



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

GENERACE KOVOVÝCH NANOČÁSTIC V NÍZKOTEPLNÍM PLAZMATU V KAPALINĚ

GENERATION OF METALLIC NANOPARTICLES BY NON-THERMAL PLASMA IN LIQUIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LUDMILA ČECHOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1382/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Ludmila Čechová**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Generace kovových nanočástic v nízkoteplotním plazmatu v kapalině

Zadání diplomové práce:

- Seznamte se s problematikou generace nanočástic pomocí elektrických výbojů v kapalinách a metodami jejich charakterizace.
- Prostudujte tvorbu vybraných kovových nanočástic z vhodných prekurzorů a proveďte jejich charakterizaci dostupnými technikami.
- Stanovte vliv experimentálních podmínek na produkci vybraných nanočástic.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Ludmila Čechová
student(ka)

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na generaci kovových nanočástic pomocí nového zdroje nízkoteplotního plazmatu kombinujícího korónový a štěrbinový výboj v kapalinách. Teoretická část je zaměřena na generaci nanočástic pomocí různých typů plazmatického výboje, vlastnosti kovových nanočástic, jejich přípravu dalšími metodami a metody charakteristiky nanočástic. Experimentální část se zabývá přípravou měděných, stříbrných a zlatých nanočástic z roztoků jejich prekurzorů. Byl zkoumán vliv experimentálních podmínek, jako je vliv polarit napětí, vliv koncentrace prekurzoru, vliv přidaného elektrolytu nebo redukčního činidla. Všechny vzorky byly analyzovány pomocí UV-VIS spektrometrie. Pro zjištění velikosti nanočástic byl použit dynamický rozptyl světla. Pro potvrzení přítomnosti nanočástic byly vzorky analyzovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s energo disperzním spektrometrem pro prvkovou analýzu.

Summary

This thesis focuses on the process of nanoparticle generation using new source of non-thermal plasma combining corona and pin-hole discharge in liquids. The theoretical part is focused on generation of metallic nanoparticles using various types of plasma discharge, the properties of metallic nanoparticles, their preparation by other methods and methods of characterization of nanoparticles. The experimental part deals with the preparation of copper, silver and gold nanoparticles from solutions of their precursors. The influence of experimental conditions, such as the influence of voltage polarity, effect of precursor concentration, effect of added electrolyte or reducing agent were investigated. All samples were analyzed by UV-VIS spectroscopy. Dynamic light scattering was used to determine the size of nanoparticles. To confirm the presence of nanoparticles, samples were analyzed using scanning microscope with and energy dispersion spectrometer for elemental analysis.

Klíčová slova

nanočástice, stříbro, měď, zlato, skenovací elektronová mikroskopie, UV-VIS spektrometrie, dynamický rozptyl světla, výboj v roztoku, nízkoteplotní plazma

Keywords

nanoparticles, silver, copper, gold, scanning electron microscopy, UV-VIS spectroscopy, dynamic light scattering, discharge in liquid, non-thermal plasma

ČECHOVÁ, L. *Generace kovových nanočástic v nízkoteplotním plazmatu v kapalině*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Bc. Ludmila Čechová

Děkuji vedoucí své diplomové práce doc. Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za pomoc při měření a za cenné rady a konzultace při zpracovávání této práce. Dále bych chtěla poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za pomoc při měření, Ing. Michalu Kalinovi, Ph.D. za proměření vzorků na DLS a Ing. Ondřeji Manovi, Ph.D. za pořízení snímků z elektronového mikroskopu.

Obsah

1	Úvod	3
2	Teoretická část	4
2.1	Tvorba nanočástic plazmatickým výbojem	4
2.1.1	Elektrické výboje v kapalinách	4
2.1.2	Plynné plazma s tekutou elektrodou	6
2.1.3	Aerosolové plazma	7
2.2	Jiné metody přípravy nanočástic	7
2.2.1	Fyzikální metody	8
2.2.2	Chemické metody	9
2.2.3	Fotochemické metody	9
2.2.4	Biologické metody	9
2.3	Vlastnosti a využití kovových nanočástic	10
2.3.1	Vlastnosti koloidních soustav	10
2.3.2	Povrchová plazmonová rezonance	11
2.3.3	Biologická distribuce a toxicita	11
2.3.4	Zlaté nanočástice	12
2.3.5	Stříbrné nanočástice	13
2.3.6	Měděné nanočástice	14
2.3.7	Stříbrno-měděné nanočástice	14
2.4	Metody analýzy nanočástic	15
2.4.1	UV-VIS spektrometrie	15
2.4.2	Rastrovací elektronová mikroskopie	16
2.4.3	Transmisní elektronová mikroskopie	17
2.4.4	Mikroskopie atomárních sil	18
2.4.5	Dynamický rozptyl světla	18
3	Experimentální část	19
3.1	Chemikálie	19
3.2	Aparatura a přístroje	19
3.3	Průběh experimentů	19
4	Výsledky a diskuze	22
4.1	Měděné nanočástice	22
4.1.1	Časový vývoj	22
4.1.2	Vliv koncentrace	23
4.1.3	Vliv elektrolytu	23
4.1.4	Rastrovací elektronová mikroskopie	25
4.2	Stříbrné nanočástice	28
4.2.1	Časový vývoj	28
4.2.2	Vliv koncentrace	28
4.2.3	Vliv elektrolytu	29
4.2.4	Rastrovací elektronová mikroskopie	29
4.3	Stříbrno-měděné nanočástice	33

4.3.1	Rastrovací elektronová mikroskopie	33
4.4	Zlaté nanočástice	37
4.4.1	Časový vývoj	37
4.4.2	Vliv koncentrace	37
4.4.3	Vliv redukčního činidla	38
4.4.4	Dynamický rozptyl světla	39
4.4.5	Rastrovací elektronová mikroskopie	42
5	Závěr	44
6	Literatura	46
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	52

1 Úvod

Nanotechnologie je moderní vědní obor zabývající se vývojem, syntézou a úpravou struktur částic v rozmezí přibližně 1-100 nm. Nanočástice mají široké uplatnění v oblastech jako je zdravotnictví, kosmetika, životní prostředí, optika, elektronika nebo biomedicína. Jednou z oblastí výzkumu nanotechnologií je syntéza kovových nanočástic s různým chemickým složením, velikostí a morfologií [1].

Dva hlavní způsoby přípravy nanočástic jsou fyzikální a chemické metody. K fyzikálním metodám patří například mletí hrudkových materiálů nebo odpařování a poté stabilizace pomocí ochranných činidel. Chemické metody jsou založeny na redukci solí kovů [2].

Nanobiotechnologie se zabývá vývojem čistých, netoxických a ekologických postupů pro syntézu kovových nanočástic. Jde především o biologické a ozařovací metody, které oproti konvenčním metodám nepoužívají toxické redukční a stabilizační látky [1].

Jednou z těchto metod může být příprava nanočástic pomocí plazmatického výboje. Tato metoda je založena na redukci kovových částic z jejich roztoků [3]. Nanočástice mohou být připraveny přímým výbojem v kapalině [4], obloukovým výbojem [5] nebo výbojem v plynné fázi nad kapalinou [6]. Plazma může být také využito k depozici nanočástic na povrch materiálů pomocí aerosolu [7]. Výhodou této metody je její časová nenáročnost a malá spotřeba chemikálií, připravené koloidní roztoky by měly být homogenní a stabilní.

Tato diplomová práce se zabývá přípravou kovových nanočástic v roztoku pomocí nového zdroje neizotermického plazmatu, který pracuje na principu korónového a štěrbinového výboje [8]. Předmětem zkoumání je příprava zlatých, stříbrných a měděných nanočástic v tomto systému a zjištění, zda lze tyto nanočástice v tomto systému generovat a za jakých podmínek je to možné. V teoretické části této práce je probrána problematika přípravy kovových nanočástic pomocí různých zdrojů plazmatu. Jsou probrány také další možnosti přípravy kovových nanočástic, jejich využití v medicíně a možnosti jejich diagnostiky.

V experimentální části je studována příprava vybraných kovových nanočástic. Stříbrné a měděné nanočástice jsou připravovány z roztoků jejich solí, dusičnanu stříbrného a síranu měďnatého. Zlaté nanočástice jsou připraveny z roztoku kyseliny chlorozlatité. Je zkoumán vliv experimentálních podmínek na tvorbu vybraných nanočástic, jako je vliv polarity napětí, vliv dodaného výkonu, vliv vodivosti roztoků, vliv koncentrace roztoků a vliv přídatku redukčního činidla. Připravené koloidní roztoky jsou charakterizovány pomocí UV-VIS spektrometrie, dynamického rozptylu světla a rastrovací elektronové mikroskopie.

2 Teoretická část

2.1 Tvorba nanočástic plazmatickým výbojem

Interakce plazmatu s kapalinami se stávají důležitým tématem v oblasti vědy a technologií. Tato interakce nerovnovážného plazmatu s kapalinou je důležitá v mnoha oblastech vědy, od životního prostředí přes materiálové technologie po zdravotnictví. Plazma v kapalinách a ve styku s nimi produkuje množství reaktivních částic. Jsou jimi radikály, jako je $\cdot\text{OH}$, $\text{O}\cdot$ nebo neutrální molekuly s vysokým oxidačním potenciálem, například H_2O_2 , případně O_3 . Jde o pokročilou oxidační technologii rozkládající anorganické i organické sloučeniny ve vodě [9].

Reaktory lze rozdělit do 3 kategorií. První kategorií je přímý výboj v kapalině. Druhou kategorií jsou výboje v plynné fázi proti kapalině, kde vodivá kapalina je zároveň elektrodou. Poslední kategorií jsou výboje ve vícefázovém prostředí, jako například výboje v bublinách uvnitř kapalin nebo výboje ve styku se spreji nebo pěnou. Grafické znázornění různých typů reaktorů můžeme vidět na obrázku 2.1 [9].

V posledních letech byly plazmatické výboje v kapalinách studovány zejména díky jejich schopnosti tvorby materiálů, zejména kovových nanočástic. Byla popsána syntéza nanočástic ušlechtilých kovů, jako například zlato, stříbro, měď nebo platina, ale také kovů neušlechtilých, například nikl nebo zinek. K vytvoření nanostruktur je třeba, aby došlo k redukční reakci mezi kovovými ionty a vodíkovými radikály. Velikost nanočástic nebo jejich strukturu lze regulovat fyzikálními parametry, jako je například teplota, aplikované napětí nebo doba působení plazmatu, a chemickými parametry jako je typ použitelného činidla nebo média. Přednosti tvorby nanočástic plazmatickými výboji v kapalinách jsou například rychlost reakce mezi kovovým prekurzorem a vysoce aktivními chemickými částicemi, provoz bez potřeby regulace tlaku a také malá spotřeba chemikálií [3]. Využití jednotlivých typů plazmatu v interakci s kapalinami pro generaci nanočástic dále rozebírají následující podkapitoly.

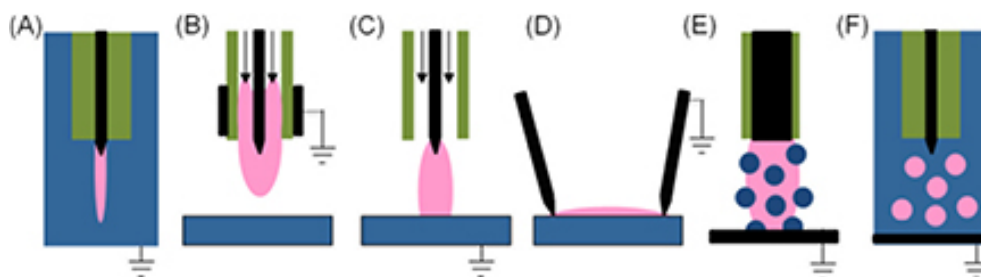
2.1.1 Elektrické výboje v kapalinách

Metodou používající elektrické výboje přímo v kapalině byly připraveny stříbrné nanočástice z roztoku AgNO_3 . Šlo o pulsní elektrický výboj. Byly připraveny stříbrné nanočástice o velikosti 5-20 nm po 5 minutách působení výboje [4].

Stříbrné nanočástice byly také připraveny za použití mikrovlnného plazmatu v kapalině. Na přípravu byl kromě AgNO_3 použit i polyvinylpyrrolidon, který slouží jako stabilizátor nanočástic v roztoku. Tyto látky byly rozpuštěny v destilované vodě. Už po 90 sekundách působení plazmatu docházelo k tvorbě nanočástic, k čemuž poukazovalo žluté zbarvení původně bezbarvého roztoku [10].

Mikrovlnně indukované plazma bylo použito i tvorbě zlatých nanočástic z HAuCl_4 za použití H_2O_2 jako stabilizátoru. Přidání H_2O_2 mělo vliv na rychlost redukce a dispergovatelnost nanočástic zlata. Za optimálních podmínek nanočástice neagregovaly a vykazovaly vysokou dispergovatelnost. H_2O_2 se rozkládá na H_2 , H^+ , H_2O a OH^- , proto má výhodu oproti polymerním stabilizátorům, jako jsou polyvinylalkohol a polyvinylpyrrolidon. Jakmile se totiž tyto polymerní stabilizátory adsorbují na povrch nanočástic, nedají se již snadno odstranit, proto nejsou na některé aplikace příliš vhodné [11].

2.1. TVORBA NANOČÁSTIC PLAZMATICKÝM VÝBOJEM



Obrázek 2.1: Schémata výbojů používaných při interakci plazma-kapalina: (A) výboj v kapalině, (B) plazma v plynné fázi bez kontaktu s kapalinou, (C) plynné plazma s tekutou elektrodou, (D) povrchový výboj, (E) plazma v plynné fázi s rozptýlenou kapalnou fází (aerosol), (F) výboje v bublinách [9].

Zlaté nanočástice mohou být připraveny také pomocí obloukového výboje ve vodě. Během obloukového výboje může teplota mezi elektrodami dosahovat až tisíc stupňů Celsia. V pokusu byly použity dvě zlaté elektrody, mezi kterými probíhal obloukový výboj. Během trvání výboje docházelo k odpařování zlata z elektrod. Díky tomu, že výboj probíhal ve vodě, vytvářely se zlaté nanočástice, které jsou stabilní a neshlukují se. Při přípravě zlatých nanočástic výbojem dochází také k elektrolýze vody. Vzniklý kyslík interaguje s nanočásticemi zlata. Díky negativně nabitému povrchu nanočástic na sebe dokáží vázat atomární kyslík, který může vytvářet vodíkové můstky s molekulami vody. Díky tomu je vzniklá suspenze stabilní a nedochází ke shlukování nanočástic [5].

Touto metodou lze připravit také měděné nanočástice. Jako činidlo pro ochranu částic před koagulací a oxidací byla použita želatina a kyselina askorbová. K tvorbě nanočástic docházelo již po 1 minutě výboje. Velikost a tvar měděných nanočástic závisel na době trvání výboje a byl také ovlivněn ochrannými činidly. Při delším trvání výboje se velikost nanočástic zmenšovala a začali se tvořit anizotropní částice sférických, krychlových, hexagonálních nebo tyčinkovitých tvarů [3].

Měděné nanočástice mají tendenci tvořit oxidy. Oxidy mědi vytvořeny na povrchu nanočástic mohou zhoršovat vlastnosti měděných nanočástic, dojde například ke snížení vodivosti. Jedním ze způsobů, jak ochránit měděné nanočástice před oxidací, je tvorba slitinových nanočástic. Slitinové nanočástice, které jsou jinou formou bimetalických nanočástic, sestávají ze dvou nebo více kovů. Vykazují odlišné vlastnosti než odpovídající monometalické nanočástice. K přípravě slitinových nanočástic byli použity různé techniky. Slitinové nanočástice se staly středem zájmu, protože lze řídit složení, krystalickou fází a morfologií nanočástic a vyvíjet nové nanofázové materiály s jedinečnými vlastnostmi pro mnoho aplikací [12].

Cu/Zn nanočástice byly připraveny obloukovým výbojem ze slitinových drátů Cu/Zn ponořených do tří různých dielektrických kapalin - ethylenglykolu, ethanolu a deionizované vody. Elektrody byly zahřívány vysokou teplotou v obloukovém výboji, přičemž docházelo k oddělení a odpaření atomů zinku a mědi z povrchu elektrod. Kovová pára byla ochlazená dielektrickou kapalinou, což vedlo k tvorbě nanočástic zinku, mědi a slitin zinku a mědi rozptýlených v dielektrické kapalině. Protože syntetizované nanočástice obsahovaly také oxid zinečnatý, byla do koloidního roztoku nanočástic přidána 0,1 M kyselina askorbová jako redukční činidlo. Touto metodou byly připraveny nanočástice o velikosti 10-40 nm. Velikost nanočástic závisela na použité dielektrické kapalině. Nejmenší nanočástice, o velikosti 5-15 nm, vznikaly při použití ethylenglykolu. Naopak ty největší, o velikosti 20-50 nm, vznikaly ve vodě [12].

2.1.2 Plynné plazma s tekutou elektrodou

Ačkoliv plazma není tradičně spojeno s kapalnými elektrodami, bylo zkoumáno použití plazmatu v aplikacích plyn-kapalina, známých též jako elektrolýza žhavým výbojem. Při této elektrolýze se plazma tvoří mezi elektrodou v plynné fázi a elektrodou ponořenou v roztoku pro iniciaci interakcí mezi ionty nebo elektrony a elektrolytem. Využití této aplikace není mnoho. Je vyžadována práce za sníženého tlaku, čímž je omezeno využití elektrolytu na ty s extrémně nízkým tlakem par, jako jsou iontové kapaliny nebo pevné oxidy. Proto došlo k vývoji tzv. mikroplazmatu, které je jedinečnou třídou výbojů a které díky prostorovému omezení funguje netermálně i při atmosférickém tlaku. Jejich vlastnosti jsou podobné výbojům při sníženém tlaku, a to díky tomu, že je mikroplazma vytvářeno v duté katodě, která má za následek prudký nárůst ionizačních procesů díky oscilačnímu pohybu elektronů. Mikroplazma má tedy vysokou proudovou hustotu, vysoký tlak a relativně nízkou teplotu plynu, čímž se stává atraktivním pro elektrochemické aplikace s vodnými roztoky. Mikroplazma lze snadno spojit s tekutou elektrodou. Přítomnost elektronů a iontů v plynném výboji vede k vedení proudu vodným roztokem, čímž začne docházet k elektrochemickým procesům jako je rozpouštění kovů na anodě a redukci kovových iontů na katodě. Tato technika vede k tvorbě nanočástic kovů přímo z pevných kovů nebo z roztoků kovových solí. Plazmová katoda umožňuje nanočásticím se volně tvořit, růst a rozptylovat. Lze použít i stabilizátor k vazbě na povrch částic pro zabránění nadměrného růstu a shlukování částic [13].

Interakce plazmatu s povrchem kapaliny jsou velmi důležité pro nově se rozvíjející oblast plazmové medicíny. Pomáhají nám k pochopení toho, jak může plazma v plynné fázi interagovat s biologickou tekutinou a jak mohou být tyto interakce využity pro specifické účely. Uspořádání mikroplazmatu umožňuje syntézu nanomateriálů z roztoků, které obsahují kovové prekurzory, nebo může sloužit k povrchovým úpravám předem syntetizovaných nanomateriálů, které jsou rozptýleny v koloidech [6].

Touto metodou byly připraveny zlaté a stříbrné nanočástice. Kovové fólie stříbra a zlata byly ponořeny do odpovídajících elektrolytů. Pro stříbrné nanočástice to byl vodný roztok 1 mM HNO_3 a 0,01 M fruktózy. Pro zlaté nanočástice vodný roztok 1 mM HCl a 0,01 M fruktózy. Kyselina je nezbytná, aby byl roztok vodivý, fruktóza funguje jako stabilizátor, který nanočástice chrání proti zvýšenému růstu a agregaci. Kapilární trubice z nerezové oceli, kterou proudil plyn, byla umístěna 3 cm od kovové fólie a 2 mm od povrchu kapaliny. Aparatura byla připojena ke zdroji stejnosměrného napětí, s kapilární trubicí jako katodou a kovovou fólií jako anodou. Během několika minut působení mikroplazmatu na povrch kapaliny začala kapalina měnit barvu, což naznačovala tvorbu nanočástic. UV-VIS spektrometrie a elektronová mikroskopie později potvrdily tvorbu nanočástic o velikosti okolo 10 nm [13].

Pro tvorbu zlatých nanočástic bez použití povrchově aktivních látek, bylo generováno mikroplazma za atmosférického tlaku na povrchu roztoku HAuCl_4 . Interakce plazmatu v plynné fázi s povrchem roztoku iniciují reakce v kapalině, díky kterým dochází k redukci zlata z roztoku a tvorbě zlatých nanočástic. Mikroplazma bylo generováno v kapiláře z nerezové oceli, která byla umístěna asi 0,7 mm nad povrchem kapaliny. Mikroplazma bylo tvořeno v heliu, které proudilo kapilárou a bylo udržováno působením vysokého stejnosměrného napětí. Roztok HAuCl_4 byl vystaven plazmatu na 10 minut. Důležitá je i koncentrace prekurzoru. V závislosti na koncentraci roztoku HAuCl_4 se měnila velikost i tvar nanočástic a také optické vlastnosti koloidního roztoku [14].

Podobnou technikou byly připraveny i stříbrné nanočástice, kdy bylo mikroplazma vytvořeno ve směsi hélia, vodíku a dusíku [15]. Byly také připraveny krystalické Co_3O_4 kvantové tečky o velikosti 2-5 nm, s použitím kobaltové fólie v ethanolu jako anody a kapilárou k tvorbě mikroplazmatu jako katody [16].

Pro syntézu kovových nanočástic byl navrhnut i tzv. systém duální plazmové elektrolýzy, sestávající z Hoffmanovy elektrolytické aparatury se dvěma plazmatickými výboji nad kapalinou jako elektrody. Plazmová anoda vyzařovala pozitivní ionty a katoda vyzařovala elektrony na povrch kapaliny. Za použití AgNO_3 a HAuCl_4 rozpuštěných v roztoku byly připraveny nanočástice se zlatým jádrem a stříbrným obalem [17].

Metodu lze také použít k úpravě již existujících nanomateriálů, například k dodání nábojů a stabilizaci křemíkových nanokrystalů [18].

2.1.3 Aerosolové plazma

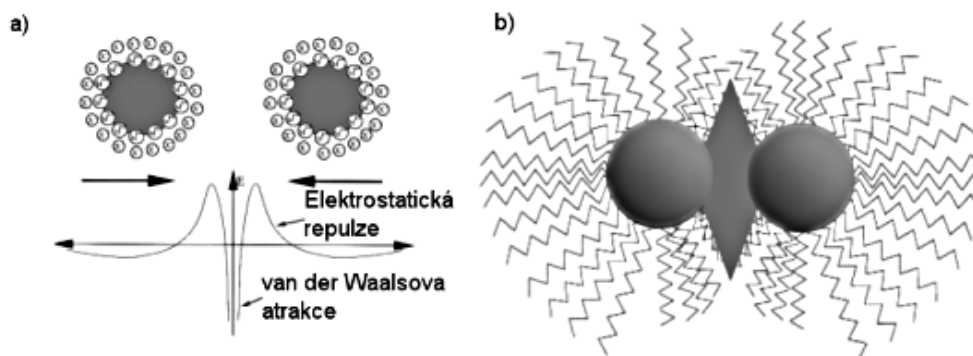
Kromě tvorby nanočástic v roztocích lze plazma použít i na povrchovou úpravu materiálů nebo na depozici nanočástic na povrch. Pro přípravu nanokompozitních funkčních materiálů je využíváno tvorby aerosolu v plazmatu. Jde o atomizaci roztoku v plazmatickém výboji na jemné kapičky o velikosti několika stovek nm [7].

Nanokompozitní povlaky, vytvořené začleněním anorganických nanočástic do polymerních matric, vzbudily velký zájem pro své široké využití v průmyslu. Aerosolové plazma bylo použito pro syntézu a nanášení nanokompozitních povlaků obsahujících stříbrné nanočástice. Plazmový zdroj byl jednoduchý plazmový paprsek, využívaný k ošetřování různých povrchů, jako jsou kovy, polymery nebo biologické materiály. Jako matrice byla použita plazmatem polymerovaná polyakrylová kyselina, za použití plazmové trysky s duálním vývodem plynu. Jako nosný plyn byl použit argon. Prekurzory, kterými byla akrylová kyselina a stříbrné nanočástice v ethanolu, byly přiváděny odděleně dvěma plynovými kanály do zdroje plazmatu. Proud argonu byl nejprve přiváděn do nádoby s akrylovou kyselinou a směs byla poté vstříkována primárním kanálem do zdroje plazmatu. Současně byl druhý tok argonu přiváděn do rozprašovacího systému obsahujícího disperzi stříbrných nanočástic v ethanolu a takto vytvořený aerosol byl vstříkován do plazmového zdroje sekundárním kanálem. Nejprve byla nanášena vrstva polymeru, poté byl primární kanál uzavřen a do plazmatu byl přiváděn pouze aerosol stříbrných nanočástic v argonu. Směs byla nanášena na polyethylen, polymer široce využívaný v průmyslových i biomedicínských oborech díky jeho snadné zpracovatelnosti a dobrým mechanickým vlastnostem [19].

Dále byla metoda vstříkování kapalného prekurzoru do plazmového paprsku za atmosférického tlaku použita pro nanášení fotokatalytických povlaků TiO_2 [20] nebo k depozici tenkých vrstev organokřemíku [21].

2.2 Jiné metody přípravy nanočástic

Kovové nanočástice mohou být připraveny dvěma způsoby. První je fyzikální přístup, který využívá metody jako je odpařování, kondenzace nebo laserová ablace. Druhý je chemický přístup, kdy jsou kovové ionty v roztoku redukovány za podmínek napomáhajícím následné tvorbě malých kovových shluků. Chemické metody lze dále rozdělit do dalších dvou skupin. Metody, které používají chemické redukční látky (hydrazin, borohydrát



Obrázek 2.2: a) elektrostatická stabilizace, b) stérická stabilizace koloidů kovů¹.

sodný, vodík, atd.) a metody, kde je proces redukce iniciován elektrony generovanými ionizujícím zářením [22]. Dále se rozvíjejí metody fotochemické a biologické.

Stabilizace kovových nanočástic je rozdělena do dvou obecných kategorií, elektrostatická a sterická. Grafické znázornění můžeme vidět na obrázku 2.2. Elektrostatické stabilizace se dozáhne navázáním aniontů, jako jsou halogenidy, karboxyláty nebo polyoxoanionty na povrch kovové částice. To má za následek vytvoření silné elektrické dvojvrstvy, která způsobuje coulombické odpuzování mezi nanočásticemi. Sterické stabilizace je dosaženo pomocí objemných, většinou organických materiálů, které vzhledem k jejich objemu brání nanočásticím jejich vzájemné difuzi [22].

2.2.1 Fyzikální metody

Odpařovací kondenzace a laserová ablace jsou nejdůležitějšími fyzikálními metodami. Nanočástice byly připraveny pomocí malého keramického ohříváče, který byl použit k odpařování zdrojového materiálu. Odpařená pára byla poté ochlazená, což umožnilo tvorbu malých nanočástic ve vysoké koncentraci [1].

Nanočástice mohou být připraveny laserovou ablací kovového materiálu v roztoku. Vlastnosti kovových nanočástic a účinnost ablace je závislá na mnoha parametrech, jako vlnová délka laseru dopadajícího na kov, doba trvání laserových pulsů, doba trvání ablace a použité kapalně médium, obsahující nebo neobsahující povrchově aktivní látky [22].

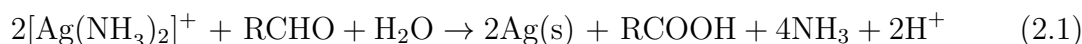
Energie laseru je jedním z nejdůležitějších parametrů. Vytvoření kovových částic z kovu vyžaduje minimální výkon. Bylo zjištěno, že střední velikost nanočástic se obecně zvyšuje se zvyšující se energií laseru. Doba, po kterou laser působí na materiál zase ovlivňuje koncentraci a morfologii nanočástic. Kromě toho mohou být nanočástice dále modifikovány co do velikosti a tvaru díky jejich další interakci s laserem. Tvorba nanočástic laserovou ablací je také ovlivněna přítomností povrchově aktivních látek. Nanočástice vytvořené v roztoku s vysokou koncentrací povrchově aktivní látky jsou menší než nanočástice vytvořené v roztoku s nízkou koncentrací povrchově aktivní látky. Jednou z výhod laserové ablace ve srovnání s jinými běžnými způsoby přípravy kovových koloidů je absence chemických činidel v roztocích. Proto mohou být tímto způsobem vyrobeny čisté koloidy, které budou užitečné pro další aplikace [22].

¹Převzato z <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>

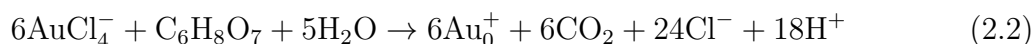
2.2.2 Chemické metody

Chemická redukce je nejčastější metodou pro přípravu stříbrných nanočástic jako stabilních koloidních disperzí ve vodě nebo organickém rozpouštědle. Nejpoužívanějšími redukčními činidly jsou borohydrid, citrát nebo askorbová kyselina. Použitím silného redukčního činidla, jako je borohydrid, má za následek vznik nanočástic malých rozměrů, ale vytváření větších částic bylo obtížné kontrolovat. Slabá redukční činidla jako citrát vedou k pomalejší redukční rychlosti a široké distribuci velikostí. Při takovéto přípravě kovových nanočástic je důležité používat prostředky ke stabilizaci nanočástic. Nejběžněji jde o použití ochranných činidel, která mohou být adsorbována nebo vázána na povrch nanočástic. Používají se k tomu polymery jako polyvinylpyrolidon, polyethylenglykol nebo polymethylmetakrylát [22].

Tollensova metoda je jednoduchý jednostupňový proces pro syntézu nanočástic stříbra. Tato technika zahrnuje redukci $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ aldehydem. V modifikované Tollensově metodě jsou ionty stříbra redukovány sacharidy v přítomnosti amoniaku. Touto metodou lze připravit nanočástice různých velikostí a tvarů v závislosti na koncentraci amoniaku [1]. Proces syntézy stříbrných nanočástic Tollensovou metodou probíhá podle rovnice 2.1 [23].



Jedním z nejčastějších způsobů, jak syntetizovat zlaté nanočástice, je redukce AuCl_4^- pomocí citrátu ve vodném prostředí. Citrát působí jako redukční činidlo i jako aniontový stabilizátor. Poskytuje nanočástice o velikosti 15 nm podle rovnice 2.2 [24].



2.2.3 Fotochemické metody

Jednoduchá a účinná metoda pro syntézu nanočástic stříbra využívá fotoredukci za použití UV záření. Vlastnosti takto vytvořených nanočástic se odvíjely od doby působení UV záření na roztok dusičnanu stříbrného. Na začátku byly vytvořeny poměrně velké částice, které se dalším ozařováním rozložily na menší nanočástice, dokud nebylo dosaženo relativně stabilní distribuce velikostí. Fotochemická syntéza navíc umožňuje syntézu nanočástic v různých médiích, včetně buněk, emulzí, polymerních filmů, povrchově aktivních micel atd. Stříbrné částice o velikosti 8 nm byly připraveny fotoindukovanou redukcí za použití polystyrensulfonátu [1].

2.2.4 Biologické metody

V dnešní době vzrůstá potřeba vyvinout ekologické procesy tvorby nanočástic, které nepoužívají toxické chemikálie. Proteiny s nízkou molekulovou hmotností byly schopny iniciovat nukleaci v důsledku přítomnosti aminokyseliny (například kyselina L-asparagová, L-lysin, L-tryptofan, L-tyrosin a L-arginin), ale nebyly schopny nanočástice stabilizovat. Naproti tomu proteiny s vysokou molekulovou hmotností se ukázaly jako velmi účinné při redukcii a stabilizaci nanočástic zlata [24].

2.3. VLASTNOSTI A VYUŽITÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC

V čajových listech jsou přítomny antioxidanty s polyfenolickým uhlíkovým řetězcem, např. katechiny a theaflaviny, které byly také zkoumány jako redukční látky pro tvorbu zlatých nanočástic, a prokázaly vynikající iniciační a stabilizační vlastnosti [24].

Potřeba metod, při kterých se nepoužívají toxické chemikálie, vedla vědce k použití organismů, od jednoduchých prokaryotických buněk po eukaryotické houby a rostliny. Některé z příkladů využití mikroorganismů zahrnují použití bakterií pro nanočástice zlata, stříbra, zinku či železa, hub pro zlaté nebo stříbrné nanočástice, stejně tak jako řasy nebo rostliny. Biologické metody by mohly být použity pro syntézu vysoce stabilních nanočástic. Důležitými aspekty, které je třeba zohlednit pro tento způsob syntézy, jsou typy organismů, dědičné a genetické vlastnosti organismů, optimální podmínky pro růst buněk a enzymatická aktivita, optimální reakční podmínky a výběr biokatalyzátoru. Velikost a morfologie nanočástic může být řízena změnou některých kritických podmínek, včetně koncentrace substrátu, pH, světla, teploty, síly pufru, donoru elektronů (např. glukózy nebo fruktózy), koncentrace biomasy a substrátu, rychlosti míchání a doby expozice [1].

2.3 Vlastnosti a využití kovových nanočástic

Nanočástice jsou obecně definovány jako částice o velikosti 1-100 nm. Kovové nanočástice mají odlišné fyzikální a chemické vlastnosti než kovy, ze kterých jsou vyrobeny (např. nižší bod tání, vyšší měrný povrch, specifické optické vlastnosti, mechanickou odolnost). Tyto vlastnosti jsou atraktivní pro speciální průmyslové aplikace. Vlastnosti nanočástic jsou závislé na jejich velikosti a tvaru [25].

Ušlechtilé kovy a jejich sloučeniny byly od dávných dob používány v medicíně pro léčbu různých infekcí. V posledních letech bylo dosaženo velkého pokroku v oblasti nanotechnologií směrem k vývoji různých druhů nanomateriálů se širokou škálou aplikací. Nanočástice z ušlechtilých kovů mají potenciál pro využití v biomedicínských aplikacích. Vzhledem k malé velikosti mohou nanočástice snadno interagovat s biomolekulami jak na povrchu, tak i uvnitř buněk, což přináší lepší signál a cílovou specifitu pro diagnostiku. Díky svým vlastnostem jsou kovové nanočástice atraktivní v různých aplikacích, jako je elektronika, fotonika, chemické a biologické zobrazování, klinická diagnostika a terapie rakoviny. Kovové nanočástice mohou být modifikovány pomocí různých molekul, jako jsou peptidy, protilátky, nukleové kyseliny, nádorové markery atd. v závislosti na jejich využití pro specifický účel [26].

2.3.1 Vlastnosti koloidních soustav

Kinetické vlastnosti

Vlivem tepelného pohybu narážejí do koloidních částic molekuly disperzního prostředí, tyto nárazy způsobují pohyb částic - Brownův pohyb. Čím jsou částice menší a teplota prostředí je vyšší, tím intenzivnější je tento pohyb. Brownův pohyb se projeví hlavně v difúzi, sedimentaci a ovlivňuje stabilitu koloidních soustav [27].

Optické vlastnosti

Při dopadu světelného paprsku na koloidní soustavu dojde k absorpci světla a rozptylu záření. Jeden z těchto jevů převládá podle charakteru koloidní soustavy. Pokud dojde

2.3. VLASTNOSTI A VYUŽITÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC

k absorpci, tedy pohlcení elektromagnetického záření, má to za následek změnu energetického stavu valenčních i vazebných elektronů. Pokud dojde k rozptylu záření, je kvantum přijaté energie náhodně vyzářeno do všech směrů, nedojde ke změně vlnové délky [27].

Elektrické vlastnosti a stabilita

Pro stabilitu koloidních soustav je důležitý stav povrchu z hlediska elektrického náboje na povrchu. Na povrchu koloidních částic vzniká elektrický náboj. Může vzniknout v důsledku ionizace funkčních skupin na povrchu molekul nebo adsorpcí iontů, které jsou přítomny v disperzním prostředí. V těsné blízkosti částic dochází díky elektrickému náboji k uspořádání opačně nabitých iontů a vzniká elektrická dvojvrstva. Pokud má soustava stabilizovanou elektrickou dvojvrstvu, pak jde o elektrostaticky stabilizovanou koloidní soustavu. Vlivem elektrostatických odpuzivých sil se elektricky nabitě koloidní částice odpuzují a nedochází k jejich agregaci [27].

2.3.2 Povrchová plazmonová rezonance

Jednou z mimořádných vlastností kovových nanočástic je jejich lokalizovaný povrchový plazmon. Vyskute se u mnoha různých kovů, nejsilnější je však u zlata. Existuje mnoho možností, jak se tento jev dá uplatnit v praxi. Detektory používající povrchovou plazmonovou rezonanci jsou již běžné v biologickém výzkumu [28].

Když je sférická malá nanočástice ozářena světlem, způsobuje oscilační elektrické pole soudružné kmitání vodivých elektronů. Když se elektronový oblak přemístí vzhledem k jádru, vzniká obnovovací síla z Coulombovy přitažlivosti mezi elektrony a jádrem, která má za následek oscilaci elektronového obalu okolo jádra. Kolektivní oscilace elektronů se nazývá dipólová plazmonová rezonance. Mohou nastat vyšší režimy excitace plazmonů, jako je kvadrupólový režim, kdy se polovina elektronového oblaku pohybuje rovnoběžně s aplikovaným polem a polovina se pohybuje antiparalelně [29].

Silně zvýšená absorpce a rozptyl světla nanokrystalů z ušlechtilých kovů z nich dělá novou třídu optických a spektroskopických značek pro biologické snímání a zobrazování s potenciálem nahradit konvenční chromofory a fluorofory. Obrovské lokální elektrické pole, které je výsledkem povrchové plazmonové rezonance, vede k výraznému zesílení spektroskopického signálu z molekul v blízkosti nanočástic. Příkladem je použití ve fluorescenci zesílené povrchovým plazmonem nebo Ramanovy spektrometrie se zvýšeným povrchem, dostatečné pro detekci jedné molekuly [30].

Rozptyl povrchové plazmonové rezonance na kovových nanočásticích je dostatečně intenzivní, aby umožnil zobrazení konvenční světelnou mikroskopií. Když se pro excitaci nanočástic použije zdroj bílého světla, nanočástice silně rozptýlí pouze frekvenci světla odpovídající rezonanci plazmonů, čímž se na tmavém pozadí vytvoří barevný obraz. Tato metoda umožňuje jasně rozlišit i jednotlivé nanočástice [30].

2.3.3 Biologická distribuce a toxicita

Existuje několik způsobů, kterými mohou být lidé vystaveni stříbrným nanočásticím, jako je dermální kontakt, orální podání nebo inhalace. Makrofágy jsou první buňky, se kterými se nanočástice setkají. Velikosti nanočástic určuje způsob toxicity pro makrofágy. Toxicita stříbrných nanočástic je většinou zprostředkována uvolňovanými stříbrnými ionty, přičemž

2.3. VLASTNOSTI A VYUŽITÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC

hlavním cílovým orgánem jsou játra, poté slezina, plíce a ledviny. I když na toto téma bylo publikováno mnoho toxikologických studií, je stále obtížné vyvodit definitivní závěr o jejich toxicitě. Stříbrné nanočástice mohou mít různé toxikologické vlastnosti na základě různých metod jejich syntéz, přítomnosti či nepřítomnosti různých činidel [31].

Aby bylo možné použít zlaté nanočástice v diagnostice nebo jako nosiče léčiv, je třeba charakterizovat jejich bioakumulaci a toxicitu. Studie bioakumulace a toxicity byla prováděna na myších. Množství zlata akumulovaného v orgánech bylo úměrné podávané dávce. Hladina zlata v krvi se však nezvyšovala, což naznačuje, že zlaté nanočástice jsou většinou hromaděny tkáněmi. Farmakokinetika, bioakumulace, biologická dostupnost a toxicita jsou pravděpodobně závislé na složení, velikosti a povrchových vlastnostech nanočástic. Akumulace zlatých nanočástic v různých orgánech po opakovaném podání nevyvolala žádnou úmrtnost ani náznak toxicity, jak bylo stanoveno chováním myší, morfologií tkání, biochemií séra, hematologickou analýzou a histopatologickým vyšetřením [32].

2.3.4 Zlaté nanočástice

Zlaté nanočástice jsou jedny z nejdůležitějších nanočástic z ušlechtilých kovů. V případě léčby rakoviny se mohou používat při diagnostice i k cílenému dodávání léčiv. V mnoha studiích se uvádí, že nanočástice zlata jsou dobrými dodavateli chemoterapeutického léčiva při léčbě rakoviny. Aby nanočástice byla účinným prostředkem pro dodání léčiva, měla by být schopna vázat chemoterapeutický lék, komplex nanočástice a léčiva by měl být stabilní a měl by být schopen vázat se na určené místo, kde poté bude léčivo uvolňovat [26].

Díky jejich schopnosti absorbovat světlo ve viditelné a blízké infračervené oblasti jsou zlaté nanočástice důležité i pro diagnostiku. Tyto vlastnosti jsou silně závislé na jejich tvaru a velikosti. Díky tomu mají potenciál pro zobrazování a diagnostiku rakoviny. Na nanočástice se mohou navázat protilátky specifické pro molekuly povrchových markerů rakoviny. Po dosažení svého cíle lze tento komplex nanočástice-protilátka-marker-molekula použít pro detekci [26].

Dále se zlaté nanočástice mohou používat pro detekci biologických molekul jako jsou proteiny, enzymy, DNA, antigeny nebo protilátky. Nanočástice mohou být potaženy molekulami jako je polyethylenglykol, peptidy nebo oligonukleotidy. Použití polyethylenglykolu a dalších molekul je užitečné pro cílení biologických materiálů. Nanočástice funkcionizované aminokyselinami jako je lysin nebo glycin se dokážou navázat na DNA s vyšší účinností pro doručování genů [33].

Nanočástice mohou snadno vstoupit do buněk, pravděpodobně díky endocytóze. Částice s takto navázanou protilátkou byly použity ke specifické vazbě s rakovinnými buňkami [34].

Zlaté nanočástice o velikosti 1-25 nm mají vysokou elektronovou hustotu díky vysokému protonovému číslu zlata, díky čemuž jsou ideální pro využití v elektronové mikroskopii. Místně specifické značení biologických makromolekul má uplatnění v histologických aplikacích. Nanočástice zlata se používají jako chemické značky pro studium makromolekul pomocí transmisní a skenovací elektrové mikroskopie. Používají se také pro zlepšení signálů v Ramanově spektrometrii. Výhodou využití koloidního zlata jako biomarkeru je to, že nanočástice zlata lze snadno spočítat, a tak lze kvantitativně vyhodnotit cytochemický signál. Bylo také popsáno použití nanočástic zlata ve spojení s kapilární elektroforézou na bázi čipů ke zlepšení selektivity a ke zvýšení účinnosti separace [34].

2.3. VLASTNOSTI A VYUŽITÍ KOVOVÝCH NANOČÁSTIC

Imunosenzory jsou důležité analytické nástroje založené na detekci vazebné interakce mezi protilátkou a antigenem. Elektrochemické imunosenzory jsou atraktivními nástroji, protože jsou jednoduché pro hromadnou výrobu a dosahují vynikajících detekčních limitů s malými objemy analytů. Nový a citlivý elektrochemický imunosenzor na imunoglobulin G používá koloidní zlato [34].

2.3.5 Stříbrné nanočástice

Stříbrné nanočástice mají velkou škálu využití v mnoha průmyslových odvětvích, díky jejich jedinečným vlastnostem, které jsou závislé na jejich velikosti a tvaru (např. jejich optické, elektrické a magnetické vlastnosti jsou závislé na jejich velikosti). Využívají se v antimikrobiálních aplikacích, materiálech na biosenzory, v kosmetických produktech, biologickém zobrazování, nanokompozitech, filtrech nebo drug-delivery systémech [35].

Stříbrné nanočástice mají využití v oblasti biologie jako antibakteriální látky. Stříbro vykazuje silnou toxicitu pro širokou škálu mikroorganismů. Při oxidaci se ze stříbrných nanočástic uvolňují stříbrné ionty, které jsou smrtelné pro bakterie. Díky tomu se nanočástice stříbra používají v kosmetice, ponožkách, potravinových obalech nebo čisticích prostředcích a v široké škále dalších produktů určených k zastavení šíření bakterií. Stříbrné ionty uvolňující se z nanočástic se dostávají do bakterií a tím podporují lýzi, proces, díky kterému se bakteriální buňky rozkládají a nakonec umírají [35].

Antivirová činidla působí přímo a rychle na virové částice, vážou se na proteiny virového obalu a narušují buď jejich strukturu, nebo funkci. Přestože jakýkoliv druh kovu může mít určitý antivirový potenciál, většina výzkumů se zabývala stanovením antivirové aktivity nanočástic stříbra. Ukázalo se, že právě nanočástice stříbra jsou skutečně nejúčinnější antivirová činidla na bázi kovů. Interakce nanočástic stříbra s virovými biomolekulami naznačuje, že nanočástice stříbra mají obrovský potenciál nejen čelit výzvě, kterou představují virové infekce, ale také zlepšit kvalitu stávajících antivirových terapií. V závislosti na interakci a virucidních účincích nanočástic stříbra proti virům, jako je virus hepatitidy B, HIV-1 nebo viru chřipky lze předpovědět, že nanočástice stříbra fungují jako ochranné antivirové štíty. Nanočástice stříbra prokázaly antivirovou účinnost proti několika virům bez ohledu na konkrétní kmen, a proto poskytují příležitost k vývoji širokospektrálních antivirových léčiv. Toto je jeden z hlavních účinků, díky kterým by se mohla začít vyvíjet antivirová léčiva na bázi koloidního stříbra, protože mohou čelit i neznámým virům nebo virům, na které chybí konkrétní antivirotika [36].

Stříbrné nanočástice mohou být využity k výrobě antimikrobiálních nanovláken [37]. Mohou být použity jako kryty ran pro lepší hojení ran [38] nebo jako filtry proti bakteriální kontaminaci [39].

Nanočástice stříbra se také mohou používat v kostních cementech, které se používají jako umělé náhrady kloubů. Polymethylmethakrylát s nanostříbrem je zvažován pro použití jako kostní cement, díky antimikrobiální aktivitě stříbra. Nanostříbro může být také použito v biosenzorech. Plazmonické vlastnosti nanočástic stříbra jsou dány jejich tvarem, velikostí, a dielektrickým médiem, které je obklopuje. Stejných vlastností lze využít i v biologickém zobrazování [40].

2.3.6 Měděné nanočástice

Měděné nanočástice byly předmětem intenzivního studia díky jejich potencionálním aplikacím v různých oborech, jako je biomedicína, elektronika nebo optika. Nanomateriály na bázi mědi byly použity například ve vodivých filmech, nanofluidích, katalyzátorech nebo jako silné antimikrobiální činidlo. Použití měděných nanomateriálů je cenově efektivnější při porovnání s jinými, jako je například stříbro nebo zlato [41].

Nanostruktury z mědi mají vysokou katalytickou účinnost, proto byly měděné nanočástice předmětem intenzivního výzkumu v oblasti katalýzy. Byly například zkoumány jako katalyzátor pro dechloraci dichlormethanu, což je kontaminant podzemní vody. Tento výsledek poukazuje na význam měděných nanočástic v chemii životního prostředí [41].

Další důležitou vlastností měděných nanomateriálů je antimikrobiální aktivita proti celé řadě mikroorganismů, včetně bakterií a plísní. V této souvislosti by nanočástice mědi mohli být použity k vývoji materiálů s antimikrobiálními účinky pro různé aplikace jako je ochrana lékařských nástrojů, úprava vody nebo zpracování potravin [41].

Důležitá biomedicínská aplikace nanočástic mědi je jako nová třída kontrastních látek v zobrazování tkání, jako je například rakovinná tkáň. Byly syntetizovány nanočástice oxidu mědi zakončené poly-N-vinylpyrrolidonem a začleněny do biokompatibilního chitosanu. Tento nanokompozit byl použit k výrobě cholesterolového biosenzoru. Tento biosenzor by pak mohl měřit hladinu celkového cholesterolu v lidském séru [41].

Nanočástice CuS a jejich konjugáty mají široké využití při detekci biomolekul, jako je DNA, metabolitů jako je glukóza (jejíž detekce je důležitá při onemocněních, jako je cukrovka), patogeny nesené potravinami (užitečné pro prevenci otravy potravinami) nebo peroxidu vodíku (zapojený do mnoha biologických procesů). Zvyšující se popularita nanočástic CuS pro použití při biologickém zobrazování je založena především na jejich elektrické vodivosti podobné kovům a schopnosti podporovat reakce přenosu elektronu s biomolekulami [42].

Sekvenčně specifická detekce DNA je velmi důležitá pro mnoho aplikací, např. při genové analýze, testech pro diagnostiku onemocnění, screeningu léčiv, ve forenzních vědách atd. Pro detekci hybridizace DNA bylo vyvinuto několik strategií, jednou z nich je detekce chemiluminiscence na bázi nanomateriálů. Zatímco klasické chemiluminiscenční testy závisejí na limuniscenci značek, obvykle enzymů, připojených k DNA sondě určené pro hybridizaci s cílovou DNA, novější verze analýzy se spoléhají na použití kovových a polovodičových nanočástic jako značek. Tato strategie může obejít špatnou stabilitu enzymů a nízkou citlivost detekce [42].

Byla také připravena polyuretanové nanovlákná obsahující měděné nanočástice. Antimikrobiální testy ukázaly, že tato vlákna mají baktericidní účinky. Tato nanovlákná mohou být použita jako filtrační membrány [43].

2.3.7 Stříbrno-měděné nanočástice

Stejně jako samostatné nanočástice stříbra a mědi, i nanoslity z těchto kovů mají antibakteriální účinky a zabraňují růstu mikrobiálních kolonií. Bylo zjištěno, že tyto nanoslity mají ještě větší účinnost, než samostatné stříbrné nanočástice. Nevýhodou těchto částic je to, že podléhají oxidaci, proto s časem klesá jejich účinnost [44].

2.4 Metody analýzy nanočástic

2.4.1 UV-VIS spektrometrie

UV-VIS spektrometrie je založena na absorpci ultrafialového a viditelného záření zředěnými roztoky. Jedná se o absorpci záření molekulami, kdy dochází k excitaci valenčních elektronů. Záření se absorbuje při přechodu z nižšího elektronového stavu do vyššího, vznikají elektronová spektra [45].

Pokud na kyvetu, obsahující roztok vzorku, dopadne zářivý tok Φ_0 , dojde k ochuzení prošlého zářivého toku o rozptýlené, odražené nebo absorbované záření [45].

Transmitance je poměr prošlého zářivého toku Φ ku dopadajícímu zářivému toku Φ_0 uvádí se v procentech. Tento výpočet znázorňuje vzorec 2.3 [45].

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (2.3)$$

Záporný dekadický logaritmus transmitance nám dá absorpenci, znázorněnou vzorcem 2.4 [45].

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (2.4)$$

Absorpční spektrum je závislost transmitance nebo absorpance na vlnové délce [45].

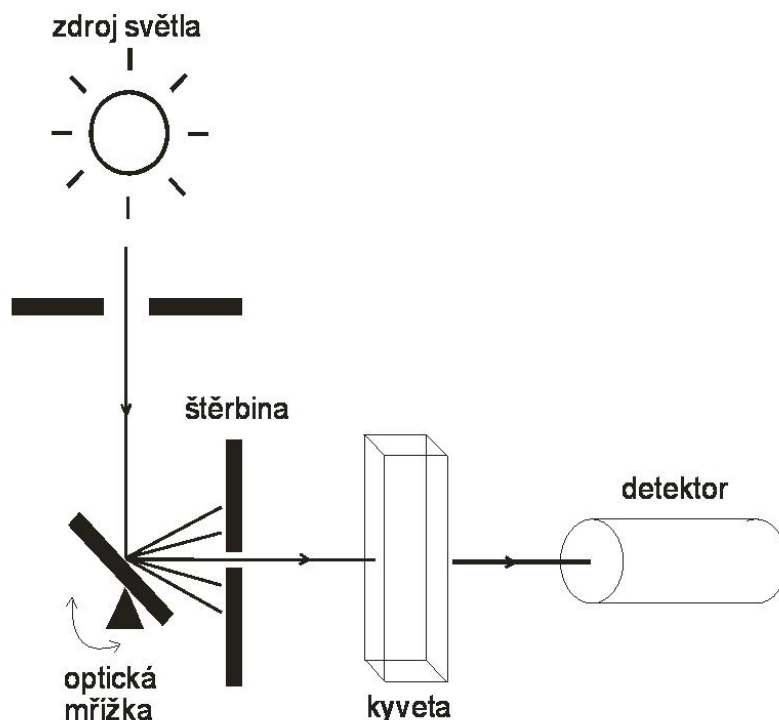
Pro zjištění koncentrace látky v roztoku lze využít Lambert-Beerův zákon, který znázorňuje vzorec 2.5. A je absorpance roztoku, ε_λ je molární absorpční koeficient (který je pro danou látku za určitých podmínek při stejné vlnové délce konstantní), c je látková koncentrace a l je tloušťka kyvety. Lambert-Beerův zákon platí při nízkých koncentracích [45].

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (2.5)$$

Závislost absorpance na vlnové délce je elektronové absorpční spektrum. Součtem tří druhů energií - elektronové, vibrační a rotační - získáme hodnotu vnitřní energie molekuly. Energie nabývají pouze určitých diskrétních hodnot, které odpovídají hladinám energie. Za běžných podmínek se molekula nachází na základní vibrační hladině, elektrony nejsou excitovány. Pokud molekula absorbuje foton, přijme tím energii, která vede k přechodu elektrony na excitovanou hladinu. Možná je jen absorpce fotonů s málo se lišící energií, dojde k vytvoření blízkých absorpčních čar, které splývají v pás [46]

Nanomateriály lze charakterizovat pomocí UV-VIS spektrometrie díky povrchové plazmonové rezonanci, která je důsledkem kolektivních oscilací vodivých elektronů excitovaných elektromagnetickým zářením. Povrchová plazmonová rezonance má vliv na index lomu nanočástic a díky tomu je možné využít UV-VIS spektrometrii k jejich charakterizaci [47].

Instrumentace UV-VIS spektrometru je znázorněna na obrázku 2.3. Jako zdroj záření se v UV-VIS spektrometrech používá wolframová nebo halogenová žárovka pro viditelnou oblast světla, deuteriová lampa pro ultrafialovou oblast. Pro výběr vlnové délky slouží monochromátor, zpravidla optická mřížka. Vzorek je umístěn do kyvety, pro viditelnou oblast se využívá skleněná kyveta, pokud však měříme v ultrafialové oblasti, je třeba

Obrázek 2.3: Instrumentace UV-VIS spektrometru².

využít kyvetu křemenou. Prošlé záření poté dopadá na detektor, nejčastěji se jako detektor používá fotonásobič.

2.4.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

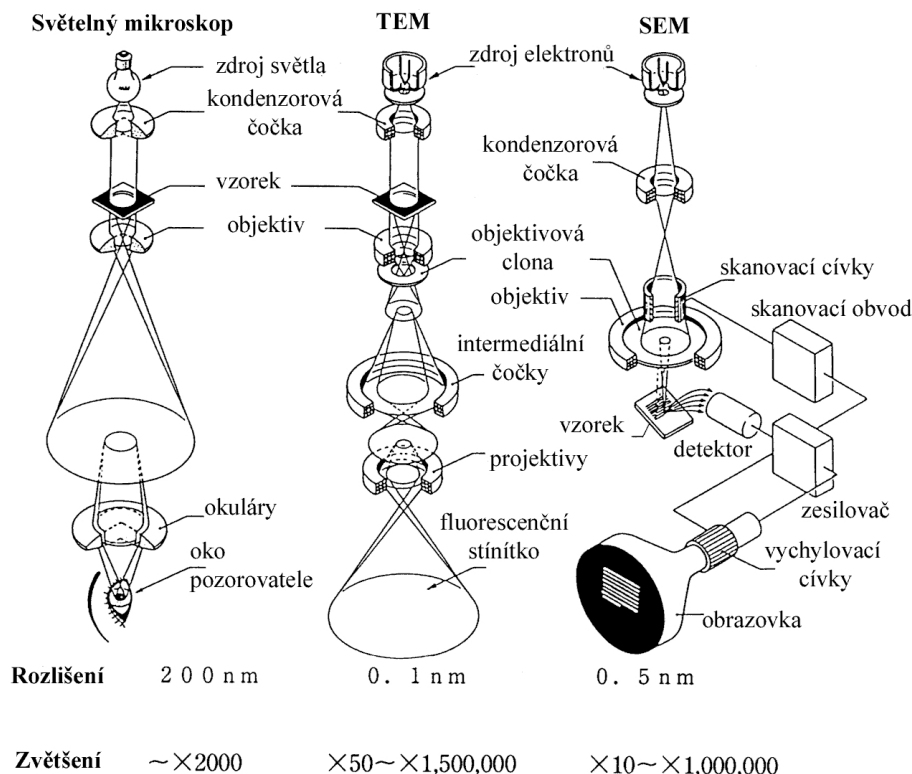
Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) poskytuje vysoce zvětšený obraz povrchu materiálu. Rozlišení SEM se může přiblížit několika nm. V SEM je zdroj elektronů ve vakuu zaostřen do jemné sondy, která je rastrována po povrchu vzorku. Jak elektrony pronikají na povrch vzorku, dochází k řadě interakcí, které mohou vést k emisi elektronů nebo fotonů z povrchu. Přiměřená část emitovaných elektronů může být shromážděna detektorem [48].

Každý bod, který paprsek zasáhne na vzorku, je mapován přímo na odpovídající bod na obrazovce. K vytvoření obrazů se využívá měření primárních i sekundárních elektronů, zpětně rozptýlených elektronů a rentgenového záření [48].

Sekundární a rozptýlené elektrony jsou rozděleny podle svých energií. Když primární elektron interaguje s atomem, dojde buď k nepružnému rozptylu s elektrony atomu, nebo k elastickému rozptylu s atomovým jádrem. Při nepružné srážce s elektronem se určité množství energie přenesou na druhý elektron. Pokud je energie emitovaného elektronu menší než 50 eV, obvykle se nazývá sekundární elektron. Většina vyzařovaných sekundárních elektronů je produkována na povrchu vzorku, protože uvnitř materiálu dochází k dalším srážkám, které snižují jejich energii a zachycují je uvnitř vzorku [48].

Elektrony s vyšší energií jsou primární elektrony, které byly rozptýleny bez ztráty kinetické energie jádrem atomu, ačkoli k těmto srážkám může dojít poté, co primární elektron již ztratil část své energie v nepružném rozptylu. Za zpětně rozptýlené elektrony se považují elektrony, které opouštějí vzorek s energií vyšší než 50 eV. Většina těchto

²Převzato z <https://cs.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometrie>

Obrázek 2.4: Srovnání světelného, transmisního a rastrovacího mikroskopu³.

elektronů má energii srovnatelnou s energií primárního paprsku. Čím vyšší je atomové číslo materiálu, tím víc je pravděpodobné, že dojde k zpětnému rozptylu. Další interakce, která má v SEM zásadní význam, je rentgenové záření. Dochází k němu, když se primární elektron srazí s jádrem atomu a excituje elektron v atomu. Excitovaný elektron se poté vrací do základního stavu a uvolní se energie ve formě rentgenového záření nebo Augerova elektronu. Rentgenový signál lze zachytit pomocí energo disperzního detektoru (EDS). Každý prvek má svůj charakteristický signál, SEM může tyto signály použít k vytváření elementárních obrazů, které ukazují rozložení prvků ve vzorku [48].

2.4.3 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní, neboli prozařovací elektronová mikroskopie je experimentální metoda, která umožňuje zobrazení mikrostruktur v měřítku několika mikronů až po atomové rozlišení. Vzorek ve formě tenké fólie je ozařován paprskem elektronů o vysoké energii několika stovek eV. Uvnitř vzorku dochází k pružným a nepružným interakcím elektronů. Podobně jako u rastrovací elektronové mikroskopie dochází k tvorbě sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, Augerových elektronů nebo rentgenového záření [49].

Pokud je rozptyl pružný, interagují elektrony s elektrostatickým potenciálem jader atomů. Tím dojde k odklonění jejich původní trajektorie a dojde ke změně hybnosti a změně energie. U nepružného rozptylu interagují primární elektrony s elektronovým obalem. Primární elektrony předají vázaným elektronům energii a dojde k jejich přechodu

³Převzato z http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html

do excitovaného stavu. Při deexcitaci dojde k emisi záření, ve formě rentgenového záření, Augerových elektronů nebo katodoluminiscence, což díky příslušným spektrometrům v mikroskopu dává informaci o struktuře pevné látky, o chemickém složení nebo elektronových charakteristikách [49].

Na obrázku 2.4 lze vidět rozdíl mezi světelným mikroskopem, transmisním a rastrovacím elektronovým mikroskopem.

2.4.4 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je založena na mapování atomárních sil na povrchu vzorku. Ostrý hrot, který slouží jako sonda, rastruje povrch vzorku. Průměr špičky hrotu je okolo 10 nm, délka je v řádu několika mikrometrů. Tento hrot je umístěn na pohyblivém raménku, kdy vzájemné silové působení mezi povrchem vzorku a hrotem způsobují ohýbání raménka. Ohnutí je poté snímáno laserovým snímačem, který vytváří měřitelnou veličinu, pomocí které počítač generuje povrchovou topografii vzorku. Tuto techniku lze využít ke studiu jak vodivých materiálů, tak i polovodičů a izolantů. Uplatňují se zde zejména van der Waalovy přitažlivé síly mezi dvěma atomy (dipól-dipól interakce) a odpudivé síly plynoucí z Pauliho principu, jsou-li atomy v menší vzdálenosti než je součet atomových poloměrů [50].

2.4.5 Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla (dále DLS) je technika pro měření velikosti, distribuce velikostí, případně tvaru nanočástic v kapalinách. DLS má mnoho variací, ale nedokáže identifikovat chemickou povahu nanočástic. DLS techniky měří hydrodynamické veličiny, jako translační koeficient nebo rotační difuzi, které jsou poté pomocí teoretických vztahů vztaženy k velikostem a tvarům nanočástic [51].

Při průchodu světla roztokem obsahujícím částice, dochází v závislosti na optických parametrech systému k rozptýlení části světla. Toto rozptýlené světlo může být analyzováno buď z hlediska jeho intenzity, nebo z hlediska jeho kolísání. První se nazývá statický rozptyl světla a může být použit k vypočítání molární hmotnosti a gyračního poloměru molekuly. DLS detekuje kolísání intenzity rozptylu v důsledku Brownova pohybu částic v roztoku. Rozptylový signál je analyzován pomocí korelátoru, výsledná korelační funkce může být použita k nalezení distribuce velikostí částic v roztoku. Jedinou podmínkou je, že k dosažení dostatečné statistické přesnosti korelační funkce musí být rozptýleno dostatečné množství světla. Tato technika je také známa jako fotonová korelační spektroskopie (PCS) nebo kvazi elastický rozptyl světla (QELS) [52].

Jako zdroj světla se používá laser. Světlo z laseru je zaměřeno na vzorek. Světlo rozptýlené v daném úhlu rozptylu jde na detektor - fotonásobič. Výstup z fotonásobiče je poté digitalizován systémem pro počítání fotonů a je poslán do autokorelátoru [51].

Pro sférické částice ve zředěné disperzi lze použít Stokesovu-Einsteinovu rovnici 2.6, kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota, η je viskozita prostředí a D je difuzní koeficient. Z hodnoty difúzního koeficientu můžeme vypočítat hydrodynamický poloměr částic R [51].

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R} \quad (2.6)$$

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

Pro generaci měděných nanočástic byl použit roztok síranu měďnatého v koncentracích 25 mg/l až 100 mg/l. Byl také použit síran sodný pro studium vlivu elektrolytu na tvorbu měděných nanočástic.

Pro generaci stříbrných nanočástic byl použit roztok dusičnanu stříbrného o koncentracích 25 mg/l až 100 mg/l. Pro studium vlivu elektrolytu byl použit dusičnan sodný.

Pro tvorbu stříbrno-měděných nanočástic byly smíchány roztoky síranu měďnatého a dusičnanu stříbrného v různých poměrech.

Pro studium tvorby zlatých nanočástic byl použit roztok kyseliny chlorozlatité v koncentracích 25 mg/l až 100 mg/l. Jako redukční činidlo byl přidán ethylenglykol.

3.2 Aparatura a přístroje

Pro generaci nanočástic v roztoku byl použit nový zdroj neizotermického plazmatu pracujícího na principu šterbinového výboje. Hlavní trysková elektroda sestávala z wolframového drátu o průměru 1 mm vloženého do dielektrické válcové tyče z keramiky o vnějším průměru 10 mm. Tato konfigurace zvyšuje intenzitu elektrického pole a umožňuje zapálení výboje při relativně nízkém přiváděném napětí [53].

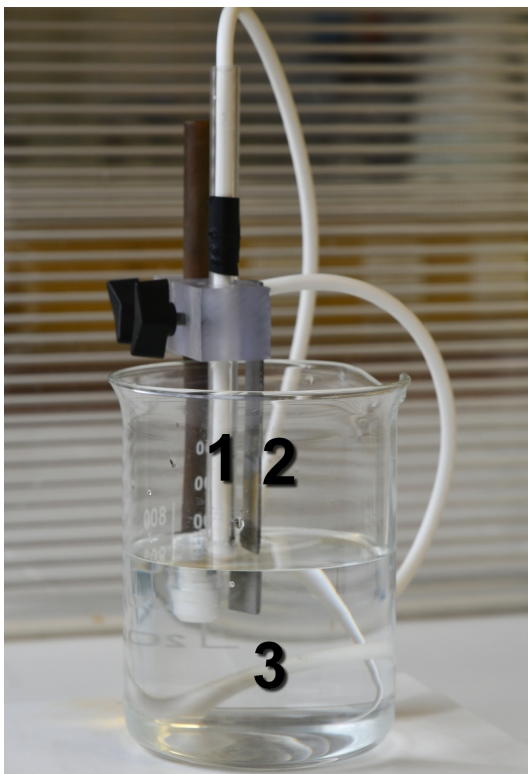
Ve stojanu byla upevněna tryska pro generování plazmatu a hliníková protielektroda. Plazmová tryska a hliníková protielektroda byly ponořeny do roztoku prekursoru, aparatura byla připojena ke zdroji stejnosměrného napětí. Napětí ze zdroje může být až 5 kV. Pro tvorbu nanočástic stačilo napětí do 1 kV. Aparaturu můžeme vidět na obrázku 3.1. Na začátku každého experimentu byla konduktometrem změřena počáteční vodivost roztoku. Délka trvání výboje byla stopována na stopkách.

Pro měření absorpčních spekter připravených koloidních roztoků byl použit UV-VIS spektrometr Unicam Helios Omega. Vzorky byly proměřovány v křemenné kyvetě v rozmezí 200-700 nm. Velikost a stabilita zlatých nanočástic byla změřena na Zetasizeru Nano ZS. K potvrzení, že skutečně došlo k vytvoření kovových nanočástic, byly pořízeny snímky na rastrovacím elektronovém mikroskopu FEI Verios 460L s prvkovou analýzou (EDS).

3.3 Průběh experimentů

Do kádinky bylo připraveno 200 ml roztoku prekursoru. Na analytických vahách bylo naváženo požadované množství daného prekursoru a toto množství bylo rozpuštěno v destilované vodě. Kádinka byla postavena na stojan, na kterém již byla připevněna plazmová tryska a hliníková protielektroda, které byly poté ponořeny do roztoku.

Na začátku každého experimentu byla konduktometrem změřena počáteční vodivost roztoku. Byl odebrán nultý vzorek pro pozdější analýzu na UV-VIS spektrometru. Poté byl zapálen výboj v roztoku, délka trvání výboje byla stopována na stopkách. Výkon se pohyboval v rozmezí 25-200 W. Délka působení výboje byla 2,5 minuty u měděných nanočástic, 2 minuty u stříbrných a stříbrno-měděných nanočástic, u zlatých nanočástic 2 a 4 minuty. V průběhu působení plazmatu na vzorek byly odebírány vzorky pro UV-VIS

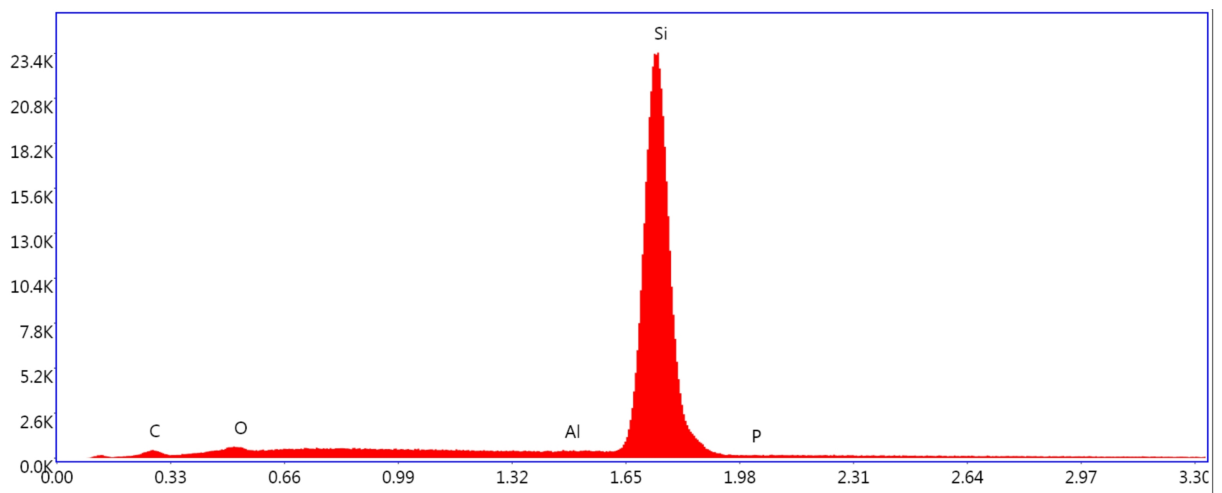


Obrázek 3.1: Fotografie aparatury, 1 - hlavní trysková elektroda, 2 - hliníková protielektróda, 3 - roztok prekurzoru.

analýzu. Výboj vždy trval 30 sekund, poté byl zastaven, byl odebrán vzorek a výboj byl opět zapálen na dalších 30 sekund. Takto se pokračovalo až do uběhnutí určené doby působení výboje.

U odebraných vzorků byla změřena absorbance na UV-VIS spektrofotometru Unicam Helios Omega. Měděné nanočástice mají absorpční maximum při 580 nm [54], stříbrné při 400 nm [55] a zlaté při 550 nm [56].

Analýza nanočástic byla také provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu FEI Verios 460L. Analýza probíhala při 5 kV a proudu 0,4 nA pro omezení interakční zóny. Roztok byl nejdříve ve vialce promíchán v ultrazvukové pračce při 23°C po dobu 10 minut. Částice byly naneseny na křemíkovou podložku nakápnutím 0,5 μ l roztoku. Kapky byly ponechány k přirozenému vyschnutí pod infračervenou lampou. Zároveň byla provedena prvková analýza pomocí EDS detektoru. Na obrázku 3.2 je prvkové složení křemíkové podložky, na kterou byly nakápnuty vzorky. Kromě křemíku jsou na něm vidět i nečistoty uhlíku a kyslíku.



Obrázek 3.2: Prvková analýza křemíkové podložky

4 Výsledky a diskuze

4.1 Měděné nanočástice

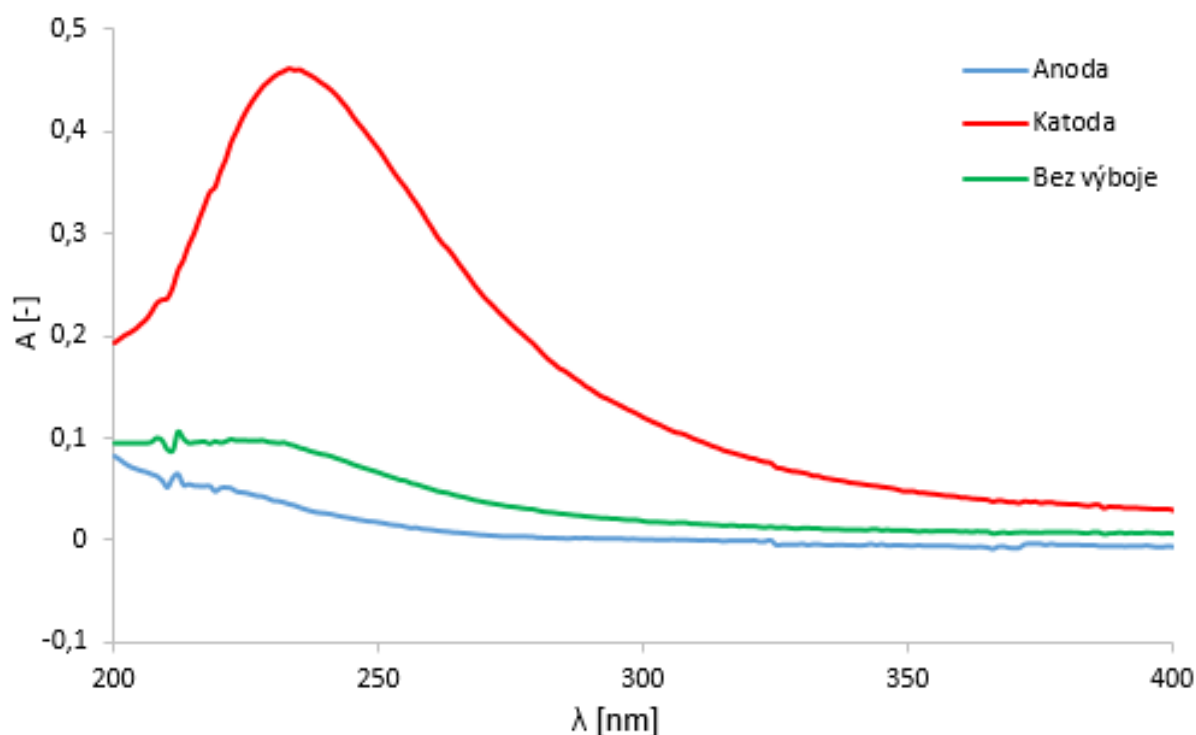
Ke zjištění vlivu polaroty napětí na tvorbu nanočástic byl použit roztok síranu měďnatého o koncentraci 100 mg/l, připraven podle postupu postupu popsáno v kapitole 3.3.

Bylo použito 200 ml připraveného roztoku. Nejprve měla tryska zápornou polaritu (katoda) a hliníková elektroda kladnou polaritu. Výkon výboje byl 40 W, napětí vždy stejnosměrné. Během měření byli odebírány vzorky, jak již bylo popsáno v kapitole 3.3. Poté byl experiment zopakován znovu s čistým roztokem, tentokrát byla tryska anoda a hliníková elektroda anoda. Výkon byl stejný jako v prvním případě. Všechny odebrané vzorky byly poté analyzovány pomocí UV-VIS spektrometru.

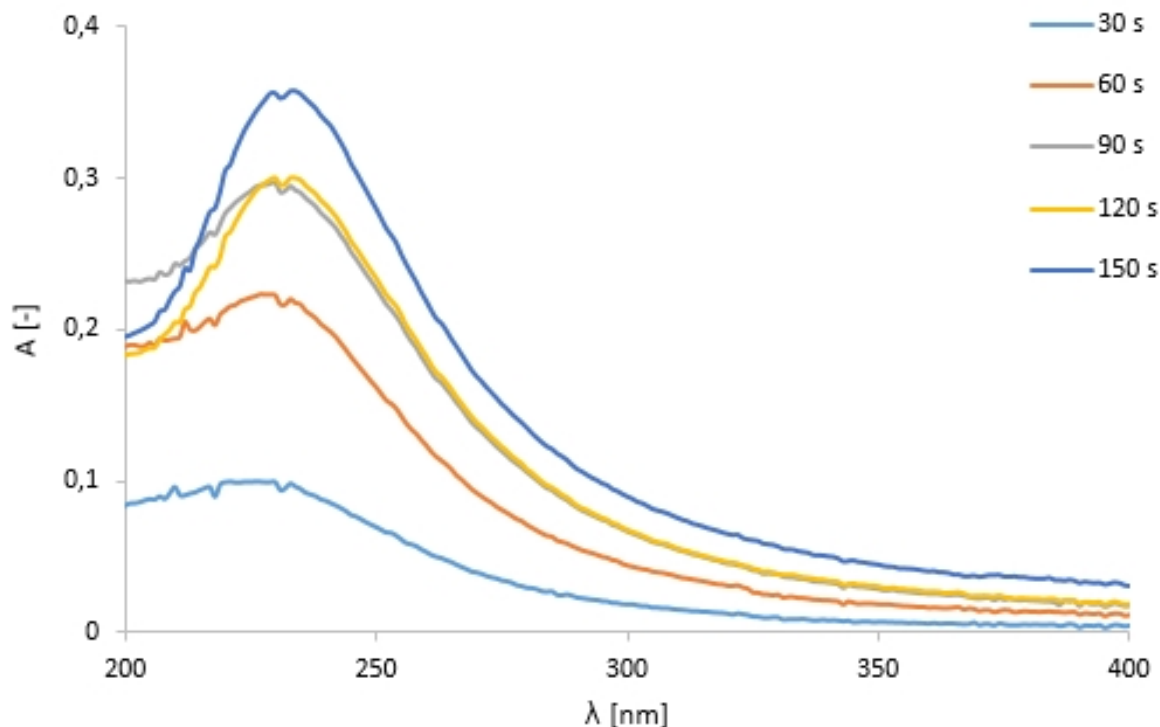
Na obrázku 4.1 jsou srovnána absorpční spektra vzorků odebraných po 2,5 minutách působení výboje na roztok CuSO_4 . Jako nultý vzorek byl zvolen roztok CuSO_4 před ošetřením plazmatem. Maximum absorpance koloiního roztoku byla zaznamána při 230 nm. Pík při této vlnové délce můžeme v grafu vidět při zapojení redukčních procesů, tedy se zápornou polaritou.

4.1.1 Časový vývoj

Ke zjištění doby, za jakou se začnou v roztoku tvořit nanočástice, byly odebírány vzorky v půlminutových intervalech podle postupu v podkapitole 3.3. Na obrázku 4.2 je znázorněn časový průběh tvorby nanočástic. Koncentrace CuSO_4 byla 100 mg/l, výkon byl 50 W.



Obrázek 4.1: Srovnání absorpčních spekter po 2,5 minutách výboje při různých polaritách, koncentrace původního roztoku CuSO_4 vždy 100 mg/l, výkon 40 W



Obrázek 4.2: Časový vývoj tvorby měděných nanočástic z roztoku CuSO_4 o koncentraci 100 mg/l, výkon 50 W

S přibývajícím časem dochází k nárůstu absorpčního maxima. Již po 30 sekundách dochází k redukci částic v roztoku. Absorbance je po 90 a 120 sekundách stejná, dále narůstá až po 150 sekundách. V případě měděných nanočástic postačí kratší čas působení plazmatu, jelikož po 150 sekundách působení výboje se nanočástice v roztoku začínají shlukovat do větších útvarů, které jsou okem viditelné.

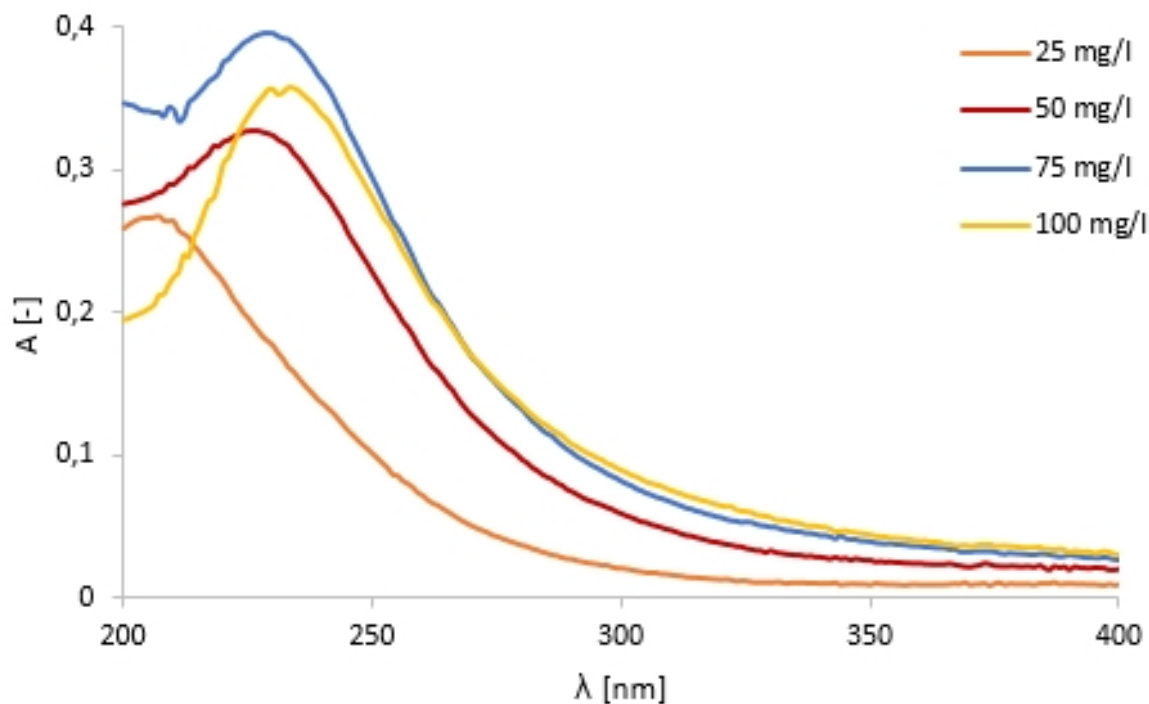
4.1.2 Vliv koncentrace

Další parametr, který má vliv na tvorbu nanočástic plazmatickým výbojem, je koncentrace prekursoru. Pro tento experiment byla připravena koncentrační řada roztoku CuSO_4 o koncentracích 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l a 100 mg/l. Roztoky byly připraveny podle postupu v kapitole 3.3. Dodaný výkon byl u všech vzorků stejný, zhruba 100 W.

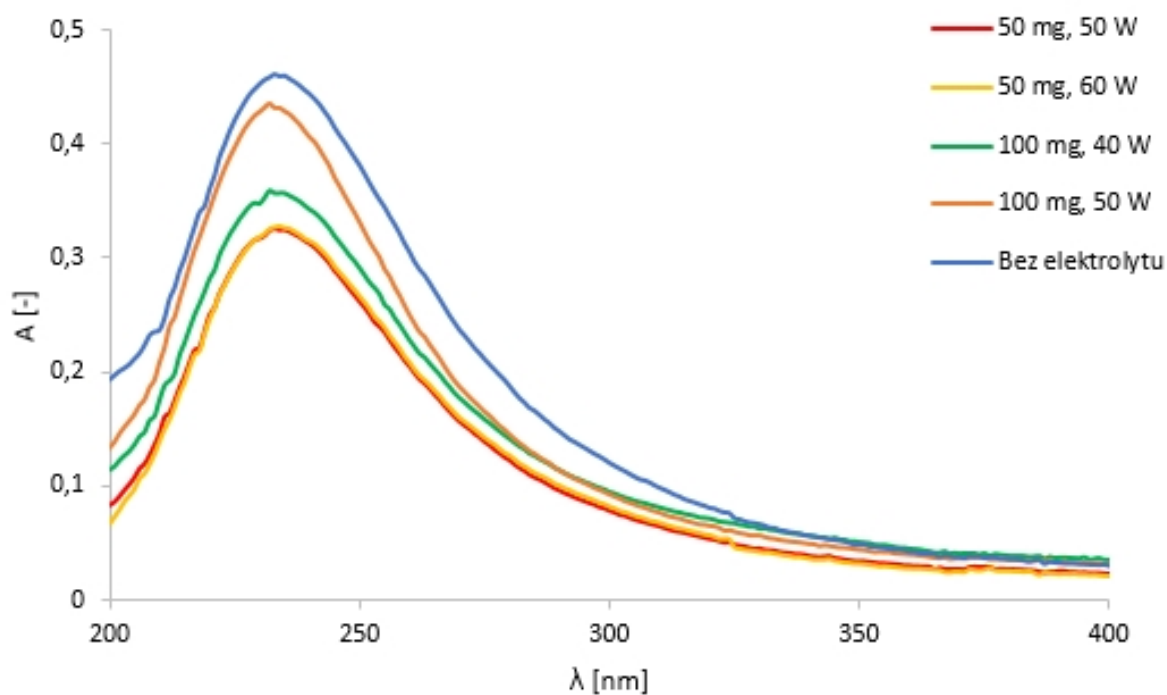
Výsledná spektra po 2,5 minutách jsou na obrázku 4.3. Nejnižší absorbanci při vlnové délce 230 nm měl roztok o koncentraci 25 mg/l, nejvyšší 75 mg/l. U koncentrace 100 mg/l došlo k mírnému poklesu. Vyšší koncentrace již zkoumány nebyly. Z toho vyplývá, že pro efektivnější tvorbu nanočástic postačí jen malé množství prekursoru, v tomto případě okolo 75 mg/l. Vyšší koncentrace již nemusí být tak efektivní, navíc při vyšší koncentraci dochází také k větší agregaci nanočástic, což je pro další aplikace nevhodné.

4.1.3 Vliv elektrolytu

Nakonec byl studován vliv elektrolytu na tvorbu měděných nanočástic plazmatickým výbojem. Do roztoku síranu měďnatého byl přidán síran sodný.



Obrázek 4.3: Srovnání absorpčních spekter po 2,5 minutách výboje při různých koncentracích roztoku CuSO_4 , výkon 100 W



Obrázek 4.4: Srovnání absorpčních spekter roztoků CuSO_4 o koncentraci 100 mg/l s přídávkem elektrolytu Na_2SO_4 po 2,5 minutách výboje

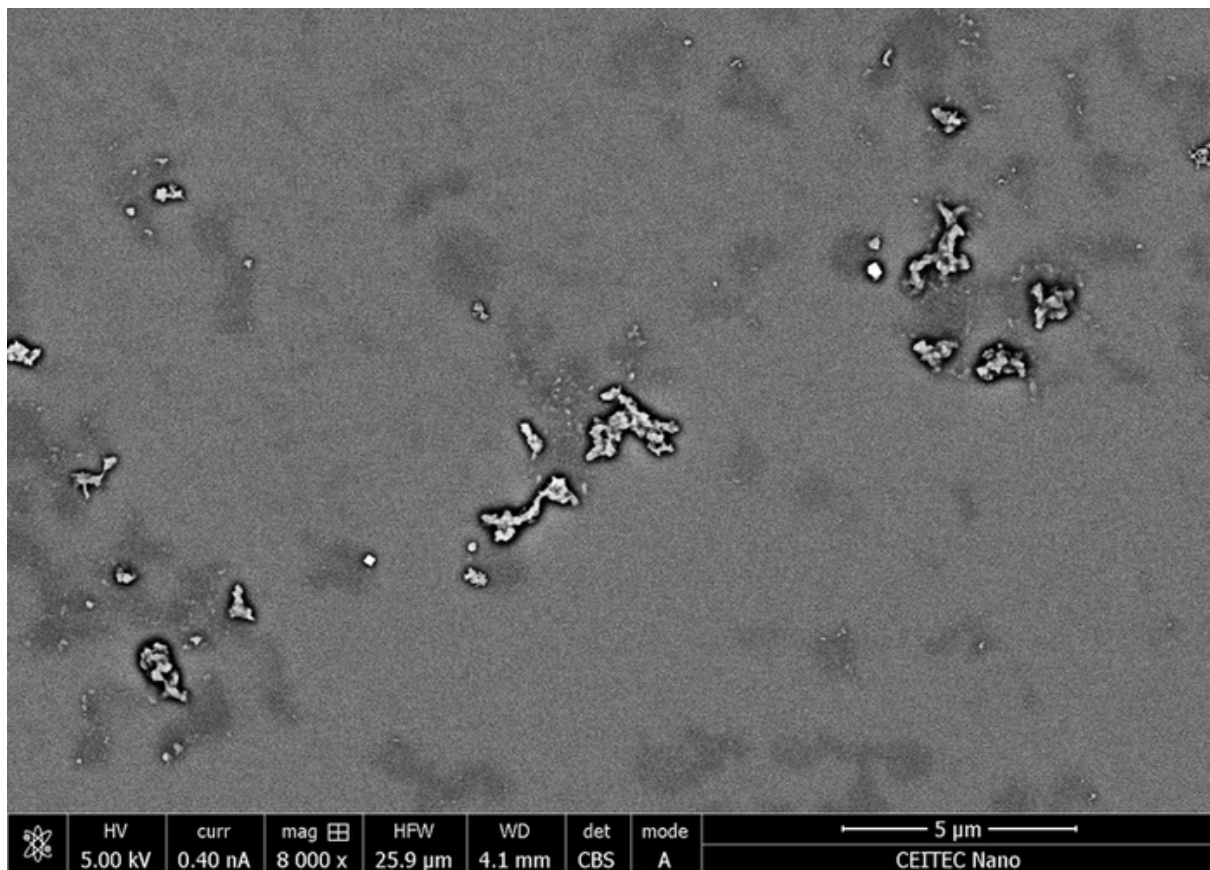
Byl připraven roztok síranu měďnatého o koncentraci 100 mg/l. Do 500 ml takto připraveného roztoku bylo přidáno 50 mg síranu sodného. Následně bylo 200 ml takto připraveného roztoku ošetřeno plazmatem po dobu 2,5 minut a výkon byl 50 W. Měření bylo zopakováno ještě jednou s čerstvým roztokem a výkonem 60 W pro ověření výsledků. Ke srovnání bylo do dalších 500 ml roztoku síranu měďnatého o koncentraci 100 mg/l přidáno 100 mg síranu sodného, kdy 200 ml tohoto roztoku bylo dvakrát ošetřeno plazmatem, poprvé při výkonu 40 W a pro potvrzení výsledků podruhé, při výkonu 50 W.

Přidání elektrolytu zvyšuje vodivost roztoku. Vodivost roztoku síranu měďnatého o koncentraci 100 mg/l byla 200 μS . Po přidání 50 mg síranu sodného se vodivost zvýšila na 300 μS a u roztoku obsahujícího 100 mg síranu sodného byla vodivost 400 μS . Díky přidanému elektrolytu v roztocích bylo třeba dodat systému mnohem menší výkon, při kterém docházelo k zapálení plazmatického výboje. V roztocích bez přidaného elektrolytu byl potřebný výkon až okolo 100 W, po přidání elektrolytu se výkon snížil na polovinu. Díky tomu je výhodnější přidávat k roztokům prekursorů i elektrolyt, čímž dosáhneme menší spotřeby energie a generace nanočástic bude ekonomicky výhodnější.

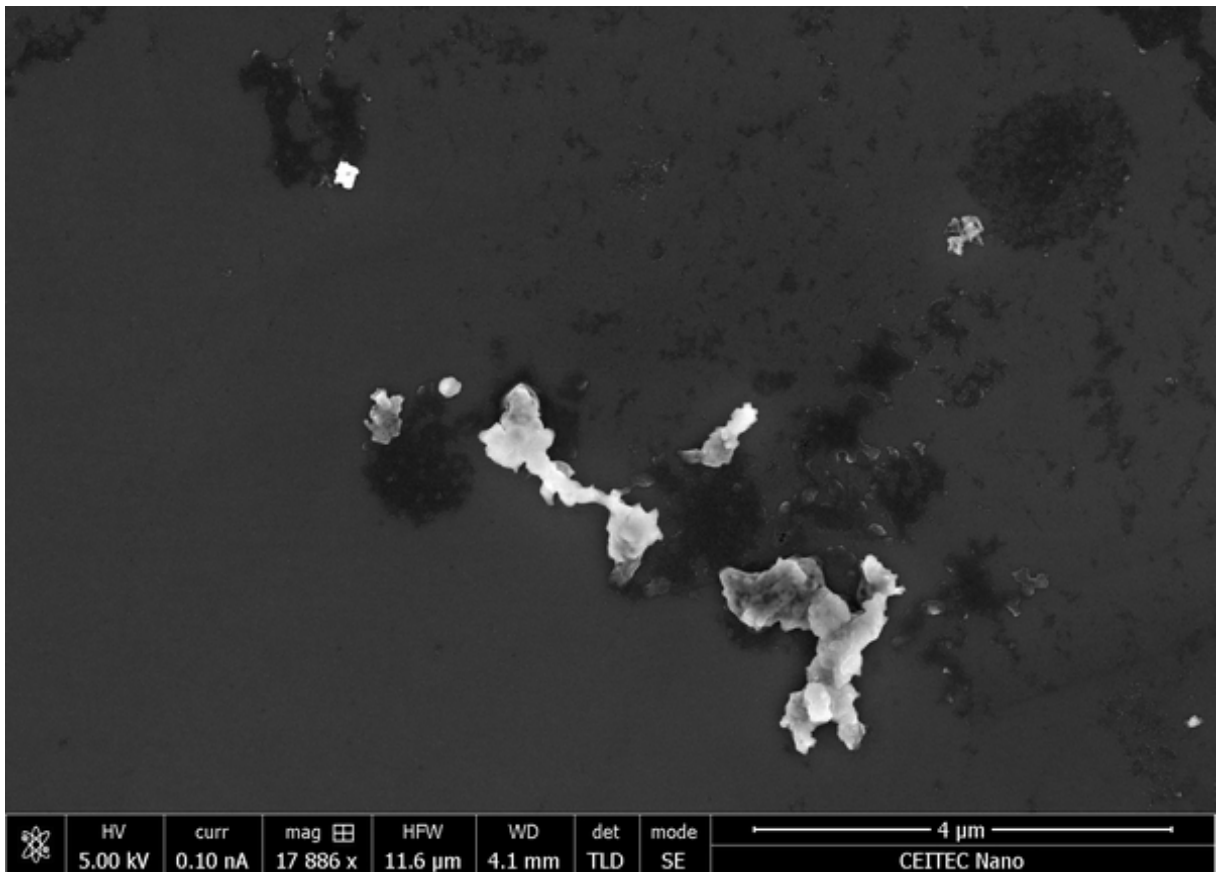
Během působení plazmatu na roztoky byly opět odebírány vzorky, které byly analyzovány na UV-VIS spektrometru. Na obrázku 4.4 je srovnání výsledných absorpčních spekter všech roztoků po 2,5 minutách. Nejvyšší absorpance při 230 nm je u roztoku bez přidaného elektrolytu. Elektrolyt tedy může způsobit menší produkci nanočástic. Nejlepší výsledek z roztoků obsahující síran sodný je u roztoku obsahujícího 100 mg elektrolytu při výkonu 50 W.

4.1.4 Rastrovací elektronová mikroskopie

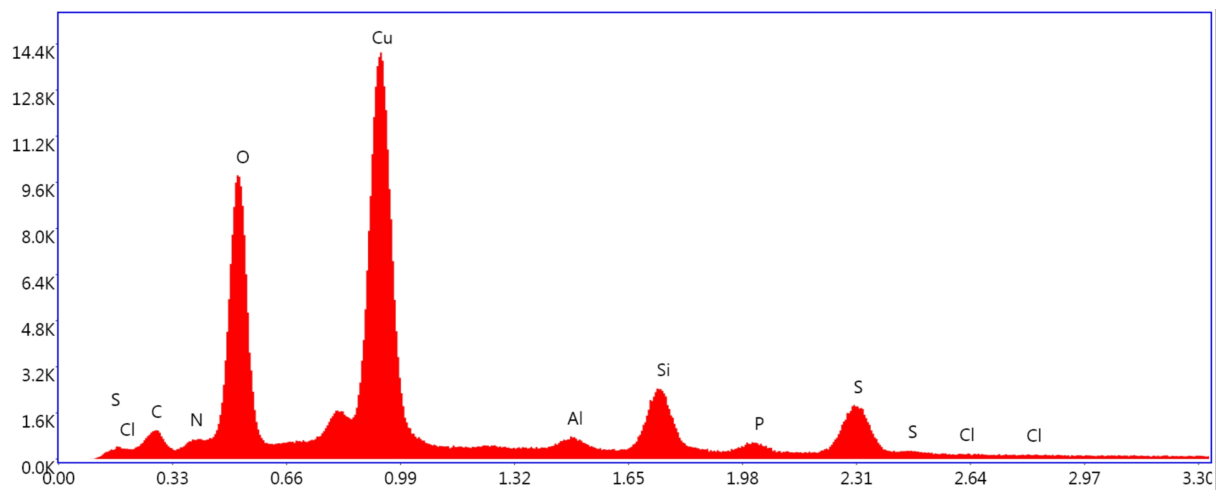
Na obrázku 4.5 je snímek měděných nanočástic a na obrázku 4.7 je jejich prvkové složení. Vzorek obsahoval nanočástice o velikosti 100 nm, ale také větší agregáty. Připravené částice pravděpodobně nebyly stabilní, a proto se shlukovaly do větších útvarů. Částice byly měděné. Ve vzorku bylo velké množství kyslíku, pravděpodobně z důvodu, že docházelo k tvorbě CuO nanočástic. Tomu nasvědčuje i jiné absorpční maximum při UV-VIS analýze a také tvar nanočástic, které vypadají spíše jako krystaly než kulaté částice. Vzorek dále obsahoval síru pravděpodobně ze síranu měďnatého, ze kterého byly částice připraveny, dále hliník z elektrody. Stopově obsahoval fosfor, dusík a uhlík.



Obrázek 4.5: Snímek měděných nanočástic z elektronového mikroskopu, zvětšení 8000x



Obrázek 4.6: Snímek měděných nanočástic z elektronového mikroskopu, zvětšení 18000x



Obrázek 4.7: Prvková analýza měděných nanočástic

4.2 Stříbrné nanočástice

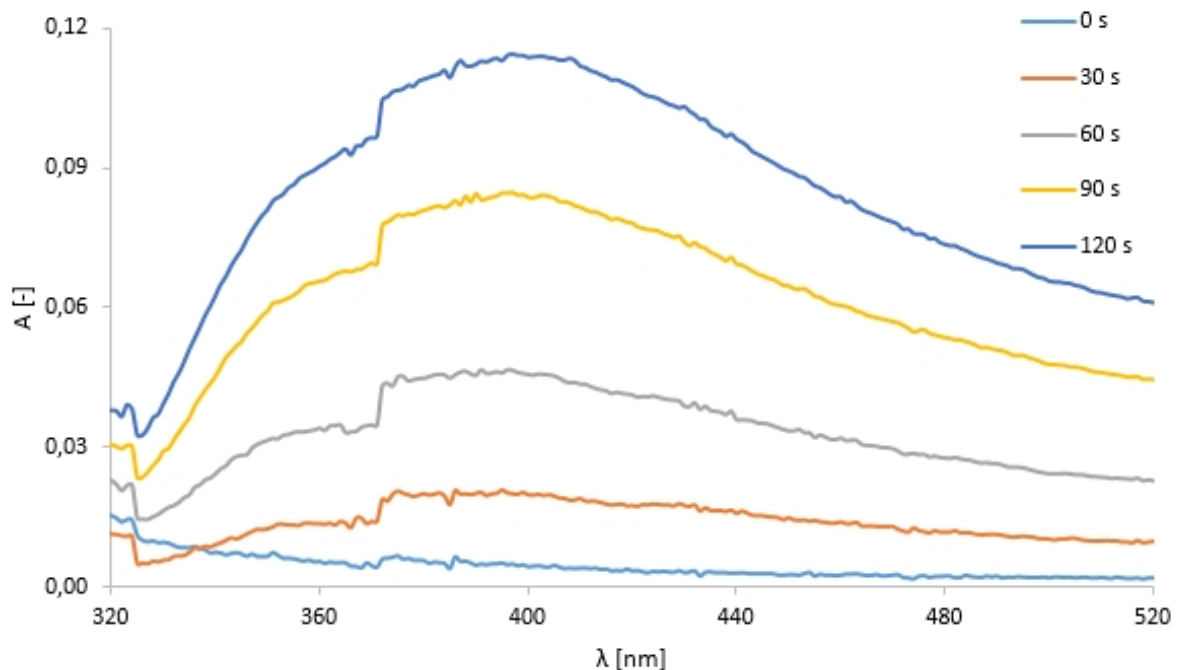
K tvorbě stříbrných nanočástic byl použit roztok dusičnanu stříbrného. V předchozích experimentech bylo zjištěno, že k tvorbě nanočástic dochází při záporné polaritě trysky. I u stříbrných nanočástic byl zkoumán časový vývoj, vliv koncentrace prekursoru pro tvorbu nanočástic a vliv elektrolytu. Vzorky byly analyzovány na UV-VIS spektrometru.

4.2.1 Časový vývoj

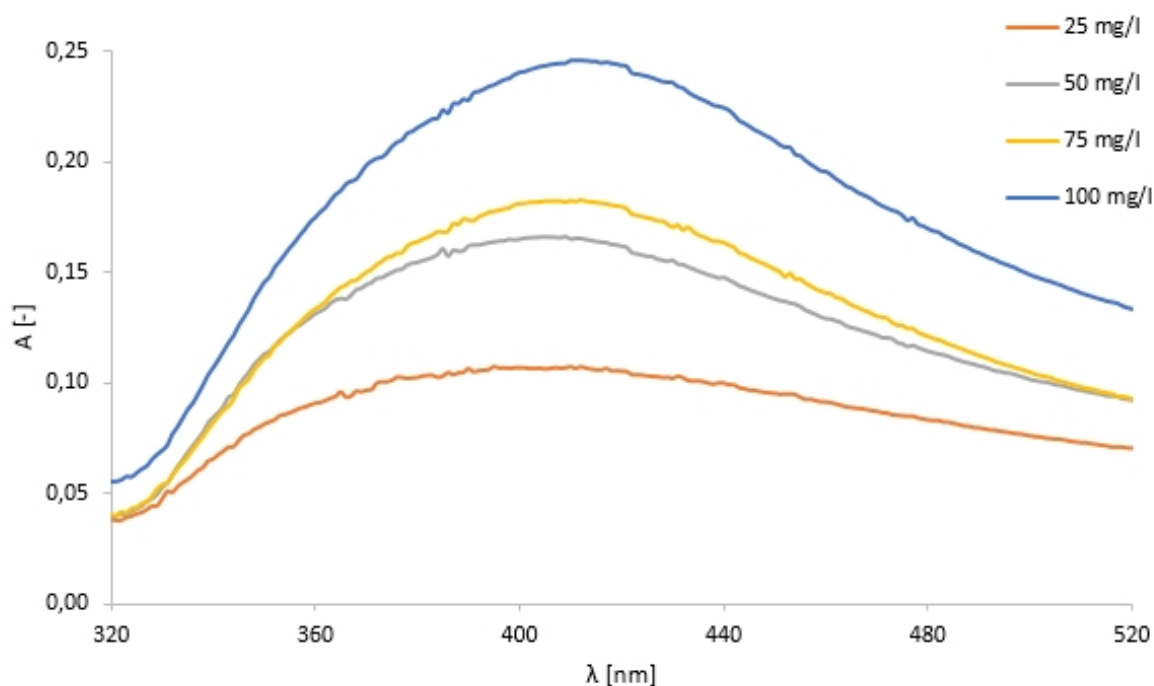
Pro sledování časového průběhu tvorby stříbrných nanočástic byly v půlminutových intervalech odebírány vzorky, tak jak je popsáno v podkapitole 3.3. Koncentrace roztoku AgNO_3 byla 100 mg/l, výkon 50 W. Z grafu na obrázku 4.8 je patrné, že se s časem zvyšuje i hodnota absorpčního maxima roztoku při vlnové délce 400 nm z důvodu zvyšující se koncentrace nanočástic.

4.2.2 Vliv koncentrace

Dále byl zkoumán vliv koncentrace roztoku AgNO_3 na tvorbu stříbrných nanočástic. Byla připravena koncentrační řada roztoků AgNO_3 o koncentracích 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l a 100 mg/l. Zde byl pozorován nárůst absorpčního maxima upravených roztoků se zvyšující se koncentrací prekursoru.



Obrázek 4.8: Časový průběh tvorby stříbrných nanočástic z roztoku AgNO_3 o koncentraci 100 mg/l, výkon 40 W



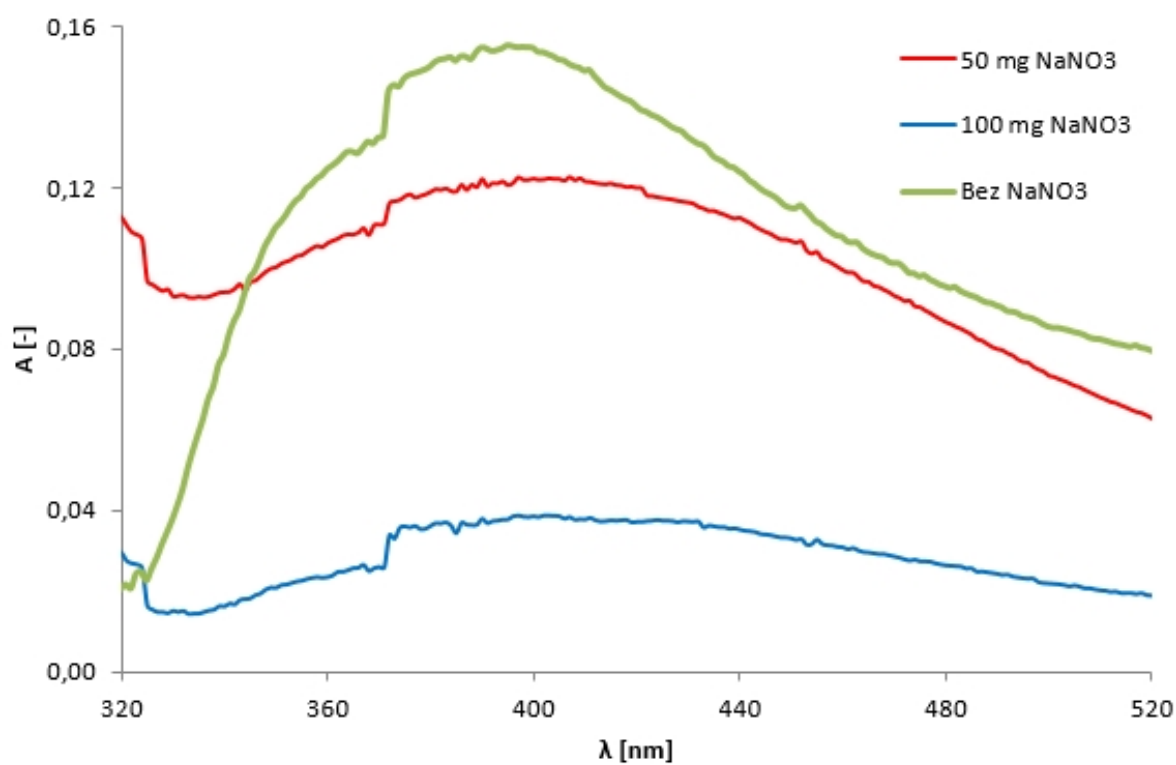
Obrázek 4.9: Srovnání absorpčních spekter stříbrných nanočástic z roztoku AgNO_3 o různých koncentracích, výkon 40-80 W

4.2.3 Vliv elektrolytu

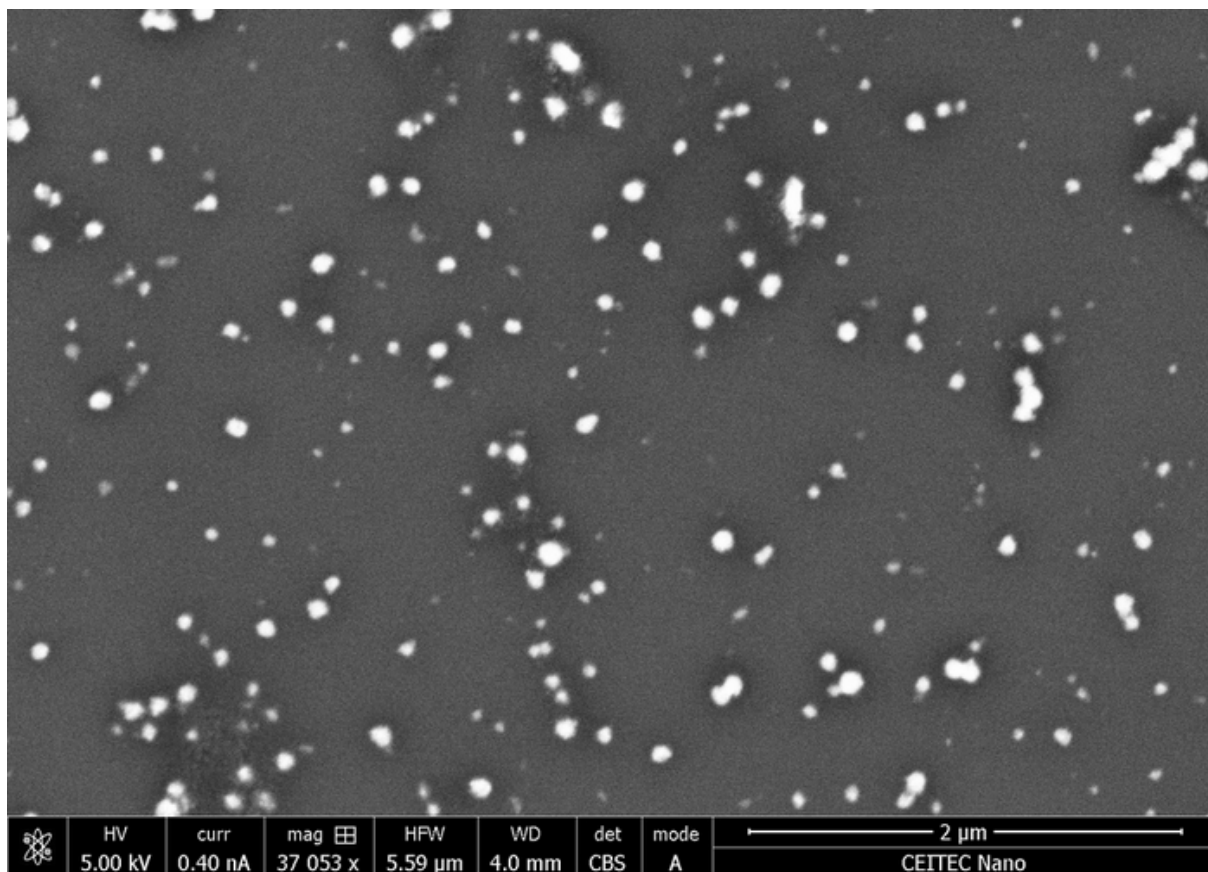
Nakonec byl také zkoumán vliv elektrolytu na tvorbu stříbrných nanočástic, kdy k roztoku dusičnanu stříbrného byl přidán dusičnan sodný. Byl připraven AgNO_3 o koncentraci 100 mg/l. Vodivost tohoto roztoku byla 90 μS . Do 500 ml takto připraveného roztoku bylo přidáno 50 mg NaNO_3 , vodivost vzrostla na 200 μS . Roztok byl ošetřen plazmatem po dobu 2 minut a byly odebrány vzorky na UV-VIS analýzu. Do dalších 500 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci 100 mg/l bylo přidáno 100 mg NaNO_3 , vodivost roztoku byla 330 μS . Přidaný elektrolyt zvyšuje vodivost roztoku a systému bylo třeba dodat menší výkon pro zapálení výboje. Výkon při zapálení výboje byl v obou případech použitím elektrolytu 40 W. V roztoku bez elektrolytu to bylo 60 W. Na obrázku 4.10 můžeme vidět, že přidaný elektrolyt snižuje tvorbu nanočástic. Pro podporu zapálení výboje je možné přidat malé množství elektrolytu do 50 mg, vyšší množství už není vhodné.

4.2.4 Rastrovací elektronová mikroskopie

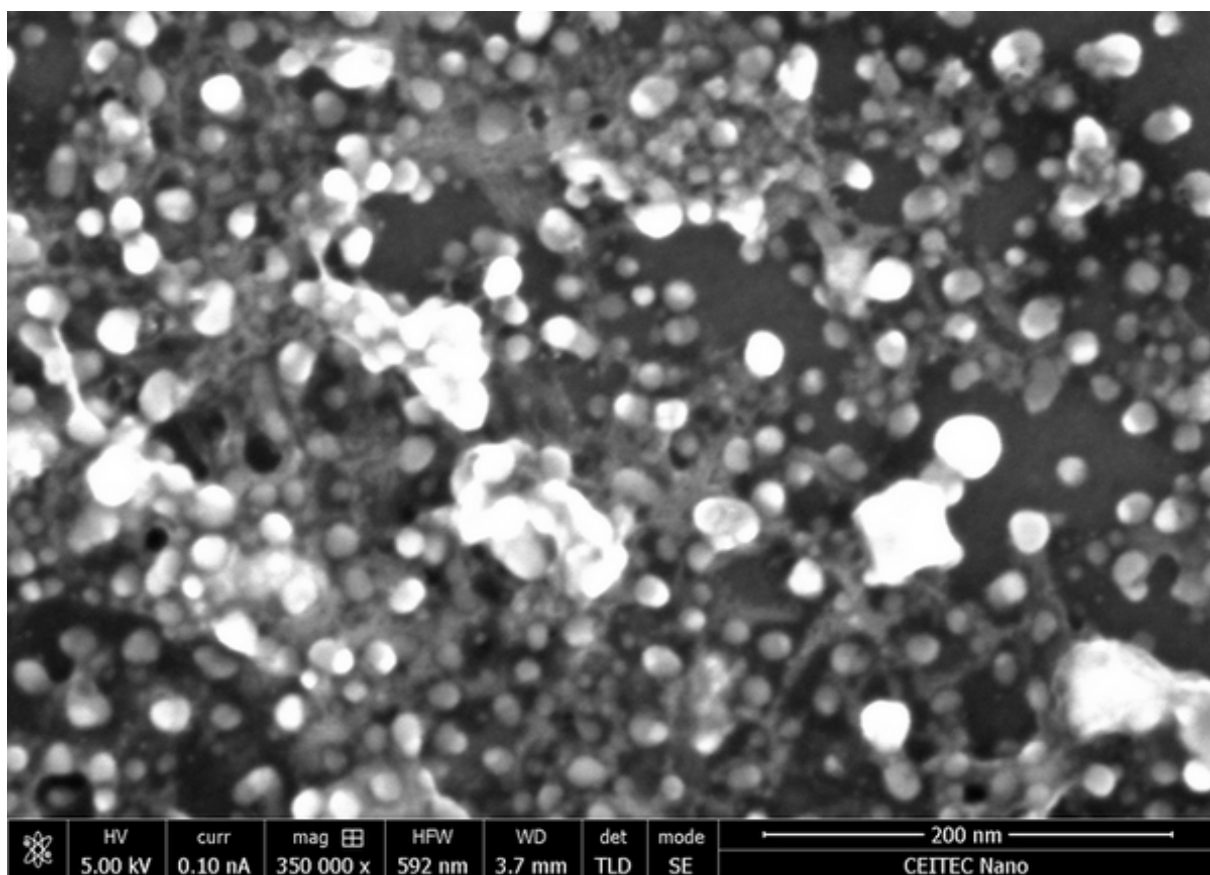
Na obrázcích 4.11 a 4.12 je snímek stříbrných nanočástic, na obrázku 4.13 je jejich prvkové složení. Částice jsou kulaté a jejich velikost se pohybuje okolo 100 nm. Podle prvkové analýzy jsou nanočástice stříbrné. Vzorek také obsahuje další prvky. Dusík a kyslík pravděpodobně pochází z dusičnanu stříbrného, ze kterého byly nanočástice připraveny. Dále vzorek obsahoval hliník, který se do roztoku mohl uvolnit z hliníkové elektrody díky působení plazmatu. Uhlík mohl na vzorku ulpět při manipulaci se vzorkem. Stopově vzorek obsahuje také fosfor a síru.



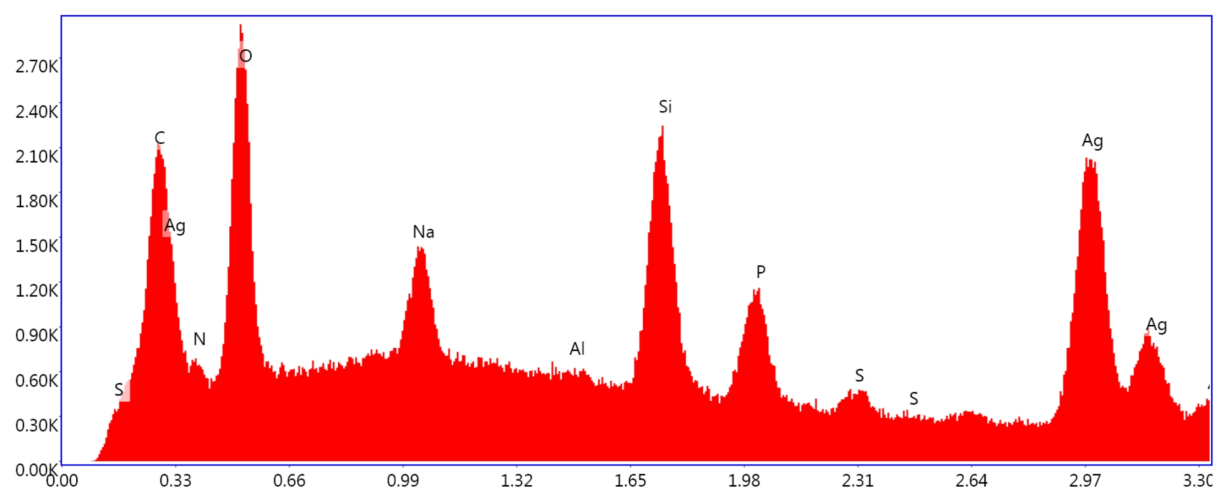
Obrázek 4.10: Absorpční spektra roztoků AgNO₃ o koncentraci 100 mg/l s přidavkem elektrolytu NaNO₃ po 2 minutách výboje, záporná polarita trysky, výkon 40 W



Obrázek 4.11: Snímek stříbrných nanočástic z elektronového mikroskopu, zvětšení 37000x



Obrázek 4.12: Snímek stříbrných nanočástic z elektronového mikroskopu, zvětšení 350000x



Obrázek 4.13: Prvková analýza stříbrných nanočástic

4.3 Stříbrno-měděné nanočástice

Pro tvorbu stříbrno-měděných slitinových nanočástic byly připraveny roztoky dusičnanu stříbrného a síranu měďnatého v poměrech uvedených v tabulce 4.1. Všechny roztoky byly ošetřeny plazmatickým výbojem a v průběhu byli odebírány vzorky, tak jako je popsáno v kapitole 3.3. Celková doba trvání výboje byla 2 minuty, výkon byl u všech vzorků 75 W.

Na obrázku 4.14 jsou již výsledná spektra všech vzorků po 2 minutách působení výboje. Směsi jsou navíc porovnány se vzorky samostatných měděných a stříbrných nanočástic připravených z roztoků CuSO_4 a AgNO_3 o koncentracích 100 mg/l. U všech směsí se vytvořil pík při 230 nm, odpovídající měděným nanočásticím, a také při 400 nm odpovídající stříbrným nanočásticím. Slitinové nanočástice ze stříbra a mědi mají v závislosti na poměru prvků absorpční maximum okolo 420 nm [44]. Jestli šlo o tvorbu slitin nebo pouze o koloidní roztok obsahující stříbrné a měděné nanočástice samostatně bude zjištěno z analýzy na SEM. S největší pravděpodobností jde pouze o směsi, nikoliv o slitiny. Při této metodě docházelo k vysokému shlukování nanočástic, proto tento způsob přípravy pravděpodobně nebude k tvorbě slitin nanočástic příliš vhodný.

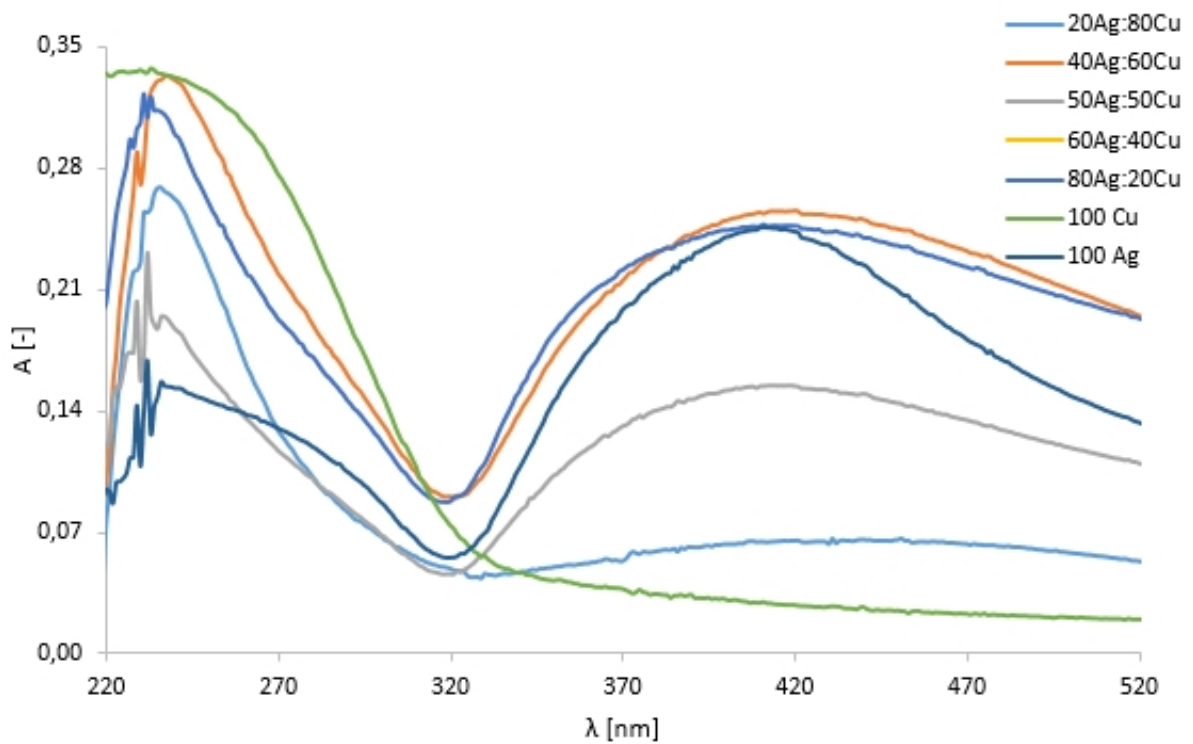
Tabulka 4.1: Poměry roztoků

AgNO_3 [mg/l]	CuSO_4 [mg/l]
20	80
40	60
50	50
60	40
80	20

4.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

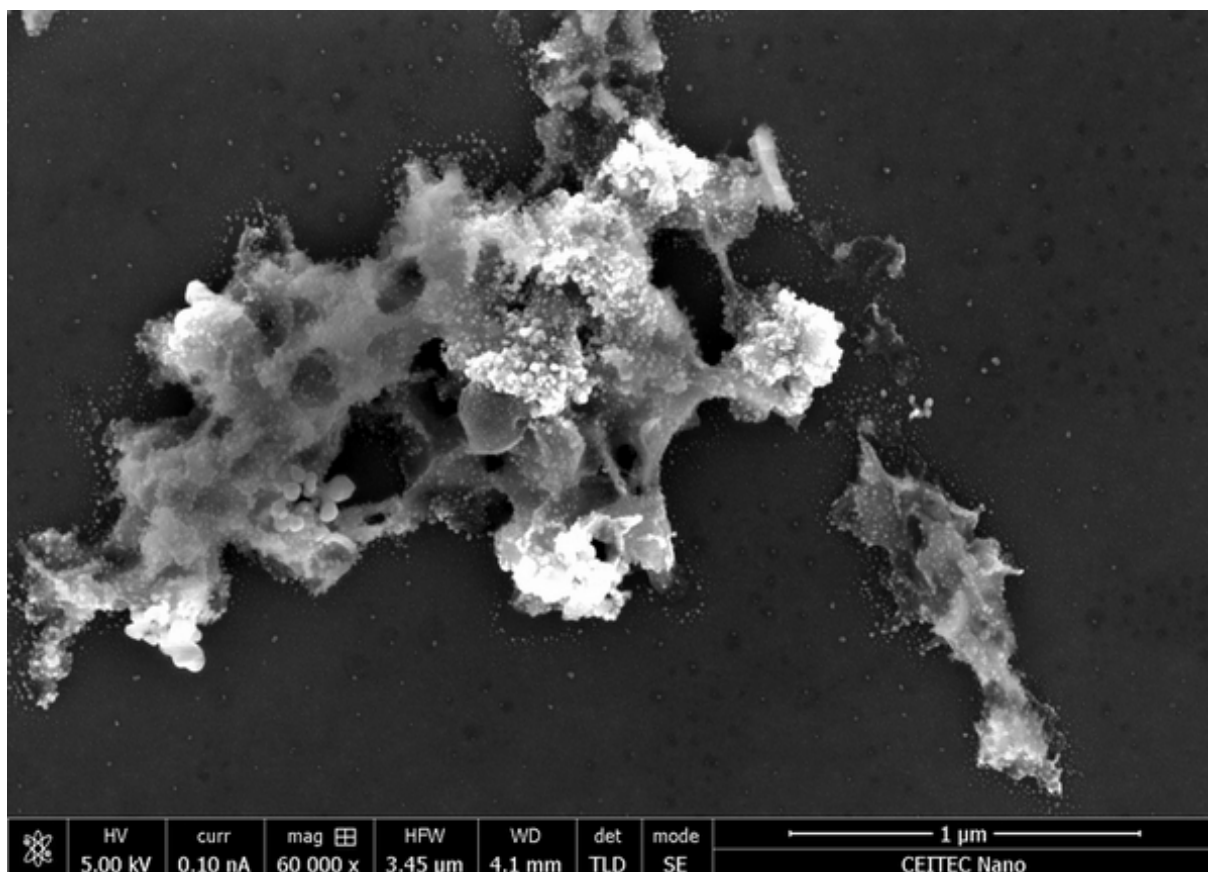
Snímek stříbrno-měděných nanočástic je na obrázcích 4.15 a 4.16. V tomto případě k tvorbě nanočástic nedošlo. Po redukci z roztoku se kovové částice ihned začaly shlukovat do agregátů, které byly viditelné pouhým okem. Podle prvkové analýzy na obrázku 4.17 agregáty obsahovaly stříbro a měď, stopově také uhlík a kyslík.

4.3. STŘÍBRNO-MĚDĚNÉ NANOČÁSTICE



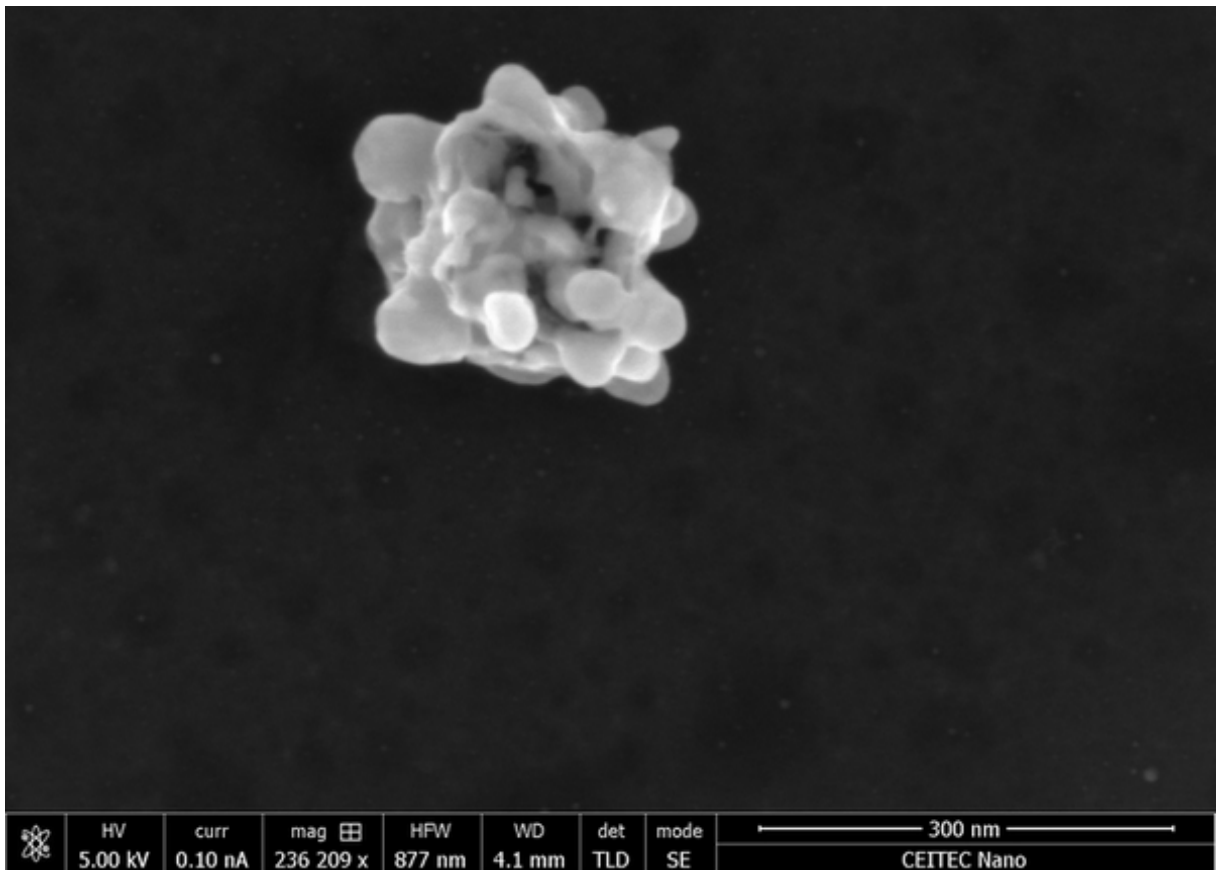
Obrázek 4.14: Srovnání absorpčních spekter směsí roztoků AgNO_3 a CuSO_4 , doba výboje 2 minuty, výkon 75 W

4.3. STŘÍBRNO-MĚDĚNÉ NANOČÁSTICE

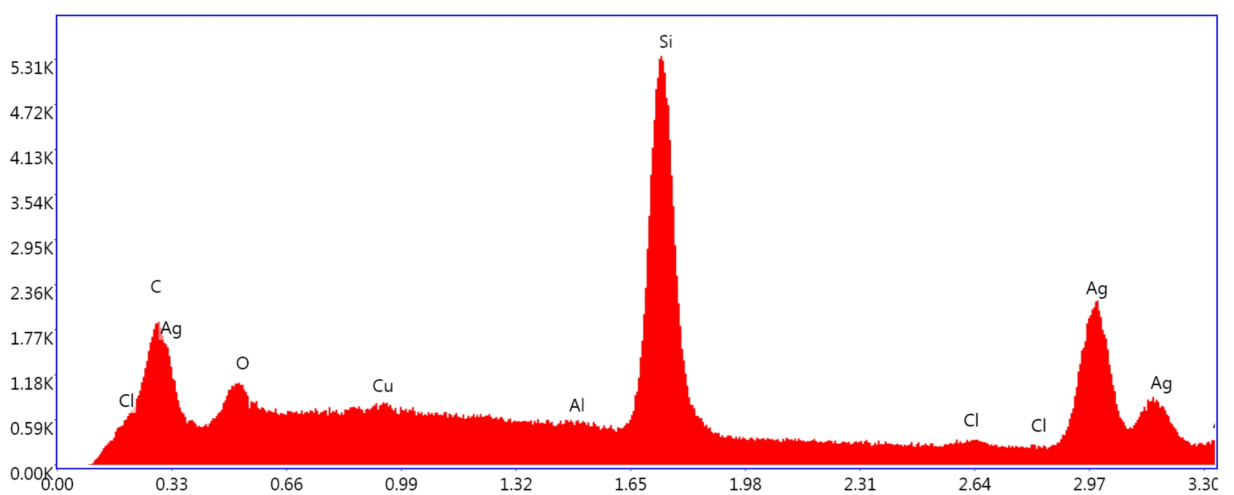


Obrázek 4.15: Snímek stříbrno-měděných nanočástic z elektronového mikroskopu, zvětšení 60000x

4.3. STŘÍBRNO-MĚDĚNÉ NANOČÁSTICE



Obrázek 4.16: Snímek stříbrno-měděných nanočástic z elektronového mikroskopu, zvětšení 236000x



Obrázek 4.17: Prvková analýza stříbrno-měděných nanočástic

4.4 Zlaté nanočástice

K tvorbě zlatých nanočástic byla použita kyselina chlorozlatitá. Kyselina chlorozlatitá je sloučenina nejčastěji používaná k tvorbě zlatých nanočástic, nejen při generaci nanočástic plazmatem, ale i při přípravě nanočástic jinými metodami.

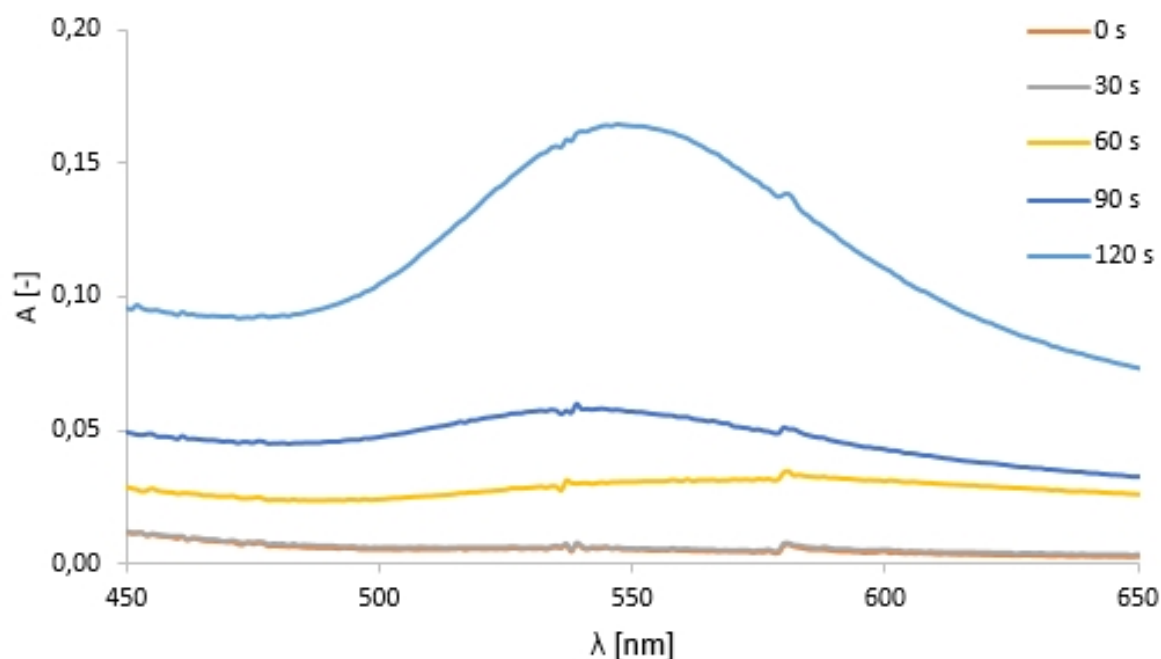
4.4.1 Časový vývoj

Ke sledování časového vývoje tvorby zlatých nanočástic byl stejně jako v předchozích experimentech s jinými nanočásticemi připraven roztok o koncentraci 100 mg/l. Vodivost roztoku byla 260 μS . 200 ml připraveného roztoku bylo ošetřeno plazmatem a v půlminutových intervalech byly odebírány vzorky podle postupu v podkapitole 3.3. Jednotlivá spektra jsou na obrázku 4.18. Po prvních 30 sekundách nedošlo k nárůstu absorpance oproti nultému vzorku. Poté dochází k pozvolnému nárůstu absorpance odebraných vzorků, viditelný pík u 550 nm lze vidět až po 2 minutách působení výboje.

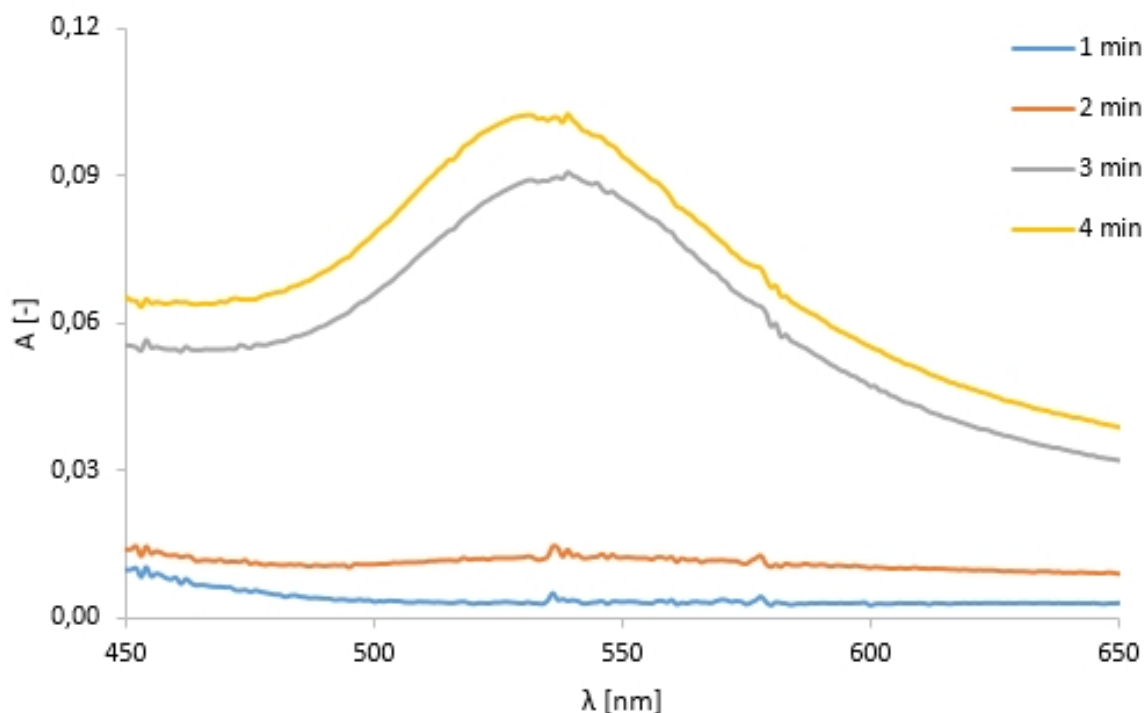
Vzhledem k nízké produkci nanočástic po 2 minutách výboje byly experimenty zopakovány, tentokrát výboj trval 4 minuty. Se zvýšením doby trvání výboje na 4 minuty také docházelo ke zvýšení produkce nanočástic v čase, jak můžeme vidět na obrázku 4.19. Po 3 minutách působení výboje došlo k prudkému nárůstu absorpance roztoku.

4.4.2 Vliv koncentrace

Dále byl také zkoumán vliv koncentrace roztoku kyseliny chlorozlatité na tvorbu nanočástic. Byly připraveny roztoky o koncentracích 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l a 100 mg/l. Doba působení výboje byla vždy 2 minuty. V grafu na obrázku 4.20 můžeme vidět, že



Obrázek 4.18: Časový vývoj tvorby zlatých nanočástic z roztoku HAuCl_4 o koncentraci 100 mg/l, po 2 minutách výboje, výkon 100 W



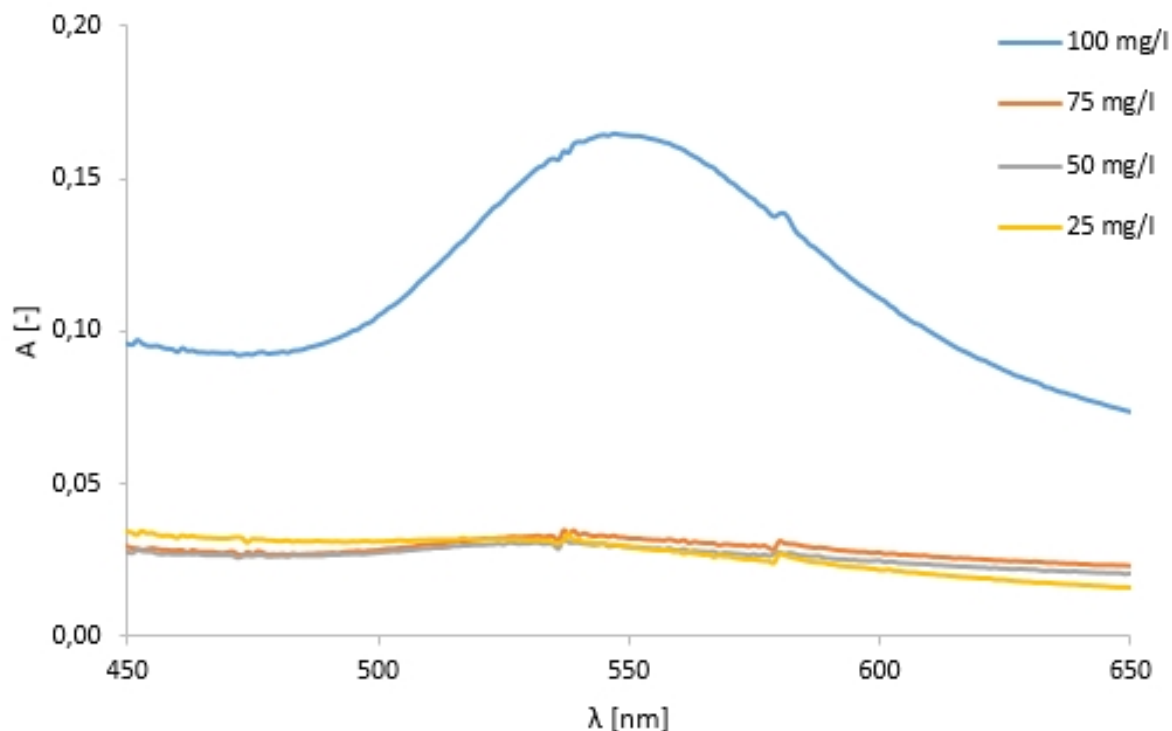
Obrázek 4.19: Časový vývoj tvorby zlatých nanočástic z roztoku HAuCl_4 o koncentraci 100 mg/l, po 4 minutách výboje, výkon 100 W

u roztoků o koncentracích 25, 50 a 75 mg/l nedošlo k nárůstu absorbance, netvořilo se žádné nebo jen minimální množství nanočástic. Zřetelný pík u 550 nm je možné vidět pouze u koncentrace 100 mg/l. Navíc u roztoků s nižší koncentrací HAuCl_4 docházelo k zapálení výboje při vyšším výkonu než je obvyklé u ostatních druhů nanočástic. Roztok o koncentraci 25 mg/l měl vodivost 90 μS , ale k zapálení výboje docházelo až při výkonu 200 W. U roztoku o koncentraci 100 mg/l to bylo pouze 100 W.

Po 4 minutách docházelo k tvorbě nanočástic i v roztoku o koncentraci 25 mg/l HAuCl_4 , jak můžeme vidět na obrázku 4.21. Nejvyšší absorbance při 530 nm byla u roztoku o koncentraci 75 mg/l. Roztok o koncentraci 100 mg/l měl v tomto případě nižší absorbanci než roztoky 50 a 75 mg/l. Jedním z důvodů může být to, že při této koncentraci po 4 minutách působení výboje začne docházet k tvorbě shluků nanočástic, které začínají sedimentovat, a absorbance tím pádem není tak vysoká. Vzhledem k vysoké ceně HAuCl_4 by bylo výhodnější, kdyby na tvorbu zlatých nanočástic stačila nízká koncentrace roztoku této látky. Nevýhodou nižších koncentrací je potřeba vysokého výkonu, který je třeba systému dodat, aby byl zapálen výboj a docházelo k tvorbě nanočástic.

4.4.3 Vliv redukčního činidla

Vzhledem k tomu, že k zapálení výboje v roztoku kyseliny chlorozlatité je potřeba dodat vysoký výkon, bylo do roztoku přidáno redukční činidlo. Byl vybrán ethylenglykol, který se používá při fotochemické přípravě nanočástic [1]. Ethylenglykol byl přidán do roztoku 100 mg/l kyseliny chlorozlatité ve třech koncentracích - 0,1 ml/l, 1 ml/l a 10 ml/l. Vodivost všech připravených roztoků byla 200 μS . U roztoku o koncentraci 0,1 ml/l



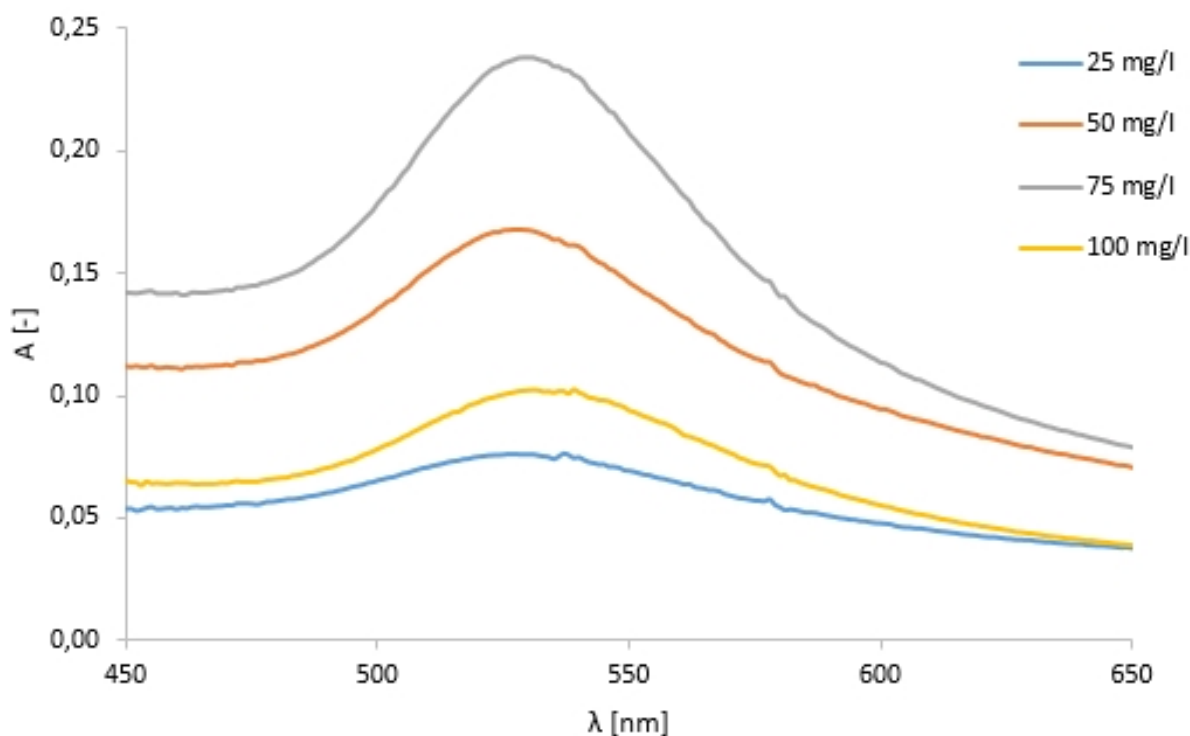
Obrázek 4.20: Srovnání absorpčních spekter zlatých nanočástic z roztoků H₂AuCl₄ o různých koncentracích po 2 minutách působení výboje

byl dodaný výkon při zapálení výboje 120 W. U roztoků o koncentracích 1 ml/l a 10 ml/l ethylenglykolu byl výkon při zapálení výboje 80 W. Ethylenglykol tedy snižuje energii potřebnou dodat systému, aby došlo k zapálení výboje a tvorbě nanočástic v roztoku. Na obrázku 4.22 je srovnání absorpčních spekter po 2 minutách výboje. U roztoku obsahujícího 10 l/l ethylenglykolu docházelo k vysoké produkci nanočástic, koncentrace 0,1 ml/l a 1 ml/l naopak tvorbu nanočástic snížily. Přítomnost ethylenglykolu o koncentraci 10 ml/l posouvá absorpční maximum k 520 nm.

4.4.4 Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla byl měřen na přístroji Zetasizer Nano ZS. Každý vzorek byl změřen pětikrát a výsledná velikost nanočástic je průměrem ze všech pěti měření. V grafu na obrázku 4.23 jsou průměrné velikosti nanočástic připravených z roztoků o různých koncentracích H₂AuCl₄. U všech koncentrací bez přídavku ethylenglykolu se velikost nanočástic pohybuje okolo 10 nm. Vzorek nanočástic připravený z roztoku 100 mg/l H₂AuCl₄ musel být zředěn destilovanou vodou, protože koncentrace nanočástic v roztoku byla vysoká, roztok obsahoval jak malé nanočástice o velikosti 10 nm, tak i větší nanočástice, jejichž velikost se blížila 100 nm, velké částice překryly rozptyl těch menších.

Dále byl také změřen zeta potenciál nanočástic, což je hodnota potenciálu na tzv. rovině skluzu částice, který se nachází v difuzní vrstvě kolem nabitých částic. Zeta potenciál definuje elektrostatickou stabilitu disperze. Pokud se zeta potenciál nachází v intervalu -30 mV až 30 mV, náboj na částici je malý na to, aby se odpuzovaly, tudíž je disperze nestabilní. Naopak, když je více záporný než -30 mV resp. více kladný než 30 mV, tak je

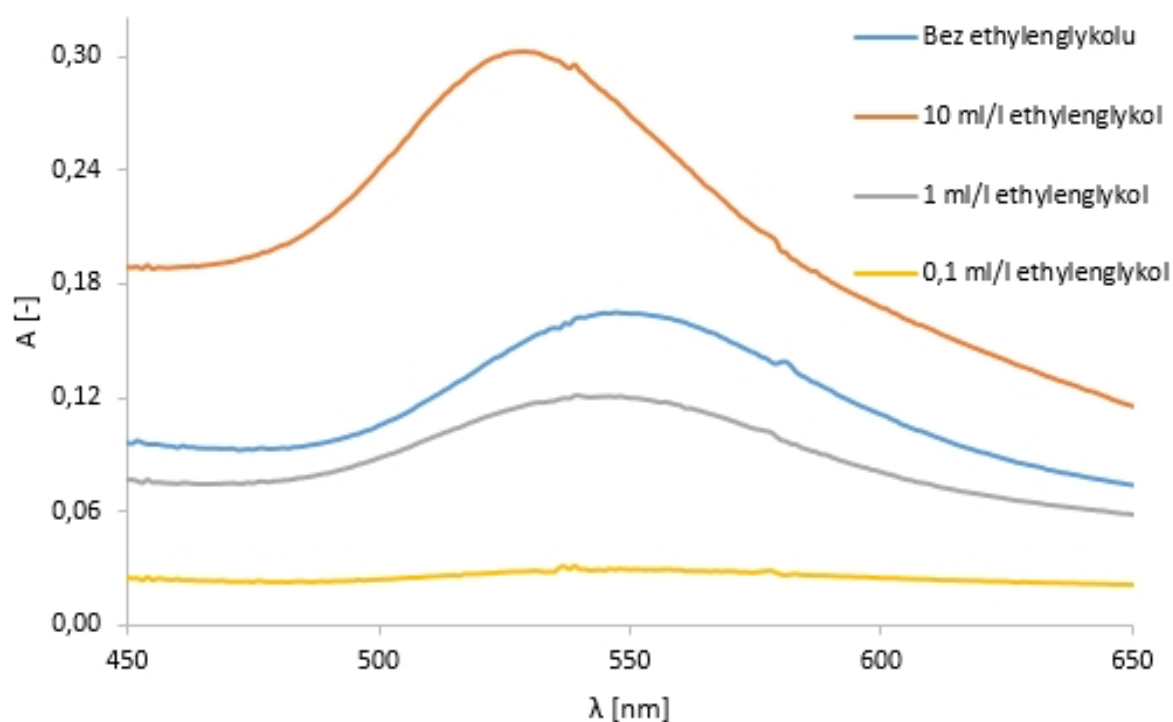


Obrázek 4.21: Srovnání absorpčních spekter zlatých nanočástic z roztoků HAuCl₄ o různých koncentracích po 4 minutách působení výboje

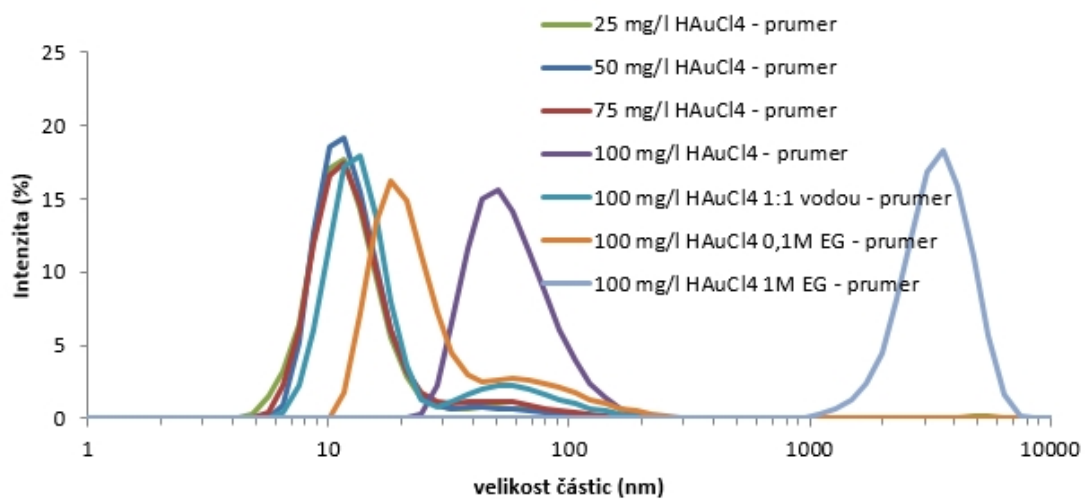
disperze stabilní a lze očekávat, že v čase se velikost nanočástic měnit nebude. V tabulce 4.2 jsou hodnoty zeta potenciálů jednotlivých roztoků. Roztoky bez přidaného ethylenglykolu mají kladný náboj, větší než 30 mV a jsou stabilní. Po přidavku ethylenglykolu se zeta potenciál snižuje, částice se destabilizují a začínají se shlukovat.

Tabulka 4.2: Zeta potenciály zlatých nanočástic

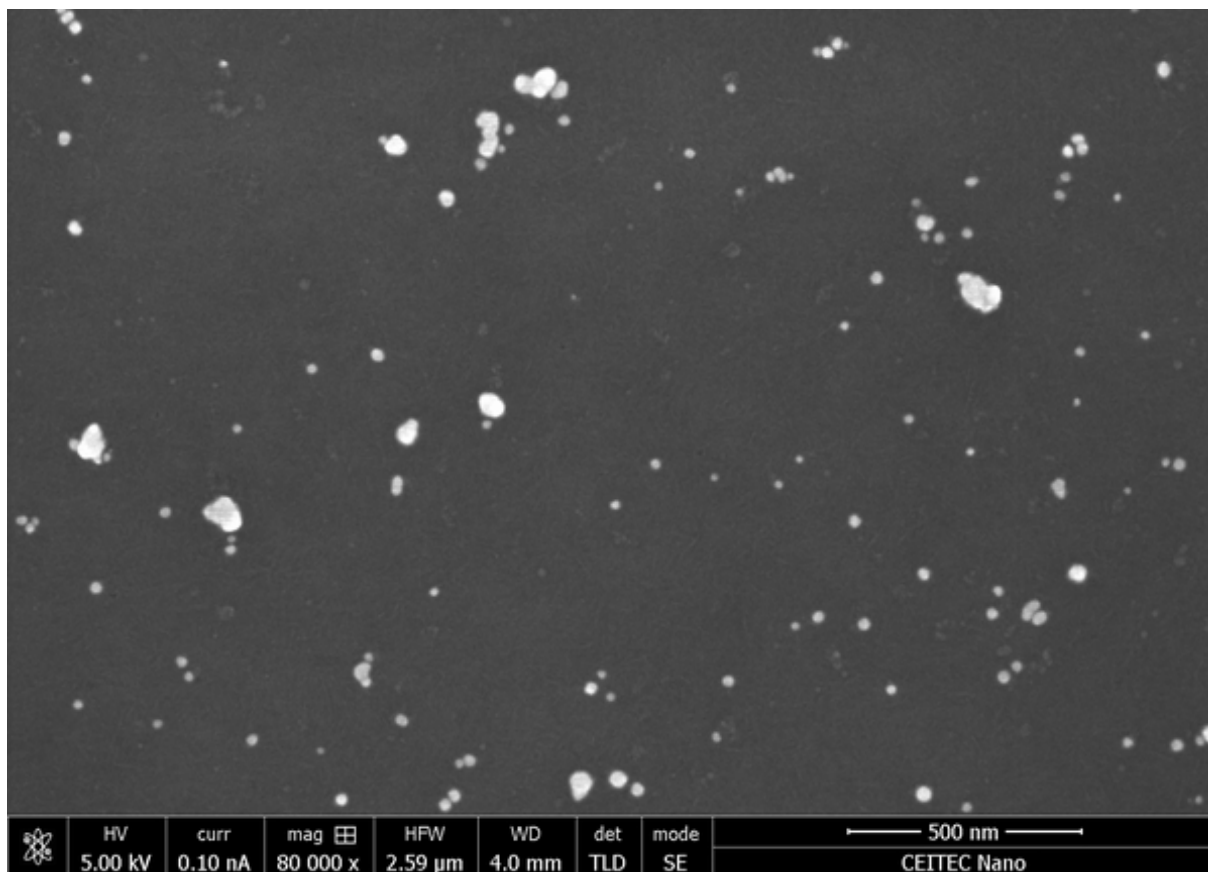
HAuCl ₄ [mg/l]	ethylenglykol [ml/l]	Zeta potenciál [mV]
25	-	49,55
50	-	44,30
75	-	40,90
100	-	39,95
100	0,1	25,00
100	1	4,39
100	10	-4,17



Obrázek 4.22: Vliv ethylenglykolu na tvorbu zlatých nanočástic, koncentrace roztoku roztoku HAuCl_4 100 mg/l, po 2 minutách výboje, výkon 80-100 W



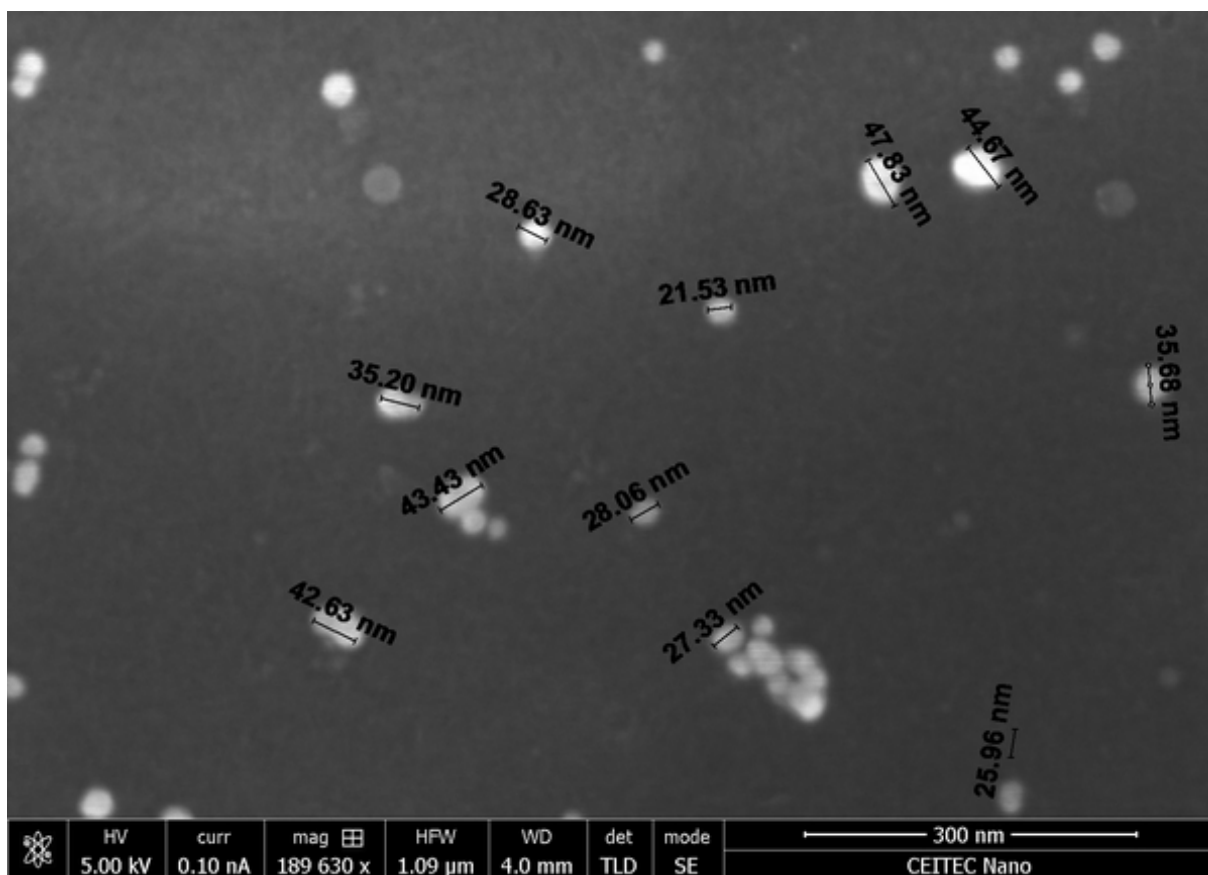
Obrázek 4.23: Distribuce velikostí zlatých nanočástic



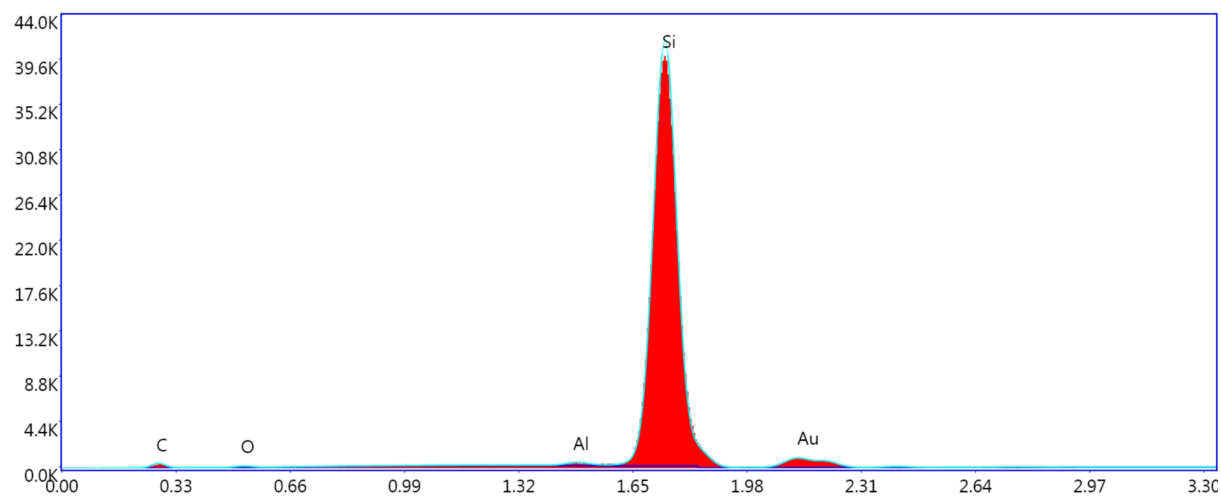
Obrázek 4.24: Snímek zlatých nanočástic z elektronového mikroskopu, zvětšení 80000x

4.4.5 Rastrovací elektronová mikroskopie

Na obrázku 4.24 je snímek zlatých nanočástic a na obrázku 4.25 je snímek zlatých nanočástic s popisem velikostí jednotlivých částic. Velikost částic se pohybovala zhruba od 20 do 50 nm. Na obrázku 4.26 je prvková analýza částic. Analyzované částice jsou zlaté, vzhledem k jejich velikosti je signál zlata nízký. Křemík ve spektru je z křemíkové podložky, na kterou byly vzorky nakápnuty. Hliník pochází z hliníkové protielektrody, uhlík a kyslík jsou nečistoty z křemíkové podložky.



Obrázek 4.25: Snímek zlatých nanočástic z elektronového mikroskopu, zvětšení 190000x



Obrázek 4.26: Prvková analýza zlatých nanočástic

5 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo prostudovat tvorbu kovových nanočástic pomocí plazmatického výboje v kapalinách z vhodných prekurzorů. Byl zkoumán vliv experimentálních podmínek na tvorbu vybraných nanočástic, jako je vliv polarity napětí, vliv dodaného výkonu, vliv vodivosti roztoků, vliv koncentrace roztoků a vliv přísady redukčních činidel.

Teoretická část této práce je zaměřena na různé techniky přípravy nanočástic, zejména na tvorbu nanočástic pomocí plazmatu. V této části bylo také popsáno využití vybraných kovových nanočástic v medicíně. Nakonec byly popsány metody charakterizace nanočástic.

V experimentální části je popsána aparatura používána ke generaci nanočástic v roztoku. Byl použit unikátní zdroj neizotermického plazmatu pracujícího na principu šterbinového výboje. Dále tato část obsahuje výčet chemikálií a přístrojů používaných k charakterizaci připravených roztoků. Také je zde popsán postup přípravy vzorků a průběh všech experimentů.

Kapitola Výsledky a diskuze se zabývá výsledky a výstupy ze všech experimentů. U měděných nanočástic byl zkoumán vliv polarity napětí na hlavní tryskové elektrodě, vliv koncentrace síranu měďnatého a vliv přidaného elektrolytu. Nejprve bylo zjištěno, že k tvorbě nanočástic dochází při záporné polaritě hlavní tryskové elektrody. Odebíráním vzorků v půlminutových intervalech bylo zjištěno, že se stoupající dobou působení plazmatu na roztok prekurzoru roste absorbance roztoku a s ní nejspíše i koncentrace nanočástic v roztoku. Pro tvorbu měděných nanočástic je vhodná nižší koncentrace prekurzoru. Přidáním elektrolytu do roztoku prekurzoru se zvýší jeho vodivost a sníží se potřebné záporné napětí. Měděné nanočástice mají absorpční maximum při vlnové délce 580 nm [54]. Nanočástice připravené pomocí plazmatu z roztoku síranu měďnatého však mají absorpční maximum při vlnové délce 230 nm. Tato vlnová délka odpovídá nanočásticím z oxidu mědi [57]. Přítomnost nanočástic oxidů mědi potvrzuje i prvková analýza, kdy kromě mědi částice obsahovaly i velké množství kyslíku. Podle snímků z elektronového mikroskopu nanočástice vypadají spíše jako krystaly než kulaté částice a jsou nestabilní, shlukují se do větších útvarů. Pro zamezení tvorby oxidu mědi lze použít polymerní stabilizátor nanočástic [3] nebo tvorba slitin s jiným kovem [12].

U stříbrných nanočástic byly zkoumány stejné parametry. S přibývajícím časem působení plazmatu roste absorpční maximum stříbrných nanočástic při vlnové délce 400 nm. Absorpční maximum se zvyšuje také s rostoucí koncentrací prekurzoru AgNO_3 . S časem a koncentrací prekurzoru roste i koncentrace nanočástic v roztoku, avšak při vyšších koncentracích měly stříbrné nanočástice tendenci tvořit agregáty. Tomu lze zamezit použitím nižší koncentrace prekurzoru nebo použitím stabilizátoru. Přidaný elektrolyt zamezuje tvorbě částic. Pro potvrzení tvorby nanočástic byla provedena analýza připravených vzorků na rastrovacím elektronovém mikroskopu s detektorem pro prvkovou analýzu. Touto metodou byla potvrzena přítomnost stříbrných nanočástic v roztoku, částice byly kulatého tvaru a jejich velikost byla zhruba 100 nm.

U zlatých nanočástic byla zkoumána tvorba částic po 2 a po 4 minutách. Oproti stříbrným a měděným částicím, zlaté nanočástice potřebují delší čas působení výboje, aby došlo k jejich tvorbě. Platí to zejména u koncentrací od 25 do 75 mg/l, kdy po 2 minutách k tvorbě nanočástic nedocházelo. Přítomnost zlatých nanočástic o velikosti 10 nm byla potvrzena pomocí dynamického rozptylu světla u všech koncentrací po 4 minutách. Protože k zapálení výboje docházelo při vysokých výkonech, byl do roztoku kyseliny zlatité

přidán ethylenglykol jako redukční činidlo. Ethylenglykol sice snížil výkon potřebný k zapálení výboje, jeho přítomnost však destabilizovala nanočástice. Vzhledem k vysoké ceně kyseliny zlatité je výhodnější používat nízké koncentrace s dodáním vysokého výkonu. V případě použité redukčního činidla lze do roztoku přidat také stabilizátor nanočástic, jako je polyethylenglykol nebo polyvinylpyrrolidon. Snímky z elektronového mikroskopu s prvkovou analýzou potvrdily přítomnost zlatých nanočástic o velikosti 20-50 nm.

Byla zkoušena také tvorba tzv. slitin stříbrných a měděných nanočástic. K tomu byly připraveny roztoky síranu měďnatého a dusičnanu stříbrného v různých poměrech. Elektronová mikroskopie přítomnost slitinových nanočástic nepotvrdila. V roztoku se nacházely samostatné stříbrné a měděné nanočástice spojené do větších útvarů, pravděpodobně díky tomu, že měděné částice nebyly stabilní, nebo se jednalo o oxidy mědi. Lepší metodou pro tvorbu slitin by byla příprava obloukovým výbojem ze slitinových drátů [12], použití aparatury se dvěma plazmatickými výboji nad kapalinou [17] nebo použitím plazmatu v plynné fázi nad kapalinou, ve které by byla ponořena slitinová elektroda. Použitím polymerních stabilizátorů by bylo možné zamezit agregaci částic.

Literatura

- [1] Iravani, S.; Korbekandi, H.; Mirmohammadi, S. V.; aj.: Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in pharmaceutical sciences*, ročník 9, č. 6, 2014: s. 385–406.
URL <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4326978/>
- [2] Řezanka, P.: Nanočástice. [Online; navštíveno 17.03.2018].
URL <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- [3] Pootawang, P.; Saito, N.; Lee, S. Y.: Discharge time dependence of a solution plasma process for colloidal copper nanoparticle synthesis and particle characteristics. *Nanotechnology*, ročník 24, č. 5, jan 2013: str. 055604, doi:10.1088/0957-4484/24/5/055604.
URL <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/5/055604>
- [4] Lee, H.; Park, S. H.; Jung, S.-C.; aj.: Preparation of nonaggregated silver nanoparticles by the liquid phase plasma reduction method. *Journal of Materials Research*, ročník 28, č. 8, 2013: str. 1105–1110, doi:10.1557/jmr.2013.59.
- [5] Lung, J.-K.; Huang, J.-C.; Tien, D.-C.; aj.: Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water. *Journal of Alloys and Compounds*, ročník 434-435, 2007: s. 655 – 658, ISSN 0925-8388, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.213>, proceedings of the 12th International Symposium on Metastable and Nano-Materials (ISMANAM-2005).
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838806013028>
- [6] Mariotti, D.; Patel, J.; Švrček, V.; aj.: Plasma–Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering. *Plasma Processes and Polymers*, ročník 9, č. 11-12, 2012: s. 1074–1085, doi:10.1002/ppap.201200007.
URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ppap.201200007>
- [7] Fanelli, F.; Fracassi, F.: Aerosol-Assisted Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition of Organic–Inorganic Nanocomposite Coatings. *Plasma Chem Plasma Process*, ročník 34, 2014: s. 473–487, doi:10.1007/s11090-013-9518-9.
URL <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9518-9>
- [8] Krěma, F.; Kozáková, Z.; Mazánková, V.; aj.: Characterization of novel pin-hole based plasma source for generation of discharge in liquids supplied by DC non-pulsing voltage. *Plasma Sources Science and Technology*, ročník 27, č. 6, jun 2018: str. 065001, doi:10.1088/1361-6595/aac521.
URL <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aac521>
- [9] Bruggeman, P. J.; Kushner, M. J.; Locke, B. R.; aj.: Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma Sources Science and Technology*, ročník 25, č. 5, sep 2016: str. 053002, doi:10.1088/0963-0252/25/5/053002.
URL <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>

- [10] Sato, S.; Mori, K.; Ariyada, O.; aj.: Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid. *Surface and Coatings Technology*, ročník 206, č. 5, 2011: s. 955–958, doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.110.
- [11] Nishimoto, M.; Yonezawa, T.; Čempel, D.; aj.: Effect of H₂O₂ on Au nanoparticle preparation using microwave-induced plasma in liquid. *Materials Chemistry and Physics*, ročník 193, 2017: s. 7 – 12, ISSN 0254-0584, doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.009>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417301414>
- [12] Panuthai, N.; Savanglaa, R.; Praserttham, P.; aj.: Characterization of copper–zinc nanoparticles synthesized via submerged arc discharge with successive reduction process. *Japanese Journal of Applied Physics*, ročník 53, č. 5S3, apr 2014: str. 05HA11, doi:10.7567/jjap.53.05ha11.
URL <https://doi.org/10.7567%2Fjjap.53.05ha11>
- [13] Richmonds, C.; Sankaran, R. M.: Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations. *Applied Physics Letters*, ročník 93, č. 13, 2008: str. 131501, doi:10.1063/1.2988283.
URL <https://doi.org/10.1063/1.2988283>
- [14] Patel, J.; Němcová, L.; Maguire, P.; aj.: Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry. *Nanotechnology*, ročník 24, č. 24, may 2013: str. 245604, doi:10.1088/0957-4484/24/24/245604.
URL <https://doi.org/10.1088%2F0957-4484%2F24%2F24%2F245604>
- [15] Treshchalov, A.; Erikson, H.; Puust, L.; aj.: Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen. *Journal of Colloid and Interface Science*, ročník 491, 2017: s. 358 – 366, ISSN 0021-9797, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.053>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979716310529>
- [16] Ni, C.; Carolan, D.; Rocks, C.; aj.: Microplasma-assisted electrochemical synthesis of Co₃O₄ nanoparticles in absolute ethanol for energy applications. *Green Chem.*, ročník 20, 2018: s. 2101–2109, doi:10.1039/C8GC00200B.
URL <http://dx.doi.org/10.1039/C8GC00200B>
- [17] Shirai, N.; Uchida, S.; Tochikubo, F.: Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid. ročník 53, č. 4, mar 2014: str. 046202, doi:10.7567/jjap.53.046202.
URL <https://doi.org/10.7567%2Fjjap.53.046202>
- [18] Švrček, V.; Mariotti, D.; Mitra, S.; aj.: Built-In Charges and Photoluminescence Stability of 3D Surface-Engineered Silicon Nanocrystals by a Nanosecond Laser and a Direct Current Microplasma. *The Journal of Physical Chemistry C*, ročník 117, č. 21, 2013: s. 10939–10948, doi:10.1021/jp400292h.
URL <https://doi.org/10.1021/jp400292h>

- [19] Liguori, A.; Traldi, E.; Toccaceli, E.; aj.: Co-Deposition of Plasma-Polymerized Polyacrylic Acid and Silver Nanoparticles for the Production of Nanocomposite Coatings Using a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet. *Plasma Processes and Polymers*, ročník 13, č. 6, 2016: s. 623–632, doi:10.1002/ppap.201500143, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ppap.201500143>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ppap.201500143>
- [20] Fakhouri, H.; Salem, D. B.; Carton, O.; aj.: Highly efficient photocatalytic TiO₂ coatings deposited by open air atmospheric pressure plasma jet with aerosolized TTIP precursor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, ročník 47, č. 26, jun 2014: str. 265301, doi:10.1088/0022-3727/47/26/265301. URL <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/26/265301>
- [21] Pulpytel, J.; Kumar, V.; Peng, P.; aj.: Deposition of Organosilicon Coatings by a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet: Design, Analysis and Macroscopic Scaling Law of the Process. *Plasma Processes and Polymers*, ročník 8, č. 7, 2011: s. 664–675, doi:10.1002/ppap.201000121. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ppap.201000121>
- [22] El-Nour, K. M. A.; Eftaiha, A.; Al-Warthan, A.; aj.: Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, ročník 3, č. 3, 2010: s. 135–140, ISSN 1878-5352, doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210000377>
- [23] Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Zhong, Z.; aj.: Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. *J. Mater. Chem.*, ročník 12, 2002: s. 522–527, doi:10.1039/B107469E. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B107469E>
- [24] de Freitas, L. F.; Varca, G. H. C.; Batista, J. G. D. S.; aj.: An Overview of the Synthesis of Gold Nanoparticles Using Radiation Technologies. *Nanomaterials*, ročník 8, č. 11, 2018: str. 939, doi:10.3390/nano8110939. URL <https://doi.org/10.3390/nano8110939>
- [25] Horikoshi, S.; Serpone, N.: *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2013, ISBN 978-3-527-64815-3, 213 s.
- [26] Rai, M.; Ingle, A. P.; Birla, S.; aj.: Strategic role of selected noble metal nanoparticles in medicine. *Critical Reviews in Microbiology*, ročník 42, č. 5, 2016: s. 696–719, doi:10.3109/1040841X.2015.1018131. URL <https://doi.org/10.3109/1040841X.2015.1018131>
- [27] Kvítek, L.; Panáček, A.: *Základy koloidní chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007, ISBN 978-80-244-1669-4, 70 s.
- [28] Fojtík, A.: *Nanostructures and nanotechnology - applications and possibilities*. České vysoké učení technické v Praze, 2009, ISBN 978-80-01-04465-0, 40 s.

- [29] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; aj.: The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, ročník 107, č. 3, 2003: s. 668–677, doi:10.1021/jp026731y.
URL <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- [30] Jain, P.; Huang, X.; El-Sayed, I. e. a.: Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems. *Plasmonics*, , č. 2, 2007: str. 107–118, doi:10.1007/s11468-007-9031-1.
URL <https://doi.org/10.1007/s11468-007-9031-1>
- [31] Wei, L.; Lu, J.; Xu, H.; aj.: Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug Discovery Today*, ročník 20, č. 5, 2015: s. 595–601, ISSN 1359-6446, doi:<https://doi.org/10.1016/j.drudis.2014.11.014>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359644614004681>
- [32] Lasagna-Reeves, C.; Gonzalez-Romero, D.; Barria, M.; aj.: Bioaccumulation and toxicity of gold nanoparticles after repeated administration in mice. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, ročník 393, č. 4, 2010: s. 649 – 655, ISSN 0006-291X, doi:<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2010.02.046>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006291X10002573>
- [33] Tiwar, P. M.; Vig, K.; Dennis, V. A.; aj.: Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *Nanomaterials*, ročník 1, č. 1, 2011: s. 31–63, doi:10.3390/nano1010031.
- [34] Daraee, H.; Eatemadi, A.; Abbasi, E.; aj.: Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, ročník 44, č. 1, 2016: s. 410–422, doi:10.3109/21691401.2014.955107.
URL <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.955107>
- [35] Abbasi, E.; Milani, M.; Aval, S. F.; aj.: Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties. *Critical Reviews in Microbiology*, ročník 42, č. 2, 2016: s. 173–180, doi:10.3109/1040841X.2014.912200.
URL <https://doi.org/10.3109/1040841X.2014.912200>
- [36] Rai, M.; Deshmukh, S. D.; Ingle, A. P.; aj.: Metal nanoparticles: The protective nanoshield against virus infection. *Critical Reviews in Microbiology*, ročník 42, č. 1, 2016: s. 46–56, doi:10.3109/1040841X.2013.879849.
URL <https://doi.org/10.3109/1040841X.2013.879849>
- [37] Kong, H.; Jang, J.: Antibacterial Properties of Novel Poly(methyl methacrylate) Nanofiber Containing Silver Nanoparticles. *Langmuir*, ročník 24, č. 5, 2008: s. 2051–2056, doi:10.1021/la703085e.
URL <https://doi.org/10.1021/la703085e>

- [38] Rath, G.; Hussain, T.; Chauhan, G.; aj.: Collagen nanofiber containing silver nanoparticles for improved wound-healing applications. *Journal of Drug Targeting*, ročník 24, č. 6, 2016: s. 520–529, doi:10.3109/1061186X.2015.1095922. URL <https://doi.org/10.3109/1061186X.2015.1095922>
- [39] Lala, N. L.; Ramaseshan, R.; Bojun, L.; aj.: Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants. *Biotechnology and Bioengineering*, ročník 97, č. 6, 2007: s. 1357–1365, doi:10.1002/bit.21351. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bit.21351>
- [40] Prabhu, S.; Poulouse, E.: Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*, ročník 32, č. 2, 2012, doi:<https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-32>. URL <https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-32>
- [41] Rubilar, O.; Rai, M.; Tortella, G. e. a.: Biogenic nanoparticles: copper, copper oxides, copper sulphides, complex copper nanostructures and their applications. *Biotechnol Lett*, ročník 35, 2013: str. 1365–1375, doi:10.1007/s10529-013-1239-x. URL <https://doi.org/10.1007/s10529-013-1239-x>
- [42] Goel, S.; Chen, F.; Cai, W.: Synthesis and Biomedical Applications of Copper Sulfide Nanoparticles: From Sensors to Theranostics. *Small*, ročník 10, č. 4, 2014: s. 631–645, doi:10.1002/sml.201301174. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201301174>
- [43] Sheikh, F. A.; Kanjwal, M. A.; Saran, S.; aj.: Polyurethane nanofibers containing copper nanoparticles as future materials. *Applied Surface Science*, ročník 257, č. 7, 2011: s. 3020 – 3026, ISSN 0169-4332, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.110>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210014765>
- [44] Taner, M.; Sayar, N.; Yulug, I. G.; aj.: Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver–copper nanoalloys. *J. Mater. Chem.*, ročník 21, 2011: s. 13150–13154, doi:10.1039/C1JM11718A. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C1JM11718A>
- [45] Čablík, V.: *Instrumentální metody analýzy*. VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2006, ISBN 80-248-1049-2, 238 s.
- [46] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. Nakladatelství Pavel Klouda, 2002, ISBN 80-86369-07-2, 132 s.
- [47] Tomaszewska, E.; Soliwoda, K.; Kadziola, K.; aj.: Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids. *Journal of Nanomaterials*, ročník 2013, 07 2013, doi:10.1155/2013/313081.
- [48] Brundle, C. R.; Evans, C. A.; Wilson, S.: *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Manning Publications Co, 1992, ISBN 978-7506-9168-0, 782 s.

- [49] Karlík, M.: Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů. *Čs. čas. fyz.*, ročník 55, 2005: s. 457–464.
- [50] Kubínek, R.; Vůjtek, M.; Mašláň, M.: *Mikroskopie skenující sondou*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2003, ISBN 80-244-0602-0, 145 s.
- [51] Pecora, R.: Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquids. *Journal of Nanoparticle Research*, ročník 2, 06 2000: s. 123–131, doi:10.1023/A:1010067107182.
- [52] Nobbmann, U.; Connah, M.; Fish, B.; aj.: Dynamic light scattering as a relative tool for assessing the molecular integrity and stability of monoclonal antibodies. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, ročník 24, č. 1, 2007: s. 117–128, doi:10.1080/02648725.2007.10648095.
URL <https://doi.org/10.1080/02648725.2007.10648095>
- [53] Kozáková, Z.; Krčma, F.; Čechová, L.; aj.: GENERATION OF SILVER NANOPARTICLES BY THE PIN-HOLE DC PLASMA SOURCE WITH AND WITHOUT GAS BUBBLING. *Plasma Physics and Technology*, ročník 6, č. 2, 2019: str. 180–183, doi:10.14311/ppt.2019.2.180.
- [54] Ramyadevi, J.; Jeyasubramanian, K.; Marikani, A.; aj.: Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles. *Materials Letters*, ročník 71, 2012: s. 114 – 116, ISSN 0167-577X, doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.055>.
URL
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11014893>
- [55] Bhui, D. K.; Bar, H.; Sarkar, P.; aj.: Synthesis and UV–vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. *Journal of Molecular Liquids*, ročník 145, č. 1, 2009: s. 33 – 37, ISSN 0167-7322, doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.11.014>.
URL
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732208002389>
- [56] Amendola, V.; Meneghetti, M.: Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV–vis Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, ročník 113, č. 11, 2009: s. 4277–4285, doi:10.1021/jp8082425.
URL <https://doi.org/10.1021/jp8082425>
- [57] Sivaraj, R.; Rahman, P. K.; Rajiv, P.; aj.: Biogenic copper oxide nanoparticles synthesis using *Tabernaemontana divaricate* leaf extract and its antibacterial activity against urinary tract pathogen. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, ročník 133, 2014: s. 178 – 181, ISSN 1386-1425, doi:<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.048>.
URL
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142514008282>

7 Seznam použitých zkratek a symbolů

UV	ultrafialové
VIS	viditelné
M	molární
mM	milimolární
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
EDS	energo disperzní spektrometr
DLS	dynamický rozptyl světla