostí částice, dochází k odrazu světla, což se projevuje jako zákal [23].

Rozptyl světla

Světlo se rozptyluje, když prochází libovolným prostředím s výjimkou vakua. V částicích se předpokládá neustálá krátkodobá existence elektrických dipólů, které náhodně vznikají vlivem neustálých oscilací kladných nábojů jader a záporných nábojů elektronů. Tento jev má za následek disperzi světla. Homogenní prostředí (plyny, kapaliny, analytické disperze) rozptylují pouze malou část vstupujících paprsků. V hrubých a koloidních systémech je rozptyl světla mnohem intenzivnější [14]. Kromě velikostí rozptyl světla také závisí na vlnové délce dopadajícího světla- kratší vlnové délky jsou rozptylovány více (modré nebe).

Rozptyl světla byl poprvé kvalitativně pozorován v 17. století Tyndallem, po kterém byl pojmenován efekt rozšiřujícího se paprsku, který prochází disperzním prostředím [12]. Při rozptylu je intenzita světla, které je rozptýleno částicí úměrná druhé mocnině objemu částice a nepřímo úměrná čtvrté mocnině vlnové délky dopadajícího světla. Tato teorie platí pouze pro malé, kulovité částice ($R < \lambda/10$), které jsou od sebe dostatečně daleko, neabsorbují světlo a jsou elektricky nevodivé [24].

Rozptyl světla lze znázornit pomocí Mieových vektorových diagramů, kde se vynáší intenzita nepolarizovaného a polarizovaného světla, vyjádřená libovolnou veličinou (např. zářivý tok) v podobě rádiusvektorů směřujících všemi směry od bodu zobrazujícího částici, a konce vektorů se spojují plnou čarou.



Obr. 3: Mieovy diagramy pro rozptyl světla [12]

Na principu rozptylu záření pracuje tzv. ultramikroskop, který lze použít k nepřímému pozorování koloidních částic. V ultramikroskopu se totiž pozoruje světlo rozptýlené koloidními částicemi. Jednotlivé částice jsou vidět jako světelné body na tmném pozadí [12].

Absorpce záření

Při absorpci záření hmotou dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření, což způsobuje změnu energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Absorpcí záření dochází ke zvýšení vnitřní energie molekul systému, která se přemění na tepelnou. Absorpci světla látkou A popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon cd \quad (1)$$

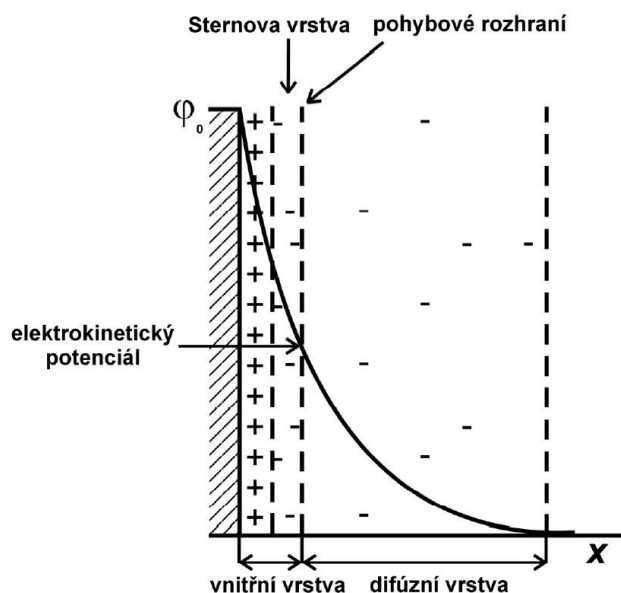
kde I je intenzita prošlého záření látkou, I_0 je intenzita světla, které dopadá na látku, ϵ je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka vrstvy, kterou prošel paprsek.

2.1.5. Elektrické vlastnosti

Jevy, při kterých dochází k přemísťování tuhých částic nebo kapaliny působením potenciálového rozdílu nebo tento potenciál vzniká při pohybu částic či kapaliny, se označují jako elektrokinetické. Mezi tyto jevy se započítává elektroforéza, sedimentační potenciál, elektroosmóza a potenciál proudění. Jsou vyvolány existencí elektrického náboje na fázovém rozhraní, díky kterému dochází k uspořádání opačných nábojů v blízkosti tohoto rozhraní a vzniká tak elektrická dvojvrstva.

Elektrický náboj na povrchu koloidních částic vzniká ionizací funkčních skupin povrchových molekul anebo adsorpcí iontů přítomných v disperzním prostředí. Vzniklý elektrický náboj vytváří elektrické pole, které způsobí uspořádání opačně nabitých iontů. Mezi nabitým povrchem a objemovou fází disperzního prostředí vzniká rozdíl elektrických potenciálů φ . Znaménko potenciálu na povrchu částice je identické jako znaménko povrchového náboje [12].

Elektrickou dvojvrstvou je možné rozdělit na dvě části. Na část bližší k povrchu, tzv. Sternovu-Helmholtzovu vrstvu, působí adsorpční síly. U části vzdálenější, tzv. Gouyho-Chapmanové vrstvy, lze tyto adsorpční síly zanedbat. Vzhledem k povrchovému náboji koloidních částic existuje rozdíl potenciálů mezi jejich povrchem a roztokem. Je možné rozlišit dva druhy potenciálových rozdílů. Prvním z nich je elektrochemický potenciál, kterého hodnota je dána celkovým rozdílem potenciálu povrchem částice a objemem kapaliny. Způsobuje jevy spojené s vedením elektrického proudu a membránové potenciály. Druhým potenciálem je elektrokinetický potenciál. Jedná se o rozdíl potenciálů mezi objemem kapaliny a tenkou vrstvou protiontů poutanou k povrchu částice. Podle Sterna je první vrstva přitahována k povrchu elektrostatickými nebo adsorpčními silami. K povrchu pak těsně přilehá vrstva protiontů tzv. Sternova vrstva, která je tvořena hlavně ionty vázanými adsorpčními silami a společně s ionty vázanými na povrchu částice tvoří kompaktní vnitřní vrstvu. Další protionty, které jsou vzdálenější od částice, jsou přitahovány elektrostatickými silami a jsou součástí difúzní vrstvy. Při pohybu částice s elektrickou dvojvrstvou vůči nepohyblivému disperznímu prostředí se kompaktní vrstva iontů s částicí pohybuje, zatímco vrstva difúzní se s částicí nepohybuje. Rozhraní, které rozděluje pohyblivou a nepohyblivou část elektrické dvojvrstvy se nazývá pohyblivé rozhraní.



Obr. 4: Schéma Sternova modelu uspořádání elektrické dvojvrstvy [12]

Zeta potenciál je zodpovědný za elektrokinetické jevy a také je veličinou ovlivňující stabilitu koloidních soustav. Obecně lze říct, že čím vyšší je jeho absolutní hodnota, tím stabilnější je v důsledku silnějšího elektrostatického odpuzování částic daný systém. Vliv na jeho hodnotu mají hlavně přídavky elektrolytů, pH, koncentrace koloidního systému, teplota a charakter disperzního prostředí [4],[12],[16].

2.1.6. Stabilita

Stabilitou lze nazvat schopnost disperzních soustav bránit se průběhu procesů vedoucích ke změně jejich struktury, stupně disperzity anebo charakteru rozdělení částic. Stálost disperzních systémů se může pohybovat od sekund či zlomek sekund až po praktický úplnou stálost. Při úvahách o stabilitě disperzních systémů se posuzuje kinetická stabilita a stabilita agregátní. Kinetická stabilita je stálost systému vůči snížení potenciální energie částic disperzní fáze při jejich sedimentaci působením gravitační síly. Agregátní stabilita představuje schopnost soustavy odolávat procesům, které způsobují snížení povrchové energie částic na rozhraní disperzní fáze a disperzního prostředí. Právě roztoky jsou kineticky i agregátně stálé. Systémy s velkými částicemi projevují především kinetickou nestabilitu. Čím jsou disperzní částice menší a jejich koncentrace vyšší, tím víc jsou agregátně nestabilní.

Samovolný přechod koloidních disperzí na hrubě disperzní, a následně až na makroheterogenní systémy, může probíhat tzv. Ostwaldovým zráním, koalescencí či koagulací. Při koalescenci je zmenšování povrchové energie podmíněno zmenšením povrchu fázového rozhraní. Při koagulaci se zmenšuje velikost povrchové energie v důsledku částečného nasycení nevykompenzovaných molekulárních sil na povrchu částice. Ostwaldovo zrání je způsobeno skutečností, že díky zakřivení fázového rozhraní je rozpustnost velmi malých částic značně větší než rozpustnost částic větších. Pokud jsou v systému přítomny částice různých velikostí, pak malé částice budou mít tendenci se rozpouštět, což bude podporovat růst částic větších.

Koloidní roztoky jsou tedy agregátně nestálé a koloidně dispergovaná látka se poměrně jednoduše vylučuje z roztoků vlivem nepatrných vnějších vlivů. Různé koloidní systémy mají různou agregátní stálost. K vlivům způsobujícím agregaci patří ohřívání, zmrazování, intenzivní míchaní či přidání elektrolytu do koloidní soustavy [17], [24].

2.2. Kompozitní materiály

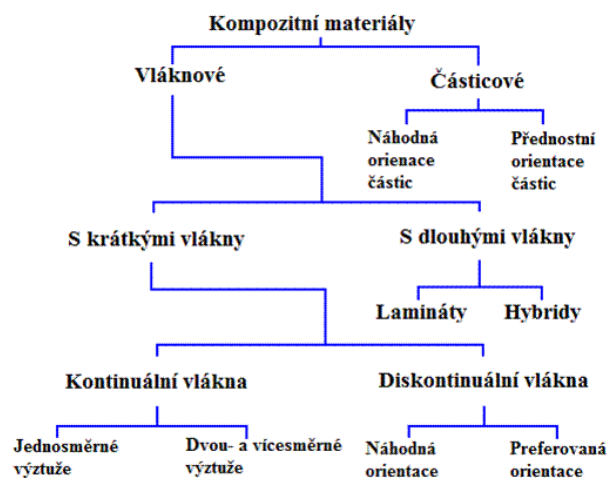
Kompozity můžou být definovány jako multifunkční materiálové systémy, které mají charakteristiky neobdržitelné žádným z jednotlivých materiálů. Jsou to kohezivní struktury, které jsou vytvořené fyzikální kombinací dvou či více kompatibilních materiálů, lišících se složením a někdy i tvarem. Přesná definice však neexistuje. Většinou je jedna fáze kompozitu spojitá (matrice) a druhá nepojitá (výztuž). Výztuž má obvykle výrazně lepší mechanické vlastnosti (pružnost, pevnost, tvrdost...). Úkolem matrice je spojovat výztuže tak, aby zajistila dobré mechanické vlastnosti. Druh matrice určuje vlastností jako odolnost proti korozi, teplotě či elektricko-izolační vlastností.

Kompozitní materiály se můžou dělit podle řady parametrů- materiálu matrice, struktury nebo geometrické charakteristiky dispergované fáze, či technologického hlediska. Na základě geometrického tvaru výztuže rozlišujeme kompozity částicové a vláknové. U částicových jsou všechny rozměry přibližně stejné, můžou mít tvar kulovitý, destičkovitý, tyčinkovitý i nepravidelný.



Obr. 5: Rozdělení kompozitů podle geometrického tvaru výztuže [25]

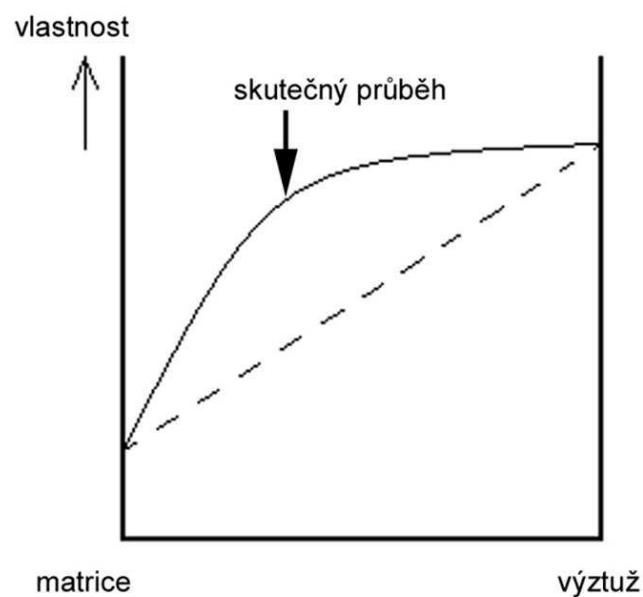
U vláknových je rozměr v jednom směru výrazně větší než v ostatních, tyto kompozity můžeme dále dělit na ty s krátkými nebo dlouhými vlákny ve srovnání s velikostí celého materiálu.



Obr. 6: Rozdělení kompozitních materiálů [26]

Podle povahy matrice kompozity dělíme do tří skupin: s kovovou matricí (MMC), s polymerní (PMC) a keramickou (CMS). Kovové matrice jsou charakteristické svou tvárností a houževnatostí, do této skupiny kompozitu patří lehké slitiny hliníku, hořčíku či titanu. Polymerní matrice mají nízkou hustotu a jejich hlavní využití je v oblasti konstrukce letadel. Keramické matrice jsou lehké, velmi tvrdé, ale křehké, jejich využití je ve vysokoteplotních materiálech [25],[27],[28].

Pro kompozity je charakteristický synergismus, což je efekt, kdy dochází v kompozitu ke kombinaci pozitivních vlastností jeho složek tak, že vlastností celku jsou vyšší než by odpovídalo poměrnému sečtení jednotlivých složek [29].



Obr. 7: Synergické chování složek kompozitu [28]

2.3. Příprava nanočástic stříbra

2.3.1. Příprava chemickou redukcí

Jedním z nejčastěji používaných anorganických redukčních činidel je tetrahydridoboritan sodný, NaBH_4 . Metoda navržená Creightonem, Blatchfordem a Albrechtem spočívá v přidavku 1 ml vodného roztoku AgNO_3 ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) do intenzivně míchaného, chlazeného ledem vodného roztoku NaBH_4 ($2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) o objemu 3 ml [30]. Existuje spousta modifikací postupu této metody lišících se jednak koncentracemi výchozích látek, jednak jejich molárními poměry. Dalšími faktory, které ovlivňují redukcí stříbrné soli, jsou teplota, přítomnost surfaktantů či použitý způsob míchání. Pomocí této metody je možné připravit částice o velikosti několika jednotek nanometrů.

Pro přípravu větších částic stříbra se využívá postup navržený Schneiderem. Principem této metody je vytvoření malých částic silným redukčním činidlem a jejich následné využití jako zárodků pro růst za využití slabšího redukčního činidla (kyselina askorbová). Při provádění tohoto experimentu byl smíchán roztok AgNO_3 ($6\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) se stejným objemem roztoku NaBH_4 ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), který obsahoval NaOH ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Tento postup se rovněž od běžně používaných postupů liší tím, že poměr koncentrací $\text{AgNO}_3 : \text{NaBH}_4$ byl 6:1 místo obvyklých 1:6. Ve fázi následného růstu koloidní částice byly připraveny rychlým smícháním tří různých roztoků (1 ml). První roztok obsahoval NaOH ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) s různou koncentrací primárních zárodečných částic. Druhý roztok byl tvořen kyselinou askorbovou ($3\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a NaOH ($4\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Třetí roztok sestával z AgNO_3 ($3\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Po 10 sekundách od smíchání uvedených roztoků bylo ke směsi přidáno 0,1 ml roztoku KCl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) [31].

Stříbrné částice je možné připravit za použití hydrazinu či vodíku jako redukčních činidel. V případě použití hydrazinu ($2\cdot 10^{-4} - 12\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) se používá AgNO_3 o koncentraci $1\cdot 10^{-4} - 6\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Jako stabilizační činidlo byl využitý dodecylsulfát sodný a citrát sodný [32].

Z organických látek se jako redukční činidlo nejčastěji používá citrát sodný. V postupu dle Lee a Meisela se přidává 10 ml 1% citrátu sodného do vodného roztoku AgNO_3 , který byl vytvořen rozpuštěním 90 mg dusičnanu stříbrného v 500 ml vody. Směs je dále udržována na teplotu varu po dobu jedné hodiny [33].

Částice stříbra lze získat rovněž pomocí Tollensova procesu, kde se k jejich přípravě využívá tři komerčně dostupných roztoků. Stříbrný roztok obsahuje dusičnan stříbrný a hydroxid amonný. Aktivační roztok sestává z hydroxidu sodného a hydroxidu amonného. Redukční roztok je směs formaldehydu a sorbitolu. 0,5 ml stříbrného roztoku bylo smícháno s 14 ml vody, následně bylo přidáno 0,5 ml aktivačního roztoku. 0,5 ml redukčního roztoku bylo naředěno na 300 ml. 0,9 ml zředěné směsi aktivačního a stříbrného roztoku bylo smícháno s 0,9 ml zředěného redukčního roztoku a poté bylo ke směsi přidáno 10 ml vody. Výsledná reakční směs byla ponořena do ultrazvukové lázně. V závislosti na reakčních podmínkách, koncentrace činidel, složení reakční atmosféry, teplota ultrazvukové lázně či poměry jednotlivých složek roztoků, došlo k vytvoření nanočástic stříbra v časovém rozmezí od několika minut do půl hodiny [34].

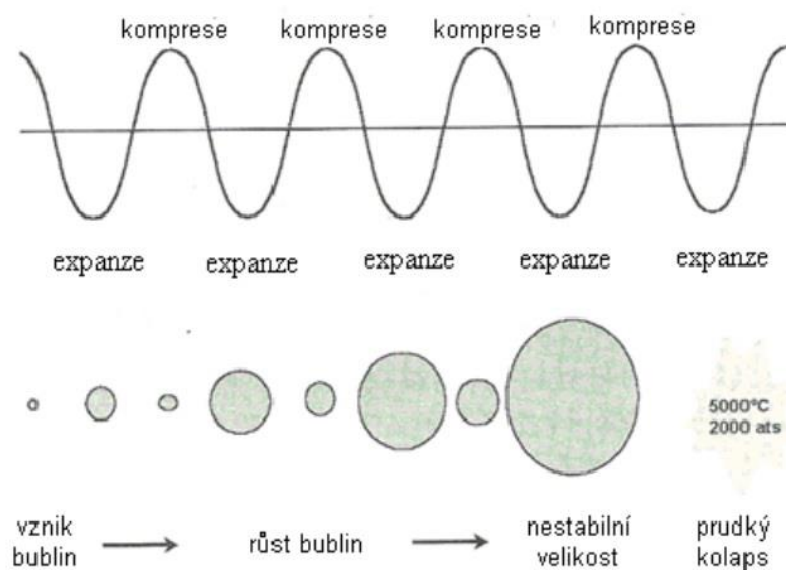
2.3.2. Příprava za využití ultrazvuku

Působením ultrazvuku dochází k rozkladu vody za vytvoření hydroxylových a vodíkových radikálů, které za přítomnosti aditiv následnou reakcí poskytují organické radikály. Tyto organické radikály jsou vlastními redukčními činidly. Nanočástice stříbra byly připraveny ozařováním vodných roztoků AgClO_4 anebo AgNO_3 ultrazvukem o frekvenci 200 kHz. Koncentrace solí byla v rozmezí $1 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Bylo zjištěno, že rychlost redukce stříbrných iontů v čistě vodném prostředí je velmi malá a navíc částice jsou velmi nestabilní. Přídavkem surfaktantů bylo dosaženo zvýšení stability částic. Uvedeným postupem byly získané částice stříbra o velikosti $13 \pm 3 \text{ nm}$ [4],[35].

2.3.3. Příprava za využití sonochemického přístupu:

Sonochemie je obor chemie, ve kterém se využívá k iniciaci chemických reakcí silné ultrazvukové vlny s frekvencí nad 20 kHz. Fyzikální jev, který je zodpovědný za sonochemický proces se jmenuje akustická kavitace. Tento proces zahrnuje vytvoření, růst a zhroucení plynových bublinek v kapalině. Zvuk je přenášen prostřednictvím kapaliny jako vlna, která se šíří periodicky. První etapa vedoucí k růstu bubliny probíhá prostřednictvím difúze par rozpuštěné látky do objemu bubliny. Následuje její růst až do kritické velikosti (300 μm). Posledním krokem je kolaps bubliny, který má za následek nárůst teploty až na 5000 K. Následuje rychlé ochlazení (1011 K/s), které brání

krystalizaci produktu a tím je zajištěn vznik amorfních látek. Díky reakcím v malém objemu vzniklé bublinky dochází ke vzniku nanočástic [36]-[38].



Obr. 8: Znárodnění růstu a zhroucení kavitační bubliny [37]

Nanočástice stříbra lze připravit rozpuštěním 1 g dusičnanu stříbrného ve 100 ml destilované vody. Roztok se podrobí působení ultrazvuku po dobu 1 h v atmosféře argonu a vodíku v poměru 5:95. Následně se roztok převede do inertní atmosféry, odstředí a promyje vodou a následně ethanolem [39].

2.3.4. Příprava za využití UV záření

Ionty stříbra jsou připravovány redukcí radikály, které jsou vytvořeny působením UV záření. Roztok při takovém způsobu přípravy koloidů obsahuje nejen stříbrné soli a stabilizátory, ale rovněž organickou látku, která interaguje s UV zářením a vede ke vzniku radikálů. Zdrojem UV záření ve většině případu je rtuťová výbojka o vlnové délce 253,7 nm [31]. Příkladem může být příprava koloidních částic UV ozařováním vodných roztoků, které obsahovaly AgClO_4 , aceton, 2-propanol a různé polymerní stabilizátory (polyethylenimin, polyfosfát sodný, polyakrylát sodný, polyvinylpyrolidon) [40].

2.4. Využití nanočástic stříbra

Hlavní využití nanočástic stříbra souvisí s jejich optickými vlastnostmi a katalytickými schopnostmi, které výrazně závisí na jejich velikosti. Z aplikačního hlediska se nanočástice dostávají do popředí zájmu zejména s ohledem na jejich antibakteriální účinky. V souvislosti s rezistencí bakteriálních kmenů vůči klasickým antibiotikům je kladen důraz na vývoj nových typů těchto léků [41].

2.4.1. Antibakteriální účinky

Antibakteriální vlastností stříbra jsou známy již od antiky, kdy bylo kovové stříbro používáno pro výrobu nádob pro uchování čerstvé vody. Od 15. století měli stolovníci vedle slánky nádobu s mletým stříbrem, které bylo využíváno jako prevence proti střevním infekcím. Velké dávky stříbra byly ovšem toxické a tudíž se od těchto zvyků časem upustilo. V první světové válce bylo stříbro běžně používané při léčbě raněných vojáků, jako prevence před infekcí. S objevem antibiotik byly antibakteriální vlastnosti stříbra spíše opomíjené. Teprve s nárůstem rezistentních bakteriálních kmenů, na které běžné antibiotika nezabírají, se koloidní stříbro opět dostává do popředí [42].

I když antimikrobiální vlastností stříbra jsou známy již mnoho staletí, mechanismus jeho působení není zcela znám. Má se za to, že stříbrné ionty můžou interagovat s thiolovými skupinami mnoha důležitých enzymů (respirační enzymy) a inaktivovat je [43]. Tato interakce způsobuje změny v buňce, včetně oddělení plazmatické membrány od buněčné stěny [44].

Díky své vynikající biologické snášenlivosti a nízké toxicitě jsou nanočástice stříbra jako antibakteriální činidla využívány v medicíně, kosmetice, textilním průmyslu a v různých oblastech životního prostředí [45].

2.4.2. Katalytické aplikace

Je dobře známo, že redoxní vlastností nanočástic kovů se liší od částic milimetrových až mikrometrových. Experimenty provedené na běžně používaných kovech, jakými jsou železo, kobalt, paladium, stříbro, zlato aj., prokázaly, že i katalytické vlastností jsou závislé na velikosti částic [46].

Ve většině případů však během katalytických procesů dochází k agregaci nanočástic v důsledku van der Waalových sil a vysoké povrchové energie. Z těchto důvodů se povrch částic upravuje pomocí polymerů, komplexních ligandů či

surfaktantů. Nicméně tento způsob stabilizace má vliv na katalytickou aktivitu kovových částic. Látky používané jako modifikátory interagují s katalyzátorem tak, že se na ně nabalí a tím zabrání přístupu reagujících molekul k povrchu katalyzátoru [47]. Katalytické působení nanočástic představuje složitou problematiku. Katalytická aktivita se zvyšuje s klesající velikostí částic, maximální katalytická účinnost byla pozorována u nanočástic o velikosti 5 nm při katalytické hydrogenaci antrhracenu či dokonce 1 nm v případě elektrokatalytické redukce kyslíku. Vzhledem k tomu, že jednotlivé aplikace mají odlišné požadavky na rozměry a tvar použitých nanočástic, metody k vytvoření částic o požadované velikosti a tvaru jsou stále předmětem zkoumání [48].

Nanočástice stříbra vykazují vysokou katalytickou aktivitu zejména v oxidačně-redukčních reakcích. Jsou vhodnými katalyzátory pro oxidaci organických látek, jako příklad lze uvést ethylen na ethylenoxid. Pro tuto reakci se připraví koloidní stříbro chráněné pomocí PVP (poly-(*N*-vinyl-2-pyrrolidon)). Oxidace se provádí ve vodném roztoku ethanolu při 90-95°C a tlaku 1 atm (ethylen/kyslík). Reakční směs je míchaná za teploty pod 10°C [49].

Velkou pozornost v poslední době přitahuje elektrochemická přeměna oxidu uhličitého na oxid uhelnatý, který lze využít pro výrobu syntetických paliv. Stříbro je považováno za slibný materiál pro redukci oxidu uhličitého díky vysoké selektivitě (cca 81%) a stabilitě. Bylo zjištěno, že nano stříbro je 3000x aktivnější než polykrystalické stříbro, které je běžně používané jako katalyzátor při přeměně oxidu uhličitého na použitelné chemické látky [50].

2.4.3. Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie

Povrchem zesíleným Ramanovým rozptylem (SERS) se rozumí výrazné zesílení Ramanova rozptylu (10^4 - 10^6) pro molekuly, které jsou adsorbované na vhodné kovové (nejčastěji stříbrné nebo zlaté) nanosubstráty (elektrody, ostrůvkové filmy, koloidy aj.). K celkovému zesílení přispívají dva mechanismy: elektromagnetický a chemický. Elektromagnetický výrazně zesiluje intenzitu dopadajícího i rozptýleného záření díky rezonanční excitaci povrchových plasmonů v kovu. Chemický nebo také molekulární zvyšuje polarizovatelnost molekuly v důsledku její silné interakce s kovovým povrchem. Největší výhodou této metody je, že díky velkému povrchovému zesílení lze pracovat za velmi nízkých koncentrací (10^{-12} – 10^{-15} mol·dm⁻³) [51].

Mikroskopickými studii bylo zjištěno, že malý počet nanočástic vykazuje neobvykle vysokou účinnost, tzv. „hot particles“. Avšak zastoupení těchto částic ve stříbrném koloidu je pouze 0,1-1%.

Pro analytické uplatnění SERS byly zkoumané kovy jako např.: Ag, Au, Cu, Al, V, Li a Na, které byly použité ve formě koloidních suspenzí, filmů uložených na papírovém podkladu nebo na křemenných či teflonových částicích. Bylo zjištěno, že pro viditelnou oblast spektra jsou nejvhodnějšími materiály Ag, Au, Cu a alkalické kovy [4].

2.6. Příprava a využití nanokompozitů na bázi oxidů

Oxidy jako SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO jsou zajímavé s ohledem na jejich snadnou dostupnost a manipulaci, nízkou toxicitu a dobrou cenu a přitom nabízejí příznivou mechanickou pevnost, tepelnou stabilitu, velkou povrchovou plochu a nabízejí adsorpci různých látek na jejich povrch [5].

2.6.1. Ag@ZnO

Tento nanokompozitní systém lze připravit hydrotermální reakcí, kde 5 ml roztoku hydroxidu sodného ($5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 2,5 ml $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a požadované množství CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) se smíchá a následně přenese do autoklávu. Poté se přidá za intenzivního míchání 1 ml AgNO_3 o známé koncentraci, dále je přidán 1 g glukózy. Autokláv se uzavře a zahřívá na 180°C s rychlostí $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Tato teplota je udržována po dobu 24 hodin. Produkt po ochlazení je centrifugován a důkladně promyty acetonem a vodou.

Modifikace polovodičů (ZnO , TiO_2 ...) s ušlechtilými kovy přitahuje značnou pozornost zejména v oblasti heterogenní katalýzy. Spojení stříbra a oxidu zinečnatého je také velmi zajímavou oblastí pro výzkum nových elektronických aplikací. Toto spojení rovněž značně zvýšilo fotokatalytickou účinnost pro degradaci organických barviv [52]-[54].

2.6.2. Ag@ZrO₂

Pro přípravu $\text{Ag}@\text{ZrO}_2$ systému jsou jako výchozí chemikálie použity- propoxid zirkoničitý v roztoku 1-propanolu (4,70% w/w), 1-propanol, 2-propanol, acethylaceton a voda. Jako rozpouštědlo se používá tetrahydrofuran (THF). Propoxid zirkoničitý je

chelatovaný pomocí acetylacetonu v THF a výsledný roztok je míchán po dobu 1 hodiny. Poté se přidá potřebné množství vodného roztoku 2-propanolu a roztok je opět míchán po dobu jedné hodiny. Následně se přidá roztok obsahující kov a výsledný sol je míchán po dobu 1 h. Veškeré operace jsou prováděny v atmosféře dusíku [55].

Kompozity Ag-ZrO₂ vykazují vysokou aktivitu a selektivitu pro hydrogenaci CO₂ na methanol. Tento kompozit byl také zkoumán v oblasti oxidací CO, přeměny methanu, elektrochemické oxidace různých uhlovodíkových paliv [11].

2.6.3. Ag@Al₂O₃

Pro přípravu je smíchán 1 g Al₂O₃ s 10 ml roztoku kyseliny olejové v methanolu (10⁻² mol·dm⁻³) za stálého míchání magnetickou míchačkou při pokojové teplotě. Po odpaření veškeré kapaliny se přidá 10 ml vodného roztoku AgNO₃ (10⁻² mol·dm⁻³). Reakční nádoba je překrytá hliníkovou fólií a roztok je míchán přes noc. Následně se za stálého míchání přidá 0,004 g NaBH₄ a ihned dojde ke změně barvy reakční směsi z bílé na šedou. Produkt se důkladně vysuší, promyje velkým množstvím vody a poté ethanolem.

Nanokompozity Ag@Al₂O₃ se zdají být velmi slibným katalyzátorem pro přeměnu NO_x (NO+NO₂) na N₂. Zdrojem NO_x je automobilová doprava a stacionární zdroje spalující fosilní paliva (ropa, zemní plyn, uhlí) za vysokých teplot. K redukci NO_x je nutný velmi selektivní katalyzátor, který přednostně reaguje s NO_x místo s O₂. Zkoumány byly i antibakteriální vlastnosti tohoto kompozitu [9]-[10].

2.6.4 Ag@SiO₂

Pro přípravu je smícháno 9 mg AgNO₃ s 49 ml H₂O a roztok je zahřát za intenzivního míchání na teplotu varu. Ke směsi je přidáno po kapkách 1 ml citrátu sodného a směs je udržována na teplotě varu po dobu půl hodiny. Následně je reakční roztok ochlazen na pokojovou teplotu, poté jsou odebrány z roztoku 2 ml, které se přidají k 20 ml isopropanolu. Následuje přidavek TEOS (tetraethyl orthosilikát) a 200 µl hydroxidu amonného (28-30%). Reakční směs je za stálého míchání udržovaná při pokojové teplotě po dobu 4 hodin. Produkt se odděluje pomocí centrifugace a 2x promyje ethanolem [56].

2.6.5 Au@Fe₂O₃

Pro přípravu se k 100 ml Na₂CO₃ (1 mol·dm⁻³) za stálého míchání přidá po kapkách 10 ml Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (1 mol·dm⁻³). Reakce probíhá při pokojové teplotě. Po 1h je sraženina Fe(OH)₃ izolována a důkladně promytá teplou vodou, dokud hodnota pH není 7. Sraženina je přidána do 100 ml vodného roztoku HAuCl₄·3H₂O. Směs je za mírného míchání zahřívána na teplotu 80°C po dobu 8 hodin, poté je ponechána k ochlazení na pokojovou teplotu. Sraženina se izoluje centrifugací a důkladně promývá teplou vodou. Konečný produkt je sušen při 80°C po dobu 16 hodin [57].

2.6.6 Au@TiO₂

Je připraven roztok ekvimolárního (19,9·10⁻³ mol·dm⁻³) množství isopropoxidu titaničitého a acetylacetonu v 2-propanolu. V druhé kádince se připraví roztok 8,80·10⁻³ mol·dm⁻³ HAuCl₄·3H₂O a 13,88 mol·dm⁻³ H₂O v DMF. Je odebráno 40 ml prvního roztoku a 20 ml druhého a vzniklá směs je nejdříve 10 minut míchána a poté udržovaná pod zpětným chladičem na teplotě varu. Koloidní materiál se vysráží přidáním toluenu a vzniklá sraženina se opakovaně promyje toluenem [58].

2.6.7 M@Fe₃O₄ (M= Ag, Au, Pt, Pd)

Roztok, který obsahuje 0,5·10⁻³ mol/dm³ kyseliny olejové, 0,5·10⁻³ mol·dm⁻³ oleylaminu, 10⁻³ mol·dm⁻³ oleátu železitého, 0,1·10⁻³ mol/dm³ koloidní disperze (Ag, Au, Pt, Pd) a 5 ml oktadec-1-enu, 1 je zahříván na 110°C po dobu 20 minut. Roztok je poté zahříván pod zpětným chladičem po dobu 30 při teplotě 310°C. Následně je roztok ponechán k ochlazení na pokojovou teplotu, částice se vysráží po přidavku ethanolu a oddělují centrifugací [59].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie

Oxid hlinitý (98%, Penta Chrudim), oxid zinečnatý (<100 nm, Sigma-Aldrich), oxid zirkoničitý (5 μm , 99%, Sigma-Aldrich), hydrazin hydrát (50-60%, Sigma-Aldrich), tetrahydridoboritan sodný (98%, Sigma-Aldrich), hydroxid sodný (97%, Sigma-Aldrich), dusičnan stříbrný (99,0%, Sigma-Aldrich).

3.2 Přístroje a zařízení

Digitální analytické váhy, elektromagnetická míchačka, pH metr, skenovací elektronový mikroskop SEM s autoemisní tryskou Hitachi SU 6600 (Hitachi High-Tech, Japan), atomový absorpční spektrometr ContrAA 300 (Analytik Jena AG, Germany) s plamenovou ionizací s kontinuálním zdrojem záření, sonikátor Qsonica Q700 (Qsonica, USA) s výkonem 700 W a frekvencí 20 kHz opatřeným titanovým hrotem o průměru 12,7 mm.

3.3 Experimentální postupy

Vybrané kompozity nanočástic stříbra byly připravené chemickou redukcí za sonochemického přístupu. Byl zkoumán vliv redukčního činidla, koncentrace stříbra a pH na výsledné množství stříbra v kompozitech, které bylo stanoveno pomocí atomové absorpční spektrometrie.

3.3.1 Příprava kompozitu Ag@ZnO

Byla připravená série experimentů s 10%, 20%, 30% (w/w) teoretické koncentrace stříbra vůči ZnO. Pro každou z koncentrací byly připravené dvě série experimentů, kdy před přidáním redukční látky a následnou sonifikací, bylo upravené pH na hodnotu 7 resp. 10.

Do kádinky bylo naváženo 400 mg ZnO. K navážce bylo přidáno 190 ml destilované vody a potřebné množství AgNO_3 (62,8 mg pro 10%, 125,6 mg pro 20%, 188,4 mg pro 30% směs). Do 50 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 1,25 ml, 2,5 ml, případně 3,75 ml hydrazin hydrátu (v závislosti na koncentrací stříbra), po rýsku byl roztok doplněn destilovanou vodou. Kádinka s roztokem stříbrné soli a oxidu zinečnatého byla s míchadlem položena na elektromagnetickou míchačku. Za stálého

máchání bylo přidáno 10 ml roztoku hydrazinu a směs byla podrobena sonifikaci po dobu 3 minut. Vzniklé částice byly odděleny centrifugací a roztok nad nimi byl odlitý. K částicím byla přidána destilovaná voda, směs byla protřepána a znovu podrobena centrifugaci. Proces čistění byl opakován 2x.

Stejně série experimentů byly připraveny za použití tetrahydridoboritanu sodného jako redukční látky. Navážky dusitanu stříbrného byly 62,8 mg, 125,6 mg, případně 188,4 mg, množství ZnO činilo 400 mg, přídavek destilované vody byl 190 ml. Do 50 ml odměrné baňky bylo naváženo 17,5 mg, 35 mg, resp. 52,5 mg NaBH₄ a zbytek objemu po rysku byl doplněn destilovanou vodou. K roztoku stříbrné soli a ZnO za stálého míchání na elektromagnetické míchače bylo přidáno 10 ml připraveného redukčního činidla. Následoval proces sonifikace po dobu 3 minut. Proces čistění probíhal stejně jako u předchozích experimentů.

3.3.2 Příprava kompozitu Ag@ZrO₂

Byla připravená série experimentů s 10% a 20% (w/w) teoretické koncentrace stříbra vůči ZrO₂. Pro každou z koncentrací byly připraveny experimenty s úpravou pH na hodnotu 7 a 10, vždy před přidáním redukční látky.

Do kádinky bylo naváženo 400 mg oxidu zirkoničitého. K navážce bylo přidáno 190 ml destilované vody. Do kádinky se přidalo potřebné množství dusičnanu stříbrného (62,8 mg případně 125,6 mg). Do 50 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 1,25 ml, resp. 2,5 ml hydrazin hydrátu a destilovanou vodou byl doplněn objem po rysku. Do kádinky s oxidem a stříbrnou solí bylo opatrně položeno magnetické míchadélko a kádinka s obsahem byla položena na elektromagnetickou míchačku. Z připraveného obsahu redukčního činidla bylo odebráno 10 ml a přidáno do kádinky se stříbrnou solí. Směs byla podrobena sonifikaci po dobu 3 minut. Částice byly odděleny centrifugací, následovalo jejich pročištění, kdy roztok nad částicemi byl odlitý a nahrazen destilovanou vodou. Následovalo protřepání zkumavky a centrifugace. Proces čistění byl opakován 2x.

K navážce 400 mg oxidu zirkoničitého bylo přidáno 190 ml destilované vody a potřebné množství dusičnanu stříbrného (62,8 mg případně 125,6 mg). V 50 ml odměrné baňce bylo smícháno 17,5 mg, případně 35 mg NaBH₄ a potřebné množství destilované vody tak, aby celkový objem byl 50 ml. Z roztoku tetrahydridoboritanu

sodného bylo odměřeno 10 ml a přidáno za stálého míchání do kádinky se stříbrnou solí. Následovala sonifikace po dobu 3 minut, centrifugace a pročištění (3x).

3.3.3 Příprava kompozitu Ag@Al₂O₃

Bylo naváženo 400 mg oxidu hlinitého. K navážce bylo přidáno 190 ml destilované vody a 62,8 mg dusičnanu stříbrného. Následovala úprava pH na hodnotu 7 a pro druhý experiment na hodnotu 10. Do 50 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 1,25 ml hydrazin hydrátu a následně naředěno destilovanou vodou po rysku. Bylo odebráno 10 ml roztoku hydrazinu a za stálého míchání byly přidány do kádinky se stříbrnou solí. Poté byl roztok podroben po dobu 3 minuty sonifikaci. Vzniklé částice byly odděleny pomocí centrifugy. Roztok nad usazenými částicemi byl odlit. K částicím byla přidána destilovaná voda, směs byla protřepaná a znovu centrifugována. Proces čištění byl opakován 2x.

Bylo naváženo 400 mg oxidu hlinitého. K navážce bylo přidáno 190 ml destilované vody a 62,8 mg dusičnanu stříbrného. Hodnota pH byla upravena na 7, resp. 10. V odměrné baňce byl připraven roztok redukčního činidla smícháním 17,5 mg s takovým množstvím destilované vody, aby konečný objem činil 50 ml. Z odměrné baňky bylo odebráno 10 ml redukčního činidla a tento objem byl přidán za stálého míchání do kádinky se stříbrnou solí. Následně byl roztok podroben sonifikaci po dobu 3 minut. Kompozitní částice byly odděleny centrifugací od okolního roztoku a následně 3x promyty destilovanou vodou.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

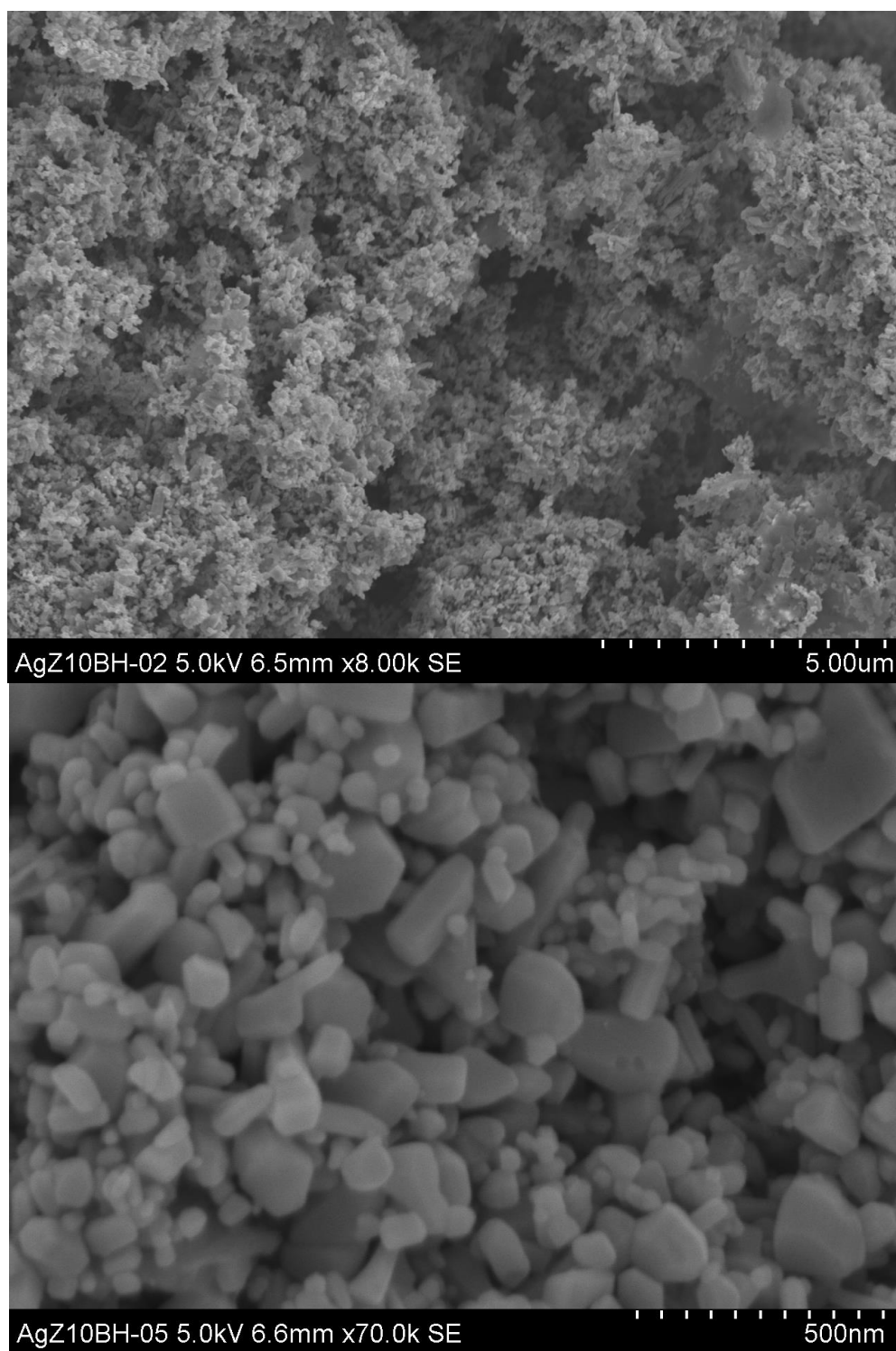
Cílem této bakalářské práce byla příprava kompozitu nanočástic stříbra na oxidu hlinitém, zirkoničitém, zinečnatém za využití sonochemického přístupu. Tyto kompozity byly připravené redukcí stříbrné soli buď hydrazin hydrátem, nebo tetrahydridoboritaném sodným.

V této práci byl studován vliv redukčního činidla, pH a koncentrace na vznik výsledného materiálu. Kompozitní částice byly charakterizovány pomocí metody atomové absorpční spektrometrie, která informuje o složení a koncentrací jednotlivých prvků. Připravené kompozity byly taktéž charakterizovány pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu.

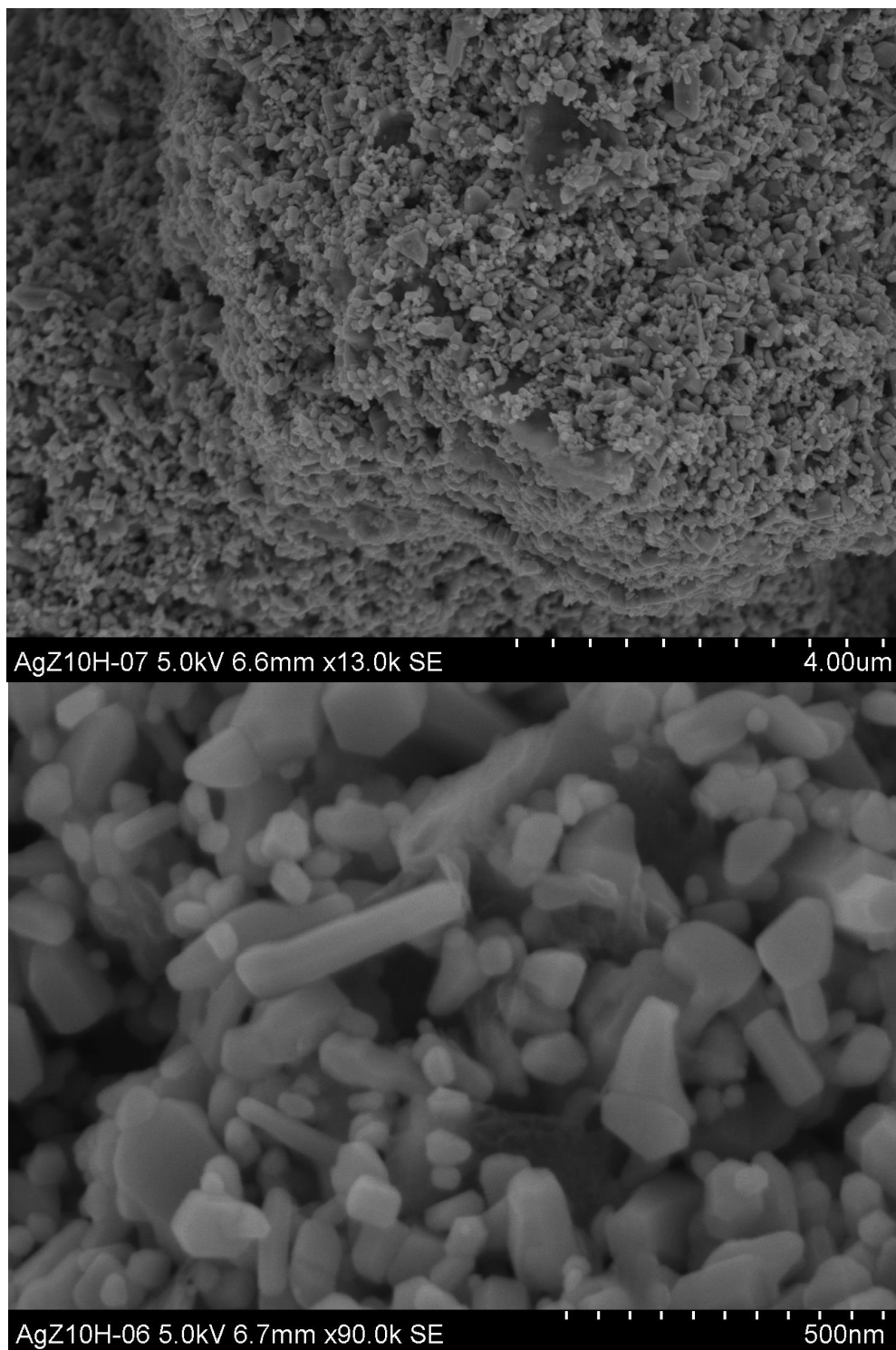
Volba redukčního činidla měla významný vliv na charakter (vzhled a koncentrace zachyceného Ag) výsledného kompozitu. Při použití tetrahydridoboritanu sodného dochází k rychlé redukci stříbra, zatím co hydrazin hydrát redukuje stříbrné ionty pomaleji.

Bylo celkem připraveno 12 typů kompozitů Ag@ZnO, z nichž každý byl připravený reakcí, která se lišila vždy alespoň v jednom ze zkoumaných parametrů (pH, redukční činidlo, výchozí koncentrace stříbra). Nejvyššího obsahu zachyceného stříbra, vzhledem k počátečnímu množství Ag, bylo dosaženo použitím hydrazin hydrátu jako redukční látky a úpravou pH reakční směsi na hodnotu 10. Na povrchu ZnO, takto připraveného kompozitu, se zachytilo 9,9% (w/w) z teoreticky možných 10% (20 mg Ag/ 200 mg ZnO). Ve většině případů bylo za stejných experimentálních podmínek při použití hydrazin hydrátu jako redukční látky množství zachyceného stříbra vyšší než v případě použití tetrahydridoboritanu sodného. Nicméně ve všech případech byla účinnost zachycení velmi vysoká a relativně srovnatelná (78 – 99%) (Tabulka č. 2).

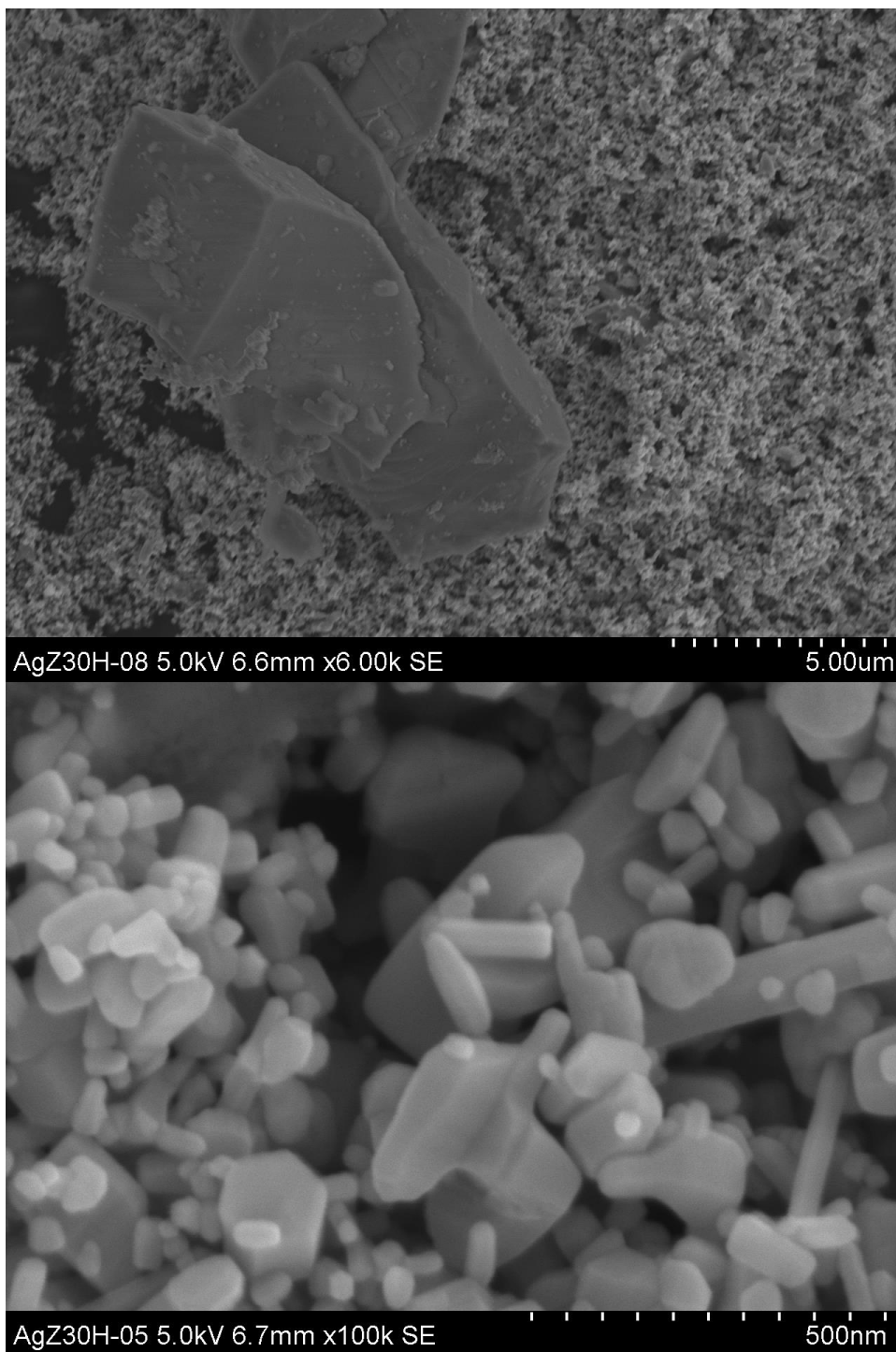
Při experimentech kdy počáteční koncentrace Ag činila 20% (w/w), byly efektivitu zachycení Ag také poměrně srovnatelné, nicméně účinnost však v těchto případech byla něco kolem 50 % (cca 50 – 56 %) (Tabulka č. 2). U počáteční koncentraci Ag 30 % (w/w) byly pozorovan již výraznější rozdíl vlivu hodnoty pH na množství zachyceného Ag na povrchu substrátu. Větší účinnosti bylo dosaženo při neutrální hodnotě pH, v případě tetrahydridoboritanu bylo zachyceno 17,3 % (účinnost cca 58 %), v případě hydrazinu bylo množství ukotveného stříbra 23,17 % (účinnost cca 77 %).



Obr. 9: SEM snímky kompozitu Ag na ZnO (10% (w/w) Ag/ZnO) připraveného použitím tetrahydridoboritanu sodného jako redukčního činidla, pH 7.



Obr. 10: SEM snímky kompozitu Ag na ZnO (10% (w/w) Ag/ZnO) připraveného použitím hydrazin hydrátu jako redukčního činidla, pH 7.



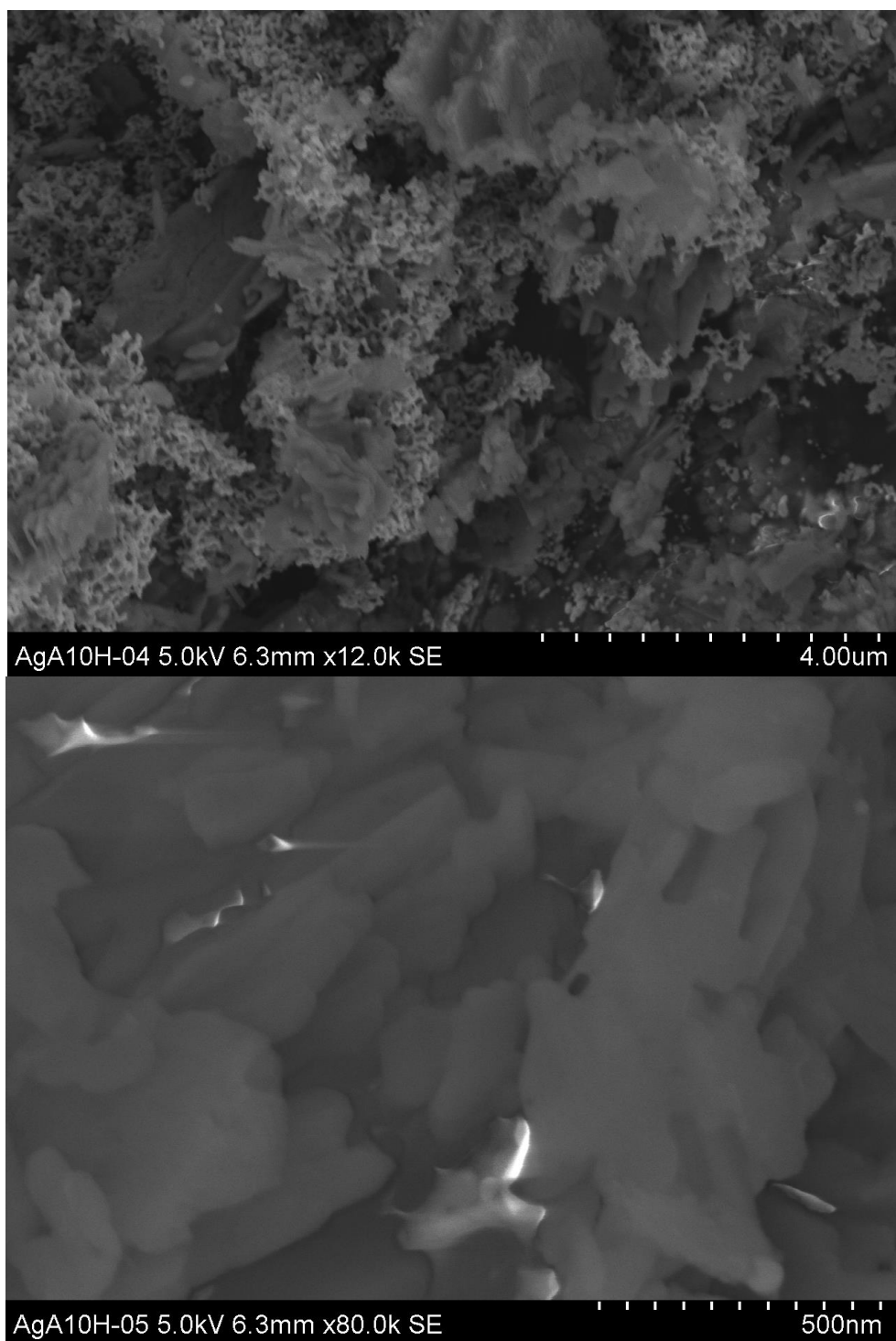
Obr. 11: SEM snímky kompozitu Ag na ZnO (30% (w/w) Ag/ZnO) připraveného použitím hydrazin hydrátu jako redukčního činidla, pH 7.

Výhodou takto získávaných kompozitů je časová nenáročnost jejich přípravy. Výše popsanými postupy je možno připravit kompozity do 60 minut, zatím co doba přípravy kompozity postupem Xiao-Yun Ye a kol. [54] víc než 24 hod., v případě Reenamole Georgekutty a kol. [54] přibližně 5 hodin. Dalším pozitivem připravených kompozitu je nepoužití stabilizátoru či surfaktantu, který může negativně ovlivňovat jeho vlastnosti pro jeho následné (např. katalytické) aplikace.

Vzhledem k vyššímu procentu nezachycených částic při redukci většího procenta stříbra (30 % (w/w) vůči danému oxidu) byly kompozity Ag@ZrO₂ připraveny pouze za použití teoretického obsahu stříbra 10 a 20% (w/w). Nejvyššího procenta ukotvení stříbra na ZrO₂, vzhledem k počátečnímu množství Ag, bylo dosaženo redukcí tetrahydridoboritanem sodným a s hodnotu pH 10 (účinnost zachycení cca 64 %). Obecně lepšího zachycení stříbra na tento oxid bylo dosaženo vždy po úpravě pH na hodnotu 10 než při pH 7. U vzorků kompozitu stříbra na oxidu zirkoničitém s teoretickým obsahem stříbra 10 % bylo větší množství stříbra navázáno při redukci hydrazin hydrátem, zatím co u kompozitu s teoretickým obsahem stříbra 20 % bylo vyšší procento stříbra navázáno redukcí tetrahydridoboritanem sodným. (Tabulka č. 2)

Srovnání časové náročností s postupem publikovaným M. Epifanim a kol. [55] je jednou z výhod postupu naznačeném v kapitole 3.3.2. Zatím co příprava metodou sol-gel zabere přibližně 3 hodiny, metoda chemické redukce trvá méně než 60 minut.

Výsledky AAS ukázaly, že na povrchu oxidu hlinitého se ze tří zkoumaných oxidů zachytilo nejmenší množství stříbra. Žádnou kombinací vlivů se nepodařilo na tomto oxidu zachytit víc než 2,81 % (w/w) stříbra z teoreticky možných 10 %. Z tohoto důvodu experimenty s vyšším obsahem stříbra nebyly připravovány. Nejvyššího množství zachycených částic stříbra bylo dosaženo úpravou pH reakční směsi na 10 a následnou redukcí hydrazin hydrátem. Naopak nejmenší množství stříbra na tento oxid bylo navázáno redukcí tetrahydridoboritanem sodným při pH 7 (Tabulka č. 2).



Obr. 15, 16: SEM snímky kompozitu Ag na Al_2O_3 (10% (w/w) Ag/ Al_2O_3) připraveného použitím hydrazin hydrátu jako redukčního činidla, pH 7.

	Obsah Ag	Redukční látka	pH	Obsah Ag
ZnO	10%	NaBH ₄	7	8,97%
			10	9,51%
		N ₂ H ₄ ·H ₂ O	7	7,82%
			10	9,9%
	20%	NaBH ₄	7	11,29%
			10	9,98%
		N ₂ H ₄ ·H ₂ O	7	10,56%
			10	10,09%
	30%	NaBH ₄	7	17,3%
			10	14,23%
		N ₂ H ₄ ·H ₂ O	7	23,17%
			10	15,87%
Al ₂ O ₃	10%	NaBH ₄	7	1,91%
			10	2,07%
		N ₂ H ₄ ·H ₂ O	7	2,6%
			10	2,81%
ZrO ₂	10%	NaBH ₄	7	4,33%
			10	6,94%
		N ₂ H ₄ ·H ₂ O	7	3,91%
			10	5,59%
	20%	NaBH ₄	7	7,6%
			10	9,89%
		N ₂ H ₄ ·H ₂ O	7	9,28%
			10	10,56%

Tab. 2: Výsledky obsahu stříbra získané metodou AAS

5. ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala přípravou kompozitů nanočástic stříbra na oxidu hlinitém, zirkoničitém a zinečnatém za sonochemického přístupu. Tyto kompozity byly připravovány chemickou redukcí stříbrných iontů hydrazin hydrátem anebo tetrahydridoboritanem sodným. Byl studován vliv použitého redukčního činidla, úpravy pH a koncentrace stříbrné soli na vznik výsledného kompozitu. Množství stříbra vyredukovaného na povrchu oxidů bylo stanoveno pomocí atomové absorpční spektroskopie. Připravené kompozity byly také charakterizovány pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu. Snahou bylo najít nejvhodnější experimentální podmínky za účelem dosažení postupu pro přípravu kompozitu nanočástic stříbra na daném oxidu s optimálními charakteristikami.

Největší vliv na charakter částic a množství zachyceného stříbra na oxidu měla počáteční koncentrace stříbra vůči danému oxidu. Obecně bylo dosaženo nejlepších výsledků při počáteční koncentraci 10% (w/w), se zvyšující se počáteční koncentrací stříbra v reakčním systému účinnost zachycení částic stříbra na částice uvedených oxidů klesala. V případě oxidu zinečnatého bylo pro počáteční koncentrace stříbra 10% (w/w) dosaženo účinnosti zachycení 78 – 99 %, v případě koncentrace stříbra 20% (w/w) pak účinnost činila 50 – 57 %. V případě oxidu zirkoničitého bylo pro stejné počáteční koncentrace stříbra dosaženo účinnosti 39 – 69 %, případně 38 – 51 %, v závislosti na typu redukční látky a použité hodnotě pH. V případě oxidu hlinitého byla účinnost zachycení částic stříbra nejnižší, pro koncentraci 10 % (w/w) se pohybovala v rozsahu jen 19 – 26 %.

Při studiu vlivu typu redukčního činidla se obecně ukázalo, že použitím hydrazin hydrátu dochází ke vyšší účinnosti zachycení částic stříbra, což je s největší pravděpodobností dáno vlivem pomalejší redukci stříbrných iontů, oproti rychlé redukci iontů stříbra při použití silného redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného. Vliv hodnoty pH byl různorodý v závislosti na použitém redukčním činidle, počátečním množství stříbrné soli a typu oxidu.

6. SUMMARY

This bachelor thesis dealt with the study of preparation of Ag@ZnO, Ag@Al₂O₃ and Ag@ZrO₂ by sonochemical method. These composites were prepared by chemical reduction of silver ions. The influence of used reducing agent (hydrazine hydrate, sodium borohydride), the influence of pH and concentration of the silver salt on form the resulting composite were studied. The amount of reduced silver on the surface of the oxides was determined by atomic absorption spectroscopy. The prepared composites were also characterized by a scanning electron microscope. The aim was to find the best experimental conditions in order to achieve a process for preparing a composite silver nanoparticles with optimal characteristics.

The most pronounced influence on the characteristics of silver particles and amount of silver particles captured on the surface of the given oxide oxide had an initial concentration of silver ions in the reaction mixture. Generally, the best efficiencies of silver particles anchoring were achieved using an initial concentration of 10% (w/w). With increasing initial concentration of silver in the reaction system, the capture efficiency of silver particles decreased. In the case of zinc oxide, the capture efficiency for the initial silver ions concentration of 10% (w/w) ranged from 78 to 99%. When the silver concentration was equal to 20% (w/w), then the efficiency ranged from 50 to 57%. In the case of zirconium oxide, it was observed the efficiency 39 – 69%, or 38 – 51% for the same initial concentration of silver salt, in dependence on the type of the used reducing agent and the value of pH. In the case of alumina, the capture efficiency of silver particles was lowest, for the initial concentration of silver ions equal to 10% (w / w) ranged only from 19 to 26%.

In general, the use of hydrazine hydrate leads to a higher capture efficiency of silver particles, which is the most probably caused due to the slower reduction rate of silver ions, compared to very fast reduction of silver ions using a strong reducing agent as sodium borohydride.

Literatura:

- [1] Feltl L.: *Vliv redukčního činidla na částicové charakteristiky nanočástic stříbra*. Bakalářská práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2012.
- [2] <http://www.nanostrebro.cz/clanek/nanotechnologie-dneska-koloidni-strebro/> (citováno dne 21.4.2014).
- [3] Kozáková S.: *Nanočástice stříbra příprava a jejich aplikace v praxi*. Bakalářská práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2010.
- [4] Pucek R.: *Příprava a aplikace nanočástic vybraných kovů či jejich oxidů v spektroskopických, katalytických a environmentálních aplikacích*. Habilitační práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2013.
- [5] Bala T., Armstrong G., Laffir F., Thornton R.: *J. Colloid and Interf. Sci.* **356**, 395-403, (2011).
- [6] Naemi Z., Jafar-Tafreshi M., Fazli M.: *J. Nanostructures* **2**, 183-189, (2012).
- [7] Simon Q., Barreca D., Gasparotto A., Maccato Ch., Tondello E., Sada C., Comini E., Devi A., Fischer R. A.: *Nanotechnology* **23**, (2012).
- [8] Zheng Y., Zheng L., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K.: *Inorganic Chemistry* **46**, 6980-6986, (2007).
- [9] Burch R., Breen J. P., Hill C. J., Krutzsch B., Konrad B., Jobson E., Cider L., Eranen K., Klingstedt F., Lindfors L. E.: *Topics in Catalysis* **30/31**, 19-25, (2004).
- [10] He H., Zhang X., Qiang W., Zhang Ch., Yu Y.: *Catal. Surv. Asia* **55**, 38-55, (2008).
- [11] Zhang X., Wei C., Song Y., Song X., Sun Z.: *Internat. J. Hydrogen Energy* **39**, 15646-15655, (2014).
- [12] Kvítek L., Panáček A.: *Základy koloidní chemie*. Univerzita Palackého, Olomouc 2007.
- [13] Komers K.: *Základy koloidní chemie*. Univerzita Pardubice, Pardubice 1996.

- [14] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/disperzni_system.html (citováno dne 5.11.2014).
- [15] Kvítek L.: *Metody studia koloidních soustav*. Olomouc 2006. Prozatímní učební text. Univerzita Palackého v Olomouci, Přf.
- [16] Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2012.
- [17] Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2008.
- [19] <http://www.osel.cz/tisk.php?clanek=5069> (citováno dne 29.3.2014).
- [20] <http://www.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.ulohy.k14.difuze.pdf> (citováno dne 30.3.2014).
- [21] <http://www.vedanasbavi.cz/orisek-difuze> (citováno dne 5.11.2014).
- [22] Kilianová M.: *Studium přípravy nanokompozitů na bázi kovů a jejich oxidů*. Diplomová práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2010.
- [23] Vojuckij S.: *Kurs koloidní chemie*. SNTL- Nakladatelství technické literatury, Praha 1984.
- [24] Ščukin E.D., Percov A.V., Amelinovová E.A.: *Koloidní chemie*. Academia, Praha 1990.
- [25] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: *Úvod do studia materiálů*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2005.
- [26] <http://www.materialy21.cz/materialovy-vyzkum> (citováno dne 1.4.2014).
- [27] Bareš R.: *Kompozitní materiály*. SNTL- Nakladatelství technické literatury, n.p., Praha 1988.
- [28] http://www.stefanmichna.com/download/technicke-materialy_II/kompozitni_materialy.pdf (citováno dne 31.3.2014).
- [29] Daďourek K.: *Kompozitní materiály- druhy a jejich užití*. Technická univerzita v Liberci, Liberec 2007.
- [30] Creighton J. A.; Blatchford Ch. G.; Albrecht M. G.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75**, 790-798, (1979).

- [31] Pucek R., Kilianová M.: *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*. Olomouc 2012.
- [32] Guzmán M.G., Dille J., Godet S.: *World Academy of Science, Engineering and Technology* **2**, 315-322, (2008).
- [33] Lee P.C., Meisel D.: *J. Phys. Chem.* **86**, 3391-3395, (1982).
- [34] Yin Y., Li Z. Y., Zhong Z., Gates B., Xia Y., Venkateswaran S.: *J.Mater. Chem.* **12**, 522-527, (2002).
- [35] Nagata Y., Watananabe Y., Fujita S., Dohmaru T., Taniguchi S.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1620-1622, (1992).
- [36] Gedanken A.: *Ultrasonics Chemistry* **11**, 47-55, (2004).
- [37] http://is.muni.cz/th/386885/prif_m/DP_ID.pdf (citováno dne 4.11.2014).
- [38] <http://svp.muni.cz/ukazat.php?docId=380> (citováno dnes 4.11.2014).
- [39] Salkar R. A., Jeevanandam P., Aruna S. T., Koltypin Y., Gedanken A.: *J. Mater. Chem.* **9**, 1333-1335, (1999).
- [40] Henglein A.: *Chem. Mater.* **10**, 444-450, (1998).
- [41] Kvítek L.: *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra*. Habilitační práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2008.
- [42] Pospíšil D.: *Vliv koloidního stříbra na mikroorganismy*. Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT, Vyšší odborná škola zdravotnická a Střední zdravotnická škola, Hradec Králové 2013.
- [43] Prabhu S., Poullose E.: *Inter. Nano Lett.* **2**, (2012).
- [44] Keleher J., Bashant J., Heldt N., Johnson L., Li Y.: *World J. Microbiol. Biotech.* **18**, 133-139, (2002).
- [45] Rai M., Yadav A., Gade A.: *Biotech. Advances* **27**, 76-83, (2009).
- [46] Jana N. R., Pal T.: *Current Science* **75**, 145- 149, (1998).
- [47] Jiang Z., Liu Ch., Sun L.: *J. Phys. Chem. B* **109**, 1730-1735, (2005).
- [48] Panáček A., Pucek R., Hrbáč J., Nevečná T., Šteflíková J., Zbořil R., Kvítek L.: *Chemistry of Materials* **26**, 1332-1339, (2014).
- [49] Shiraishi Y., Toshima N.: *J. Molecular Cat. A: Chem.* **141**, 187-192, (1999).

- [50] <http://www.greencarcongress.com/2014/01/20140130-ud.html>
(citováno dne 30.10.2014).
- [51] <http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/problems/sers/> (citováno dne 30.10.2014).
- [52] Kuriakose S., Choudhary V., Satpati B., Mohapatra S.: *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 639-650, (2014).
- [53] Georgekutty R., Seery M. K., Pillai S. C.: *J. Phys. Chem. C* **112**, 13563-13570, (2008).
- [54] Ye X.Y., Zhou Y. M., Sun Y. Q., Chen J., Wang Z. Q.: *J. Nanopart. Res.* **11**, 1159-1166, (2009).
- [55] Epifani M., Giannini C., Tapfer L., Vasenelli L.: *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2385-2393, (2000).
- [56] Guo L., Guan A., Lin X., Zhang Ch., Chen G.: *Talanta* **82**, 1696-1700, (2010).
- [57] Khoudiakov M., Gupta M. C., Deevi S.: *Nanotechnology* **15**, 987-990, (2004).
- [58] Tom R. T., Nair A. S., Singh N., Aslam M., Nagendra C. L., Philip R., Vijayamohan K., Pradeep T.: *Langmuir* **19**, 3439-3445, (2003).
- [59] Lin F., Chen W., Liao Y-H., Doong R., Li Y.: *Nano Res.* **4**, 1223-1232, (2011).