

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

Studijní opory

**CHEMICKÉ METODY PŘÍPRAVY NANOČÁSTIC A
NANOVRSŤEV**

Doc. Ing. Zdeňka Kolská, Ph.D.



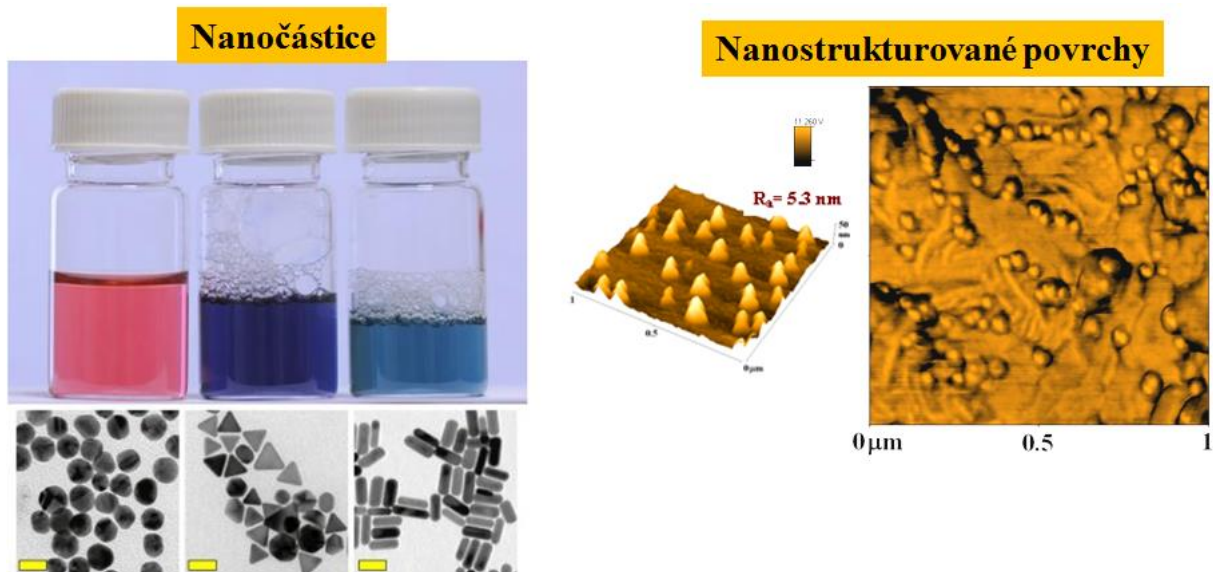
EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Studium, výzkum a inovace - rozvoj přírodovědných a technických doktorských programů na Univerzitě J. E. Purkyně v Ústí n. L., Reg. č.: CZ.02.2.69/0.0/0.0/16_018/0002735.

Chemické metody přípravy nanomateriálů – příprava nanostruktur nulté dimenze (0D), příprava jednodimenzioálních nanostruktur (1D) – nanodrátky, nanotrubičky, **příprava dvoudimenzioálních nanostruktur (2D) – nanostrukturované povrchy**, interkalace, **chemické metody depozice nanočástic a chemické modifikace povrchů**, hybridní organo-inorganické nanostruktury, dendrimerní nanokompozity.



Existují tři typy nanočástic:

– přírodní nanočástice vznikají ze sopečného prachu, měsíčního prachu apod.



- vedlejší nanočástice vznikají například z výfukových plynů nebo při spalování uhlí. Jde většinou o odpad, který vzniká lidským působením.



- nanočástice uměle připravené (vyrobené).

Metody přípravy nanočástic

Mechanické: Příprava mikro a nanočástic pomocí suchého tryskového mletí, kryomletí a ultrazvukových technik, v kombinaci s mikrovlnným polem, chemickým a elektrochemickým leptáním. Chemická příprava silikátových nanočástic (delaminace).

fyzikální: z velkého malé – např. působení UZ

chemické: především redukční reakce

fyzikálně-chemická: např. napařování, napařování, kovu do kapaliny

další dělení metod:

Koloidní částice či nanočástice lze připravit v principu dvěma způsoby – **dispergačními a kondenzačními metodami:**

Dispergační metody: do této skupiny metod patří mechanické rozmělnování, rozmělnování UZ či laserem a dispergace v elektrickém oblouku.

Kondenzační metody: jsou k přípravě koloidních částic či nanočástic kovů hojněji.

Lze je rozdělit na metody *fyzikálně-chemické* a *chemické*.

Předpokladem vzniku částic tímto způsobem je podmínka, aby docházelo ke vzniku dostatečného počtu zárodků nové termodynamicky stabilnější fáze a aby v následné fázi docházelo k jejich růstu.

Mezi **fyzikálně-chemické metody** patří kondenzace par kovů či vyvolání vzniku částic prostřednictvím změn teplot, tlaku či změn složení disperzního prostředí.

V případě **chemických metod** přípravy nanočástic kovů je nejvíce využívána redukce jejich iontových sloučenin, a to jak pomocí chemických redukčních činidel či pomocí radikálů vytvářených působením UV a gama záření či za působení ultrazvuku.

Chemické metody přípravy nanočástic

Nanočástice mohou být připraveny různými metodami a lze tak dosáhnout požadovaných velikostí a tvarů a tím i požadovaných chemických a fyzikálních vlastností. Mezi nejrozšířenější typy patří nanočástice kovů (např. zlata, stříbra), nanočástice oxidů (železa, křemičitého, titaničitého), sulfidů (kademnatého), selenidů (kademnatého) a polymerní nanočástice (kopolymery, dendrimery).

Chemická metoda přípravy nanočástic kovů je založena na nukleaci a růstu tuhé fáze. Tento proces je nejčastěji vyvolán chemickou redukcí solí kovů. Ke kontrole růstu nanočástic a k jejich ochraně před agregací je používáno velké množství stabilizátorů, např. donorové ligandy (např. thioly) nebo polymery.

Redukce solí přechodných kovů v roztoku je nejvíce rozšířená metoda pro přípravu koloidních suspenzí kovů a je velmi jednoduše proveditelná. Umožňuje, aby byly v gramových množstvích připraveny koloidní nanočástice požadované velikosti s malou odchylkou. Za tímto účelem je používán široký rozsah redukčních činidel, např. hydridy (NaBH_4) a soli (citrát sodný)

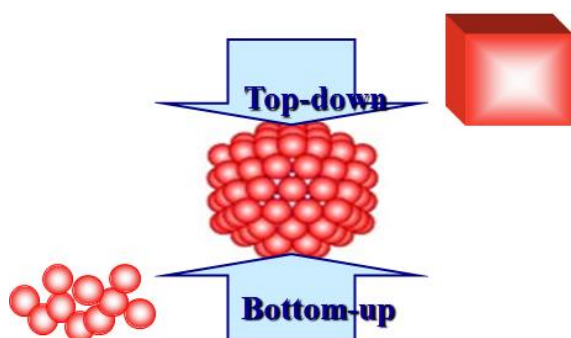
Kromě přípravy nanočástic kovů lze získat i nanočástice jejich oxidů, sulfidů a selenidů. Syntéza je většinou prováděna ve vodných roztocích, ve kterých se jako redukční činidlo používá hydrazin nebo hydroxylamin.

Polymerní nanočástice se většinou získávají řízenou polymerací ve vodě působením peroxidu vodíku, tepla nebo ultrazvuku. Lze tak např. připravit kopolymery alginát sodný-chitosan a anthracen-polyakrylamid.

V současné době se pro přípravu nanočástic metodou zdola nahoru nejvíce využívá chemická nebo elektrochemická redukce solí kovů a kontrolovaný rozklad metastabilních organometalických sloučenin.

Ke kontrole růstu nanočástic a k jejich ochraně před agregací je používáno velké množství stabilizátorů, například donorové ligandy, polymery a detergenty.

První reprodukovatelný standardní návod pro přípravu koloidů kovů publikoval Turkevitch (Turkevitch J., Stevenson P. C., Hillier J.: Discuss. Faraday Soc. 11, 55, 1951), který také navrhl mechanismus pro tvorbu nanočástic založený na nukleaci, růstu a agregaci, jenž je stále platný.

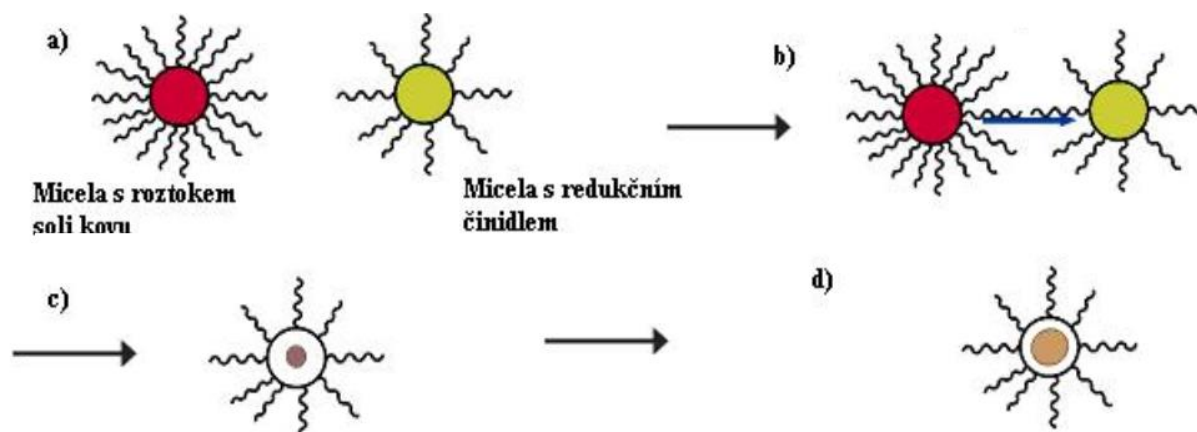


Mezi nejpoužívanější metody přípravy nanočástic patří chemické metody, konkrétně redukce. Pomocí vhodných podmínek lze připravit nanočástice požadovaných tvarů a velikostí.

V počátečním stavu nukleace je sůl kovu redukována za vzniku atomů kovu. Ty se sráží s dalšími ionty, atomy kovů nebo klastry a nevratně tvoří zárodky stabilního kovového jádra. Průměr zárodků by měl být pod 1 nm v závislosti na síle kovových vazeb a velikosti redoxního potenciálu soli kovu a na použitém redukčním činidle.

Může probíhat např. v roztoku reverzních micel. Nejprve se smíchají dva roztoky, jeden obsahuje roztok soli kovu, druhý redukční činidlo. Pak při srážkách micel dojde k výměně jejich obsahu. V micelách začnou růst nanočástice, jejich růst se zastaví, když jsou přibližně stejně veliké, jako micely.

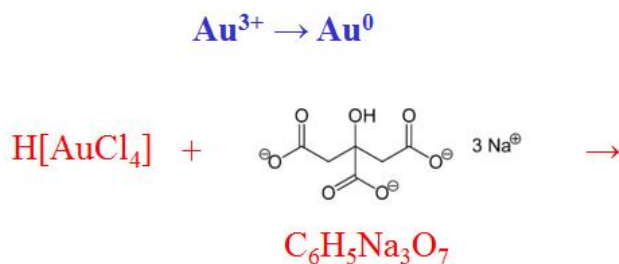
Poté jsou buď částice stabilizovány v micelách nebo se musí stabilizovány přidávkem stabilizátoru.



Redukce solí přechodných kovů v roztoku je nejvíce rozšířená metoda pro přípravu koloidních suspenzí kovů a je velmi jednoduchá na provedení. Vznikají při ní prakticky monodisperzní nanočástice v řádově gramových množstvích.

Pro přípravu koloidních látek jsou používána různá redukční činidla, například hydridy a soli nebo dokonce oxidovatelná činidla jako jsou alkoholy.

Pro přípravu Au nanočástic: klasický způsob je redukce tetrachlorozlatitanu (kyseliny tetrachlorozlatité) citrátem sodným, kterým byly připraveny nanočástice o průměru asi 20 nm používané pro histologické aplikace. Turkevitch tento postup použil pro tvorbu a studium nanočástic zlata. Pro svoji jednoduchost se stal oblíbeným i u ostatních nanotechnologů. Citrátový anion má ale tu nevýhodu, že během redukce vzniká acetondikarboxylová kyselina, která částečně znemožňuje tvorbu dobře definovaných částic.



Nejpoužívanější hydridy pro tvorbu nanočástic kovů jsou NaBH_4 a KBH_4 . Mezi další redukční činidla patří diboran, silany, hydrazin a jeho deriváty, organohlinité sloučeniny, vlnan draselný, kyselina askorbová a další.

Jako stabilizační činidla se používají detergenty nebo polymery rozpustné ve vodě.

Touto metodou mohou být připraveny nanočástice kovů (například Cu, Pt, Pd, Ag a Au). Nedávno byly ke stabilizaci použity dendrimery, které umožňují stabilizovat všechny výše uvedené nanočástice a navíc vedou ke vzniku téměř monodisperzních částic. Kromě výše uvedených hydridů a stabilizačních činidel se používají mnohé další.

Některé soli přechodných kovů mohou být redukovány ve vřoucím ethanolu, v němž jsou přítomny stabilizační látky. Při tomto procesu je alkohol jak rozpouštědlem, tak redukčním činidlem. Většinou jsou používány primární nebo sekundární alkoholy. Během redukce je alkohol oxidován na odpovídající karbonylovou sloučeninu.

Další metodou přípravy nanočástic je **odstranění ligandů z organokovových sloučenin**. Například redukce některých organických sloučenin platiny ($\text{Pt}(\text{dba})_2$) a palladia ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) umožňuje připravit nanočástice těchto kovů o velikosti několika nanometrů. Kromě těchto nanočástic byly připraveny i nanočástice niklu, kobaltu, mědi a zlata.

Mnoho organokovových sloučenin je **termicky rozložitelných** na jejich nulamocné prvky. V literatuře jsou popsány například syntézy nanočástic zlata a platiny.

Velmi vysoké teploty ($>5000 \text{ K}$), tlak ($>20 \text{ MPa}$) a rychlost ochlazování ($>10^7 \text{ K s}^{-1}$), působení UZ, dávají roztoku jedinečné vlastnosti. Tyto extrémní podmínky byly použity pro přípravu nanočástic zlata, železa a dalších.

Zahříváním některých sloučenin kovů mikrovlnným zářením lze získat nanočástice s malou relativní směrodatnou odchylkou průměrů částic. Tímto postupem byly získány například nanočástice stříbra, zlata a platiny.

Hydrotermální syntéza (pod tlakem, za vyšších T, v autoklávu) se provádí v prostředí superkritické kapaliny, která slouží jako rozpouštědlo. Zmíněnou metodou byly mimo jiné připraveny nanočástice niklu, kobaltu a železa.

„mokrý metoda“ – dala by se použít jako komerční průmyslová nepřetržitá výroba produkující řádově stovky tun vysoce kvalitních nanočástic (TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , $\text{AlO}(\text{OH})$,...) rozptýlených ve vodě.

Fotochemická syntéza nanočástic může být provedena buď redukcí soli přechodného kovu redukčním činidlem produkovaným radiolyticky, nebo rozkladem organokovového komplexu radiolýzou.

Během posledních dvaceti let byly první z uvedených možností připraveny nanočástice těchto kovů: Ag, Au, Ir, Pt, Pd a Cu, přičemž bylo zjištěno, že UV-Vis záření poskytuje menší nanočástice s malou relativní směrodatnou odchylkou průměrů.

Radiolýza, rozklad látek působením ionizujícího záření.

Elektrochemická metoda byla vyvinuta v devadesátých letech minulého století a umožňuje připravit nanočástice požadované velikosti ve velkém měřítku.

Výhoda elektrochemické redukce spočívá v zamezení tvorby nežádoucích vedlejších produktů, snadné izolace z roztoku a hlavně možnosti kontrolovat velikost vzniklých nanočástic.

Elektrochemické metody byly úspěšně aplikovány, čímž byly připraveny nanočástice některých kovů (například Pd, Ni, Co, Fe, Ti, Ag a Au) v množství stovek miligramů.

Příprava bimetalických koloidů

Jednou z možností přípravy bimetalických koloidů je současná redukce kovových prekurzorů. Princip této syntetické metody je stejný jako ten, kterým jsou připravovány monometalické nanočástice. Kovové prekurzory jsou redukovány za přítomnosti stabilizujícího činidla, aby se

předešlo agregaci, za vzniku částic. Pro přípravu bimetalických nanočástic bylo testováno mnoho syntetických metod, například byly připraveny bimetalické nanočástice těchto kovů: Fe/Pt, Pd/Pt, Au/Pd, Pt/Rh, Pt/Ru, Pd/Ru a Ag/Pd.

Další možností je postupná redukce solí přechodných kovů, která je nejvhodnější metodou pro syntézu bimetalických koloidů. Uvedenou metodou byly připraveny různé bimetalické nanočástice kovů (například Au/Ag, Au/Cu, Au/Pt a Au/Pd).

K přípravě bimetalických nanočástic elektrochemickou redukcí je potřeba celá se dvěma kovovými anodami. Zmíněnou metodou je možné mimo jiné připravit bimetalické nanočástice těchto kovů: Pd/Ni, Fe/Co a Fe/Ni. V případě mědi, platiny, rhodia, ruthenia a molybdenu, které jsou anodicky méně rozpustné, jsou příslušné soli redukovány na katodě.

Z fyzikálních metod se nejčastěji používá redukce ultrazvukem. Nanočástice Au/Pd byly připraveny stejným způsobem, jako byly připraveny monometalické částice.

Syntéza nanočástic oxidů

Kromě přípravy nanočástic kovů lze samozřejmě získat i nanočástice jejich oxidů, jejichž využití ale není tak široké, jako v případě samotných kovů. Syntézu je možné provádět buď ve vodných roztocích, ve kterých se jako redukční činidlo používá hydrazin nebo hydroxylamin. Za těchto podmínek byly připraveny nanočástice některých oxidů (například VO₂, Cr₂O₃, Mn₂O₃, NiO a Fe₃O₄).

Další možností je redukce v nevodném prostředí, která je však méně používaná.

Stabilita nanočástic

Schopnost disperzních soustav bránit se průběhu procesů vedoucích ke změně jejich struktury, stupně disperzity či charakteru rozdělení částic podle rozměrů lze označit pojmem stabilita.

Lze rozlišovat mezi sedimentační a agregátní stálostí.

Bohužel jsou kovové nanočástice nestálé z důvodu agregace.

Stabilizace nanoklastru je obvykle dělena na elektrostatickou a stérickou stabilizaci.

4 typy stabilizačních mechanismů:

- elektrostatická stabilizace povrchově adsorbovanými anionty,
- stérická stabilizace přítomností velkých funkčních skupin,
- kombinace těchto dvou mechanismů s elektrostérickou stabilizací,
- stabilizace ligandem nebo rozpouštědlem.

Elektrostatická stabilizace

Iontové sloučeniny, jako jsou halogenidy, karboxyláty nebo polyoxoanionty rozpuštěné v roztoku (většinou vodném), mohou způsobovat elektrostatickou stabilizaci.

Adsorpce těchto sloučenin a jejich odpovídající protiionty na povrchu kovu vytvoří elektrickou dvojvrstvu okolo částic, což vyvolá elektrostatickou repulzi mezi částicemi. Pokud je elektrický potenciál dvojvrstvy dostatečně velký, potom elektrostatická repulze zabraňuje agregaci částic.

Koloidní suspenze stabilizované elektrostatickou repulzí jsou velmi citlivé na jakékoliv vlivy, které ruší dvojvrstvu, jako je třeba iontová síla (koncentrace) nebo teplota.

Stérická stabilizace

Druhý způsob, jak mohou být koloidní kovové částice ochráněny před agregací, je použití makromolekul, jako jsou dendrimery, polymery, blokové kopolymery nebo oligomery, které kolem nanočástic vytvoří ochrannou vrstvu.

Částice mají pak na sebe navázány dlouhé řetězce a nemohou se tak dostatečně přiblížit jedna k druhé.

V porovnání s elektrostatickou stabilizací, která je většinou používána ve vodném prostředí, může být stérická stabilizace použita jak v organické, tak ve vodné fázi.

Elektrostérická stabilizace

Elektrostatická a stérická stabilizace byly spojeny z důvodu udržení kovových nanočástic v roztoku. Jako stabilizátory se používají již zmíněné iontové detergenty nebo organokovy. Tyto sloučeniny nesou jak polární funkční skupinu umožňující generovat elektrickou dvojvrstvu, tak lipofilní řetězec poskytující stérickou repulzi.

Stabilizace ligandem nebo rozpouštědlem

Tato stabilizace je umožněna koordinací kovové nanočástice s ligandy jako jsou například fosfiny, thioly a jejich deriváty a aminy.

Při jakékoli chemické syntéze NPs je nutné je dodržet optimální experimentální podmínky:

U všech chemických reakcí hraje vliv řada faktorů:

Teplota

pH

Koncentrace a poměr činidel

Konkrétní metody přípravy vybraných nanočástic

Nanočástice Ag

Příprava Ag nanočástic laserovou ablací

Laserové rozměňování makroskopického materiálu, poskytuje vysoce čisté koloidní částice. Velikost částic je ca 3- 40 nm, závisí na vlnové délce a intenzitě použitého laseru, délce ozařování, použitím rozpouštědla, ve kterém ozařování probíhá.

Příprava nanočástic Ag pomocí ultrazvuku, gamma a UV záření

Pomocí UZ

Kromě dispergačního použití ultrazvuku při přípravě určitých typů koloidů, lze dispergačního účinku využít i pro kondenzační metodu přípravy nanočástic kovů. Působením UZ dochází k rozkladu vody za vzniku vodíkových a hydroxylových radikálů. Tyto radikály pak za přítomnosti aditiv následnou reakcí poskytují organické radikály, které jsou vlastními

redukčními činidly. Nanočástice stříbra byly například takto připraveny ozařováním vodných roztoků stříbrných solí AgClO_4 nebo AgNO_3 ultrazvukem o frekvenci 200 kHz.

Bylo zjištěno, že rychlost redukce stříbrných iontů bez přídavku aditiv je velmi malá a vznikající částice stříbra jsou agregátně nestabilní. Zvýšení stability připravených částic o průměrné velikosti 13 nm bylo následně dosaženo přídavkem surfaktantů

Příprava nanočástic Ag přímou radiolýzou vodného roztoku stříbrné soli

Radiolýza = rozklad pomocí ionizujícího záření. Při ozařování roztoku stříbrné soli pod atmosférou vodíku dochází k vytváření hydratovaných elektronů a vodíkových atomů, které redukují ionty stříbra. Současně se však tvoří OH radikály, které částice stříbra oxidují.

V přítomnosti vodíku je část OH radikálů „zhášena“ za tvorby atomů vodíku, což přispívá k redukci stříbrných iontů. Díky této současné oxidaci stříbrných částic a redukci Ag^+ iontů je dosaženo pozvolného růstu částic, což minimalizuje vady ve struktuře, a umožňuje tak přípravu téměř monodisperzních částic stříbra o průměrné velikosti 7 nm.

Průběh redukce při použití gama záření lze ovlivnit přítomností dodatečných chemických látek. V případě roztoku obsahujícího AgClO_4 , 2-propanol, N_2O a citrát sodný dochází k redukci iontů stříbra prostřednictvím radikálů vytvářených radiolýzou 2-propanolu. Citrát sodný sloužící jako stabilizátor vznikajících částic o velikostech mezi 10 nm až 20 nm.

Fotochemická metoda přípravy koloidních částic Ag za pomoci UV záření

Poskytuje částice podobných vlastností jako výše uvedená radiolytická metoda.

Vlastní redukci iontů stříbra způsobují radikály vytvářené působením UV záření. Roztok při tomto způsobu přípravy koloidních částic stříbra, kromě stříbrné soli a případných stabilizátorů, obsahuje tedy ještě organickou látku, jejíž interakce s UV zářením vede ke vzniku radikálů.

Příkladem může být příprava koloidních částic UV ozařováním vodných roztoků obsahujících AgClO_4 , aceton, 2-propanol a polymerní stabilizátory o různé koncentraci. Ze zkoumaných polymerních stabilizátorů se jako nejvhodnější ukázal polyethylenimin. Při jeho použití byly získány částice s nejužší distribucí velikostí a se střední velikostí 7 nm.

Příprava nanočástic Ag chemickou redukcí stříbrné soli

redukčním činidlem pro přípravu nanočástic stříbra je tetrahydridoboritan sodný

Experimentální provedení spočívá v přidavku 1 ml vodného roztoku AgNO_3 ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) do intenzívně míchaného, ledem chlazeného vodného roztoku NaBH_4 ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) o objemu 3 ml. Standardními postupy redukce roztoku stříbrné soli pomocí NaBH_4 lze připravit částice o velikosti několika jednotek nanometrů.

Stříbrné částice lze také připravit použitím hydrazinu či vodíku jako redukčních činidel. Tato redukční činidla byla použita v přítomnosti polymerních stabilizátorů (kopolymerů vinylalkoholu a *N*-vinylpyrrolidonu).

Z látek organické povahy je pro přípravu koloidních částic stříbra nejčastěji používán citrát sodný.

Vlastní příprava se realizuje přidavkem 10 ml 1% roztoku citrátu trisodného do vodného roztoku AgNO_3 (90 mg v 500 ml).

Nanočástice stříbra lze také připravit redukcí dusičnanu stříbrného kyselinou askorbovou, kdy byly získány částice stříbra o průměrné velikosti 26 nm

Nanočástice stříbra lze také syntetizovat v nevodných prostředích, kdy jako redukční činidlo může sloužit přímo rozpouštědlo, např. 2-propanol, dimethylsulfoxid, ethylenglykol či *N,N*-dimethylformamid.

Nové redukční metody: redukcí stříbrných iontů tetrahydridoboritanem sodným za přítomnosti stabilizátoru, konkrétně polyvinylalkoholů či polyakrylových kyselin, či jejich solí.

V prostředí ***siřičitanu*** nebo ***amoniaku***:

Jako komplexotvorného činidla stříbrných iontů bylo využito ***siřičitanu***, k redukcí uvedené komplexní sloučeniny bylo použito několik látek zejména používaných v klasickém fotografickém vyvolávacím procesu: hydrochinon, pyrokatechol, askorbová kyselina, 1,4-fenylendiamin, 1,4-aminofenol, a fenidon.

Nanočástice Cu

Nanočástice Cu mohou být připravovány chemickou redukcí, sonochemickou redukcí, redukcí za využití UV záření, γ záření, mikrovlnného záření, laserovou ablací, termickým rozkladem

Příprava nanočástic Cu redukčními reakcemi

Pro redukcí měďnatých iontů lze použít anorganická (hydrazin, tetrahydridoboritan sodný) i organická činidla (citrát sodný, kyselina askorbová, formaldehyd). Redukce měďnatých iontů pomocí NaBH_4 může být provedena jak ve vodném, tak organickém prostředí, například *n*-heptanu.

Hydrofobní monovrstvy mědi a nanočástice mědi mohou být připraveny redukcí Cu^{2+} iontů kyselinou askorbovou za použití systému voda – kyselina olejová.

Příprava nanočástic Cu pomocí UV

Působením UV záření lze také připravit nanočástice mědi. V tomto případě jsou vytvořeny radikály, které se dále podílejí na samotné redukcí iontů mědi. Výhodou metody je jednodušší experimentální vybavení, kdy jako zdroj UV záření postačí rtuťová výbojka.

Stabilizace nanočástic Cu

U nanočástic mědi se potýkáme s nutností stabilizace jak před agregací, tak před jejich náchylností k oxidaci.

Příprava nanočástic oxidů železa

Společné srážení (chemická srážecí reakce) v kapalinách, je snadný a výhodný způsob syntézy oxidů (buď Fe_3O_4 nebo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) z vodného roztoku solí, o vhodném poměru iontů $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, přidávkem báze v inertní atmosféře při normální teplotě nebo při teplotě zvýšené. Velikost, tvar a složení magnetických nanočástic silně závisí na typu použité soli (např. chloridy, sulfáty, dusičnany), na poměru $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, reakční teplotě, hodnotě pH a iontové síle média.

Nanočástice magnetitu, připravené společným srážením, nejsou příliš stabilní v okolních podmínkách a jsou snadno oxidovatelné na maghemit nebo se mohou rozpouštět v kyselém prostředí.

Oxid železitý γ -Fe₂O₃

Nanočástice maghemitu (γ -Fe₂O₃) s definovanou velikostí mohou být připraveny přidáním hydroxidu sodného k roztoku FeCl₂ nebo FeCl₃, obsahující různé množství trisodné soli kyseliny citronové.

Oxid železnato-železitý Fe₃O₄

Magnetity mohou být připravované pomocí mokrého chemického procesu. V tomto případě se využívá jako forma některý surfaktant (např. polyethylenglycol) a síran amonno-železnatý jako zdroj železa.

Příprava nanočástic Au

AuNPs mohou být připraveny použitím různých metod, například redukcí citrátem sodným nebo prostřednictvím dvoustupňové či jednostupňové syntézy v organickém rozpouštědle.

Počátečním krokem vícestupňové syntézy, ve které probíhají reakce následné i souběžné, je oxidace citrátu na dikarboxyacetone. Tento krok je podmíněn reakcí tří molekul chloridu zlatného, což je usnadněno dikarboxyacetone, který zde působí jako komplexotvorné činidlo.

Redukcí AuCl₄⁻ citrátem lze připravit nanočástice zlata různých tvarů a velikostí v závislosti na podmínkách během přípravě.

Nanočástice o velikosti 20 nm byly připraveny redukcí iontů Au³⁺ citrátem trisodným, ovšem za přítomnosti merkaptokarboxylových kyselin jakožto stabilizátorů. AuNPs získané tímto postupem nesly negativní povrchový náboj.

Zlaté nanočástice v práškové podobě byly získány redukcí kyseliny tetrachlorozlatité v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu. Jako rozpouštědlo a zároveň redukční činidlo byl použit ethylenglykol.

Reakcí tetrachlorozlatité kyseliny s hydroxylaminem v přítomnosti etylenglykolu **v zásaditém nebo neutrálním prostředí** získáme koloidní roztoky Au o různých velikostech, barva této směsi se bude postupně měnit od červené po oranžovou. Naopak barva roztoku připraveného **v kyselém prostředí** se mění od modročerné po rubínovou.

Fyzikálně-chemické

např. naprašování z kovových targetů do roztoku.

Příprava nanočástic ZnO

Chemická syntéza v parní fázi používající jednozdrojového organokovového prekursoru (alkoxid zinku) je aplikována k přípravě ultračistých, velikostně tříděných nanokrystalických ZnO částic.

Příprava magnetických nanokompozitů metodou sol-gel

Sol-gel metody: Tyto metody jsou založeny na přípravě koloidní suspenze (solu), který je převeden na viskózní gel a následně na pevný materiál. Jednoduchou sol-gel jednostupňovou syntézou byly připraveny nanokompozity.

Tento elegantní způsob spočívá v přípravě přesyceného tuhého roztoku Fe_2O_3 v gelu SiO_2 . Při zvýšené teplotě dochází ke krystalizaci, přičemž velikost částic Fe_2O_3 se dá řídit teplotou a dobou žíhání.

Funkcionalizace nanočástic

Au, Ag, Pt se modifikují thiolama, dithiolama, ...

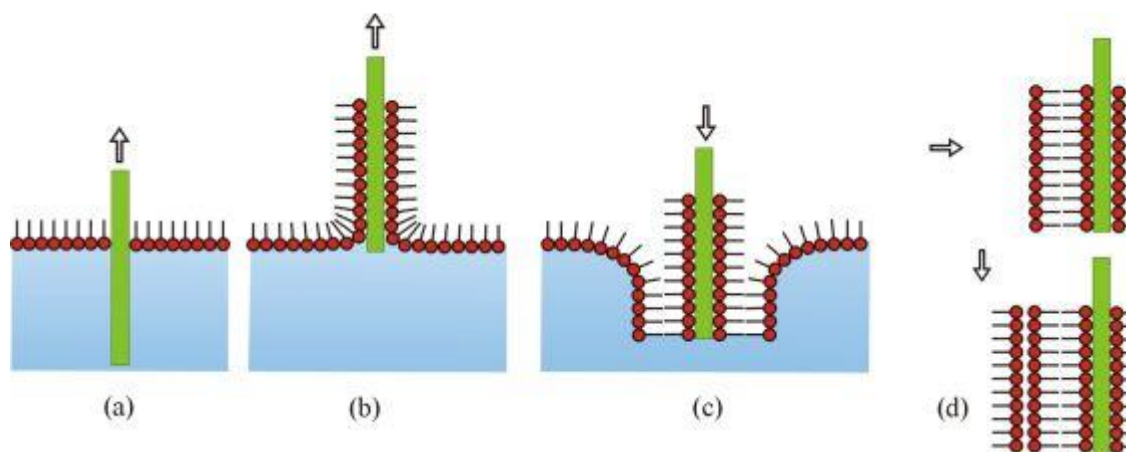
Modifikace polymerních částic: látkami obsahující univerzální reaktivní skupiny: epoxidové, hydroxylové a amino. Předtím často nutno použít plazma, Pokud nemají funkční skupiny na povrchu.

Nanostrukturované povrchy

Langmuir-Blodgett film

(LB film) - vrstva molekul surfaktantu na tuhém podkladu, vytvořená přenesením nerozpustného monomolekulárního filmu (povrchový film nerozpustné látky na kapalině) z hladiny kapaliny na tuhou podložku.

- kolmým vytažením destičky z tuhého materiálu z kapaliny pokryté filmem (např. obr. 1a, b) – metoda ponořovací; pochod může být opakován za vzniku dalších vrstev (obr. 1c, d),
- Amfifilní sloučeniny (hydrofilní a lipofilní část)
- Např. pomalé vytahování skleněné destičky, tvorba monovrstvy (hydrofilní skupiny stočená do vody, hydrofobní na sklo)
- Je možné opakovat – opačné uspořádání – tvorba více vrstev



Tyto vrstvy jsou využívány např. pro simulaci biologických systémů a jsou tedy studovány s perspektivou jejich využití jako selektivních filtrů, biosenzorů a optických informačních systémů.

Modifikace povrchových vlastností úpravy chemie a reaktivity povrchů, povrchového náboje, drsnosti, morfologie, hydrofobní nebo hydrofilní úpravy, roubování funkčních skupin

Povrchové modifikace – vedou ke změnám

Smáčivosti povrchu (kontaktního úhlu, úhlu smáčení)



Záleží, zda chceme povrch hydrofobnější či hydrofilnější. A co od modifikovaného povrchu chceme. Jeden typ modifikace může být pro některá použití výhodný, pro jiná nevýhodný.

Míru hydrofobicity jednotlivých povrchů je možné porovnávat pomocí stanovení kontaktního úhlu, který je vymezen rozhraním plyn/povrch (g/s) a rozhraním plyn/kapalina (g/l)

Povrch se dá považovat za smáčivý, pokud je kontaktní úhel naměřený na tomto povrchu menší než 90° . V případě vody = hydrofilní

Naopak pokud je kontaktní úhel větší než 90° - povrch je nesmáčivý.

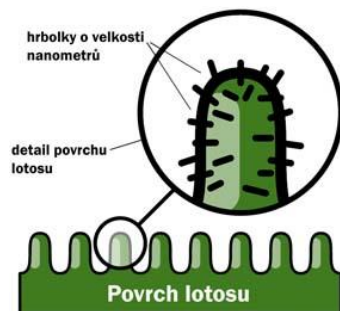
V případě vody hydrofobní

Pokud je kontaktní úhel blízký 0° - povrch super-hydrofilní

Povrch s kontaktním úhlem nad 150° - povrch super-hydrofobní.

Super-hydrofobní povrchy

Některé biologické povrchy jako např. květ lotosu (*Nelumbo*), nohy bruslařky (*Gerris remigis*) nebo křídla *Cicada orni*. Takové povrchy mají na povrchu mikro a nano kobercové struktury překryté hydrofobním voskem



Hydrofobizace

Fyzikální – vytváření pravidelných nanostruktur působením plazmatu, laseru, ...

Chemické - na povrch jsou roubovány molekuly nepolárních látek, např. uhlovodíky.

Na povrch jsou mobilizovány molekuly nepolárních sloučenin, převážně uhlovodíky.

Pro tvorbu super-hydrofobního povrchu je povrch pokryt oxidem zinečnatým a je aktivován a modifikován oktadecylaminem.

Hydrofilizace

Vytváření polárních skupin na povrchu

Fyzikální – působení plazmatu, laseru, iontových paprsků, ... a chemické změny na povrchu vlivem interakce záření se substrátem

Chemicky - na povrch jsou roubovány molekuly polárních látek, např. aminoderiváty PEGu, PEG, aminokyseliny, aminy, thioly, hydroxysloučeniny, ...

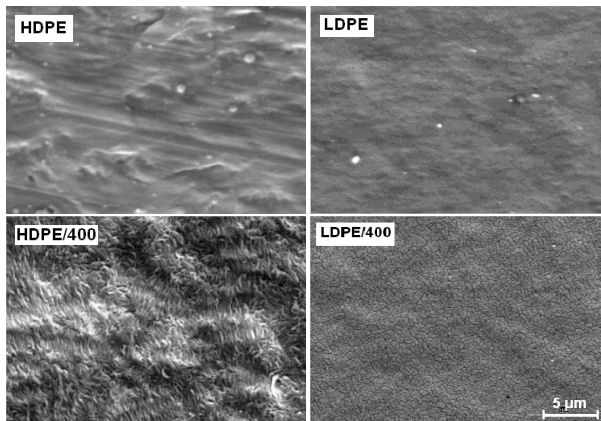
Na povrch jsou imobilizovány molekuly polárních sloučenin.

Působení plazmatu (modifikace polymerů, skla)

štěpení původních řetězců, vznik volných radikálů, dvojných vazeb a kyslíkatých skupin (karbonyly, karboxyly, ethery, hydroxy-).

Různé výkony a časy modifikace – změna hydrofility;

+ proces stárnutí – narůstá opět hydrofobicita, často i větší než na počátku před působením plazmatu



V.Švorčík a kol., Polym. Degr. Stab. 91, 1219 (2006)

Podobné efekty způsobí i laser.

Navíc můžeme díky laseru připravovat pravidelné nanostruktury (drátky, sítky)

Můžeme připravit velmi hydrofobní povrchu – typ povrch lotosového květu

Např. Marangoniho jev – redistribuce hmoty spojena s gradientem povrchového napětí



O. Lyutakov, I. Huttel, J Siegel, V. Švorčík, *Appl. Phys. Lett.* 95, 173103 (2009)

Aktivace povrchu Au

Musí být provedena chemickou látkou, jejíž nějaká skupina reaguje s Au. Tedy –SH skupina, tedy např. thioly, dithioly nebo bifunkční disulfidy.

Aktivace SiO₂ povrchů

Silanizace. Pro tvorby monovrstvy silanu lze využít:

Cross-linking sloučeniny (sít'ování)

Navázání nějakého polymerního řetězce na jiný

Většina cross-linking molekul je symetrická, např. glutaraldehyd.



Reverzibilně přepínatelné povrchy

úprava povrchu tak, aby se jeho vlastnosti opakovaně dynamicky měnili v závislosti na okolním prostředí:

Povrch přepínatelný pomocí UV záření

Např. spiropyran vykazují po ozáření světlem reverzibilní strukturní změny.

UV (365±10 nm) x viditelné světlo (450-550 nm) - změna z uzavřené struktury, která je nepolární na otevřenou polárnější.

Povrch přepínatelný pomocí elektrického potenciálu

Např. elektrochemicky přepínatelný povrch na Au elektrodě.

Přepínání mezi hydrofobicitou a hydrofilitou povrchu - změnou potenciálu na elektrodě.

Záporně nabitý povrch – odpuzování záporně nabitých skupin

Kladně nabitý povrch – přitahování záporně nabitých skupin.

Tvorba gradientu hydrofobicity

povrchy s kontinuálně se měnící hydrofobicitou – např. použití chemické reakce na polymerním povrchu (reakce ovlivňována kontinuální změnou reakčních podmínek).

Aktivovaný povrch můžeme modifikovat dvěma metodami.

“grafting to” nebo “grafting from”

= kontinuálně se měnící koncentrace makromolekul na povrchu

- gradient hydrofobicity, tloušťky a dalších chemicko-fyzikálních vlastností.

Elektrochemické metody

Elektrolytické pokovování

Faradayův zákon

$$m_{\text{teor.}} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t$$

Chemické redukce

Vrstvy niklu a Ni₃P na měď, ocel, mosaz, hliník a některé jeho slitiny. Po aktivaci povrchu lze vylučovat nikl také na keramiku, sklo a plasty.

Příprava povrchu deponovaných kovovými nanostrukturami a nanovrstvami

Nanášení kovů probíhá tepelným napařováním nebo napařováním nebo chemickým roubováním kovových nanočástic.

povrch musí nejprve projít čistící předúpravou (např. piranha roztok) nebo úpravou plazmatem, laserem. Poté následuje depozice kovu.

Literatura:

R. Prucek, Příprava a aplikace nanočástic vybraných kovů či jejich oxidů v spektroskopických, katalytických a environmentálních aplikacích. Habilitační práce UP Olomouc, 2013.

P. Řezanka, K. Záruba, V. Král, Potenciál modifikovaných nanočástic v analytické chemii. Chemické listy, 101, 881–885 (2007).

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

<http://www.thriller.borec.cz/akademie/priprava%20v%20micelach.html>

<http://fyztyd.fjfi.cvut.cz/2012/cd/prispevky/sbpdf/zlato.pdf>

Polarz S., Roy A., Merz M., Halm S., Schröder D., Schneider L., Bacher G., Kruis F.E., Driess M.:

Chemical Vapour Synthesis of Size-Selected Zinc Oxide Nanoparticles. *Small* **1**: 540-552 (2005).

Turkevitch J., Stevenson P. C., Hillier J.: Discuss. Faraday Soc. 11, 55, 1951.

Švorčík, V.; Kolská, Z.; Slepíčka, P.; Siegel, J.; Hnatowicz, V. From gold nano-particles through gold nano-wire to gold nano-layers on substrate, In: *Gold Nanoparticles: Properties, Characterization and Fabrication* (Ed. P.E. Chow), Nova Sci. Publ., New York, pp.1-57 (2010).

Slepíčka, P.; Elashnikov, R.; Slepíčková Kasálková, N.; Siegel, J.; Řezníčková, A.; Kolská, Z.; Švorčík, V. Preparation and characterization of gold nanoparticles in liquid solutions. In *Advances in Nanotechnology. Volume 13.* (Eds. Zacharie Batul, Jérôme Trenor). Nova Science Publishers, Inc. (Nova Sci. Publ.), New York. Pp. 1-45 (2015).

Švorčík, V.; Chaloupka, A.; Řezanka, P.; Slepíčka, P.; Kolská, Z.; Kasálková, N.; Hubáček, T.; Siegel, J.: Au-nanoparticles grafted on plasma treated PE. *Radiat. Phys. Chem.* 79(3): 315-317, 2010.

Řezníčková, A.; Kolská, Z.; Hnatowicz, V.; Stopka, P.; Švorčík, V.: Comparison of glow argon plasma-induced surface changes of thermoplastic polymers. *Nucl. Instrum. Meth. B* 269(2): 83-88, 2011.

Řezníčková, A.; Kolská, Z.; Hnatowicz, V.; Švorčík, V.: Nano-structuring of PTFE surface by plasma treatment, etching, and sputtering with gold. *J. Nanopart. Res.* 13(7): 2929-2938, 2011.

Švorčík, V.; Kolská, Z.; Kvítek, O.; Siegel, J.; Řezníčková, A.; Řezanka, P.; Záruba, K.: "Soft and rigid" dithiols and Au nanoparticles grafting on plasma-treated polyethyleneterephthalate. *Nanoscale Res. Lett.* 6: 607, 2011.

Kolská, Z.; Řezníčková, A.; Hnatowicz, V.; Švorčík, V.: PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization. *Vacuum* 86(6)SI: 643-647, 2012.

28. Slepíčka, P.; Trostová, S.; Kasálková Slepíčková, N.; Kolská, Z.; Sajdl, P.; Švorčík, V.: Surface Modification of Biopolymers by Argon Plasma and Thermal Treatment. *Plasma Process. Polym.* 9(2): 197-206, 2012.

Siegel, J.; Kvítek, O.; Ulbrich, P.; Kolská, Z.; Slepíčka, P.; Švorčík, V. Progressive approach for metal nanoparticle synthesis, *Mater. Lett.* 89: 47-50, 2012.

Trostová, S.; Stibor, I.; Karpíšková, J.; Kolská, Z.; Švorčík, V. Characterization of surface chemical modified carbon nano-particles. *Mater. Lett.* 102: 83-86, 2013.

Siegel, J.; Polívková, M.; Slepíčková Kasálková, N.; Kolská, Z.; Švorčík, V.: Properties of silver coated PTFE and its biokompatibility. *Nanoscale Res. Lett.* 8(388): 1-10, 2013.

Kolská, Z.; Řezníčková, A.; Nagyová, M.; Slepíčková Kasálková, N.; Sajdl, P.; Slepíčka, P.; Švorčík, V. Plasma activated polymers grafted with cysteamine improving

surfaces cytocompatibility. *Polymer Degradation and Stability (Polym. Degrad. Stabil.)* 101: 1-9, 2014.

Slepička, P.; Elashnikov, R.; Ulbrich, P.; Staszek, M.; Kolská, Z.; Švorčík, V. Stabilization of sputtered gold and silver nanoparticles in PEG colloid solutions. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(1): Article Number: 11, 2015.

Reznickova, A.; Siegel, J.; Slavíkova, N.; Kolska, Z.; Staszek, M.; Svorcik, V. Metal nanoparticles designed PET: preparation, characterization and biological response, *React. Funct. Polym.* 105: 1-8, 2016.

Kolská, Z.; Černoušek, M.; Staszek, M.; Leitner, J.; Švorčík, V. Study of binary system glycerine-water and its colloidal samples of silver nanoparticles. (*Journal of Molecular Liquids*). *J. Mol. Liq.* 218: 363-372, 2016.

Reznickova, A.; Dendisova Vyskovska, M.; Kolska, Z.; Orendac, M.; Cizmar, E.; Svorcik, V. Copper nanoparticles functionalized PE: preparation, characterization and magnetic properties, *Appl. Surf. Sci.* 390: 728-734, 2016.

Benkocká, M.; Kolářová, K.; Matoušek, J.; Semerádtová, A.; Šícha, V.; Kolská, Z. Nanocomposite of polystyrene foil grafted with metallaboranes for antimicrobial activity, *Appl. Surf. Sci.* 441 (2018) 120–129.

Benkocká, M.; Lupínková, S.; Matoušek, J.; Kolářová, K.; Kolská, Z. Antimicrobial and optical properties of PET chemically modified and grafted with borane compounds. *RSC Advances (RSC Adv.)* 8 (2018) 15001 – 15008.