MASARYKOVA UNIVERZITA

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

ÚSTAV CHEMIE

Diplomová práce

Brno 2014 **Vít Vykoukal**

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV CHEMIE

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC KOVOVÝCH SLITIN

Diplomová práce

Vít Vykoukal

Vedoucí práce: prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.
Konzultant práce: doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.

Brno 2014

Bibliografický záznam

Autor:	Bc. Vít Vykoukal Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav chemie
Název práce:	Příprava a charakterizace nanočástic kovových slitin
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Materiálová chemie
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.
Akademický rok:	2013/2014
Počet stran:	118
Klíčová slova:	Nanočástice, slitina Cu/Ag, solvotermální syntéza, DLS, TEM, SAXS, DSC, deprese bodu tání, oleylamin

Bibliographic Entry

Author:	Bc. Vít Vykoukal Faculty of Science, Masaryk University Department of Chemistry
Title of Thesis:	Synthesis and characterization of metal alloy nanoparticles
Degree programme:	Chemistry
Field of Study:	Material chemistry
Supervisor:	prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.
Academic Year:	2013/2014
Number of Pages:	118
Keywords:	Nanoparticles, alloy Cu/Ag, solvothermal synthesis, DLS, TEM, SAXS, DSC, depression of melting point, oleylamine

Abstrakt

V této diplomové práci se věnujeme syntéze a charakterizaci nanočástic slitiny Cu/Ag. Nanočástice byly připravovány solvotermální syntézou z různých prekurzorů a za různých reakčních teplot.

Nanočástice byly charakterizovány dynamickým rozptylem světla, maloúhlovým rozptylem rentgenového záření, transmisní a skenovací elektronovou mikroskopií, ultrafialovo-viditelnou spektroskopií a práškovou rentgenovou difrakcí. Fázové přeměny slitiny byly studovány metodou diferenční termické kalorimetrie. Povrch nanočástic byl charakterizován infračervenou spektroskopií a hmotnostní spektrometrií.

Výsledky termické analýzy byly srovnávány s vypočítaným fázovým diagramem.

Abstract

In this thesis we studied synthesis and characterization of nanoparticles of Cu/Ag alloy. Nanoparticles were prepared by solvothermal synthesis from different metal precursors and at different reaction temperature.

Nanoparticles were characterized by dynamic light scattering, small angle X-ray scattering, transmission and scanning electron microscopy , ultraviolet-visible spectroscopy and powder X-ray diffraction. Alloy phase transformations were studied by differential scanning calorimetry. Surface of nanoparticles was characterized by infrared spectroscopy and mass spectrometry

Results of thermal analysis were compared with the calculated phase diagram.

Masarykova univerzita v Brně

Přírodovědecká fakulta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student : **Vít Vykoukal**
Studijní program : **Chemie**
Studijní obor : **Materiálová chemie**

Ředitel Ústavu chemie PřF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje diplomovou práci s tématem:

Příprava a charakterizace nanočástic kovových slitin

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma Metody syntézy nanoslitin a techniky jejich charakterizace.

2. Proveďte pokusy o přípravu vybraných nanočástic kovových slitin s použitím termolytických, redukčních a sonochemických postupů.

3. Charakterizujte připravené materiály vhodnými fyzikálně-chemickými metodami, jako jsou elementární analýza, rtg prášková difrakce, IR a UV-vis spektroskopie, termická analýza, DLS, BET, elektronová mikroskopie.

Literatura
M. B. Cortie and A. M. McDonagh Chem. Rev. 2011, 111, 3713–3735
SOPOUŠEK, J., A. ZEMANOVÁ, J. VŘEŠŤÁL, P. BROŽ. J. Alloys Compounds, 504, 2, 431-434, 2010.

Vedoucí diplomové práce : prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.
Konzultant diplomové práce : doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.
Datum zadání diplomové práce : září 2012
Datum odevzdání diplomové práce : duben 2014 (bude upřesněno)

V Brně dne 17.9.2012

doc. Mgr. Marek Nečas, Ph.D.
zástupce ředitele Ústavu chemie
pro věci pedagogické

Zadání diplomové práce převzal dne: 18. 9. 12

Podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych rád především poděkoval prof. RNDr. Jiřímu Pinkasovi, Ph.D. za jeho odborné, věcné a empatické vedení a za cenné rady. Dále bych rád poděkoval doc. RNDr. Jiřímu Sopouškovi, CSc. za jeho konzultace, zprostředkování a provedení některých analýz. Veliké díky patří také Mgr. Ondřeji Zobačovi za DSC analýzu, Bc. Lucii Šimoníkové a doc. Mgr. Karlu Novotnému, Ph.D. za elementární analýzu, RNDr. Jiřímu Buršíkovi, DSc. za TEM, SEM a EDX analýzy, RNDr. Václavu Vávrovi Ph.D. za PXRD, děkuji také celému personálu VUSTAHu především Mgr. Daliboru Všianskému, Ph.D. za umožnění provedení PXRD analýzy a následnou pomoc s vyhodnocením, doc. RNDr. Libuši Trnkové, CSc. a jejím studentům a studentkám za umožnění UV-VIS analýzy a velikou ochotu. Rád bych také poděkoval Sdílené laboratoři Monokrystalové rentgenové difrakce, jmenovitě Mgr. Tomáši Klumplerovi, Ph.D. za provedení SAXS analýzy, odborné konzultace a pomoc, a také Sdílené laboratoři Strukturní analýzy jmenovitě Ing. Pavle Roupcové Ph.D. za provedení PXRD analýzy, za pomoc při vyhodnocování a trpělivost při konzultacích.

Rád bych také velmi poděkoval Mgr. Aleši Stýskalíkovi a Mgr. Davidu Škodovi, celé naší pracovní skupině a osazenstvu pavilonu A12 za vytvoření velmi přátelské a tvůrčí atmosféry a ochotu pomoci v každé situaci.

Veliké díky patří celé mé rodině a mé budoucí ženě za neochvějnou podporu, trpělivost, pochopení a lásku. Bez nich by tato práce nemohla vzniknout.

Rád bych také poděkoval Bohu, na kterého jsem se během studia snažil příliš nezapomínat.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracoval samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Brno 15. května 2014 .....

Vít Vykoukal

Obsah

1 Úvod 10

2 Teoretická část 16

2.1 Vybrané speciální fyzikálně-chemické vlastnosti nanočástic 16

2.2 Obecné typy příprav nanočástic 30

2.3 Stabilizace nanočástic 31

2.4 Syntéza nanočástic kovů 38

2.5 Syntéza nanočástic slitin kovů 51

2.6 Charakterizace nanočástic 58

3 Experimentální část 64

3.1 Metodika 64

3.2 Použité chemikálie 66

3.3 Příprava výchozích látek 67

3.4 Solvotermální příprava Cu/Ag 69

4 Výsledky a diskuze 73

4.1 Eutektické složení 73

4.2 Neeutektické složení 95

4.3 Elementární kovy 104

4.4 Srovnání reakcí a metod charakterizací 106

4.5 Vliv reakční teploty 111

5 Závěr 113

6 Literatura 114

1 Úvod

Příprava a charakterizace nanočástic je moderní a velmi progresivní disciplína, která využívá znalosti celé řady přírodních věd. Nanočástice vykazují speciální vlastnosti, které jsou postupně popisovány a následně i využívány v praxi. Odlišnost vlastností kompaktních materiálů od vlastností nanočástic je způsobena velikým rozdílem velikostí. S klesající velikostí částic, roste procentuální množství atomů na jejich povrchu, což má za následek vznik velikostně-závislých vlastností, protože s rostoucím množstvím atomů na povrchu, roste povrchová energie, která je u nanočástic značná.

Ačkoliv se jedná o nový vědní obor, historie využití nanočástic sahá až do 4. stol. po Kristu. Příkladem je Lykurgův pohár, který je vyrobený ze směsi SiO_2, vápna a sody. Navíc obsahuje asi 300 ppm nanočástic stříbra a 40 ppm nanočástic zlata. Výsledky práškové rentgenové difraktometrie dokládají, že nanočástice vytváří slitinu v poměru 7:3. Že se jedná skutečně o nanočástice dokazují snímky pořízené transmisním elektronovým mikroskopem, na kterých lze také vidět nanočástice chloridu sodného, jejichž průměr je asi 50 nm. Velikost nanočástic slitiny kovů Au-Ag se pohybuje okolo 70 nm.

Tato slitina propůjčuje poháru jedinečnou vlastnost. Když se od poháru světlo odráží, má nefritově zelené zbarvení, když ovšem světlo stěnami poháru prochází, zbarví se rudě. Nanočástice NaCl nemají na tento jev prakticky žádný vliv.[1] Na povrchu nanočástic slitiny dochází k povrchové plasmonové rezonanci. Tato vlastnost bude níže popsána.

Základy modernímu přístupu k přípravě kovových nanočástic položil již Michael Faraday, který ve své Bakeriánské přednášce z roku 1857 popsal přípravu koloidního roztoku zlata.[2] Nanočástice zlata připravil redukcí chloridu zlatitého fosforem. Během reakce došlo ke změně zbarvení výchozího žlutého roztoku na rudý roztok. Faraday věděl, že fosfor je dostatečně silné redukční činidlo, aby výsledek reakce poskytoval zlato v elementární formě. Změnu zbarvení vysvětloval vznikem malých částic, které nemohou být pozorovány ani pod optickým mikroskopem. Téměř až po 100 letech byly Faradayovy závěry potvrzeny použitím elektronového mikroskopu[3] profesorem Turkevichem, který charakterizoval nanočástice zlata připravené různými způsoby a zjistil, že takto připravené částice jsou velké asi 5 nm. Samotný termín „koloidní roztok“ poprvé použil Thomas Graham až v roce 1861.[4]

Veliký rozmach a zájem o koloidní chemii přišel až po 2. světové válce. Nyní je to velice dynamický a široký obor, o který je veliký zájem především díky unikátním vlastnostem nanočástic. Veliký povrch přímo vybízí k jejich využití jako katalyzátorů různých reakcí. Například nanočástice platiny či palladia byly úspěšně využity při katalýze reakcí s přenosem elektronů, či jiných reakcí v organické syntéze,[5] nanočástice mědi byly použity ke katalytické hydrataci akrylonitrilu[6] Široké využití si autoři slibují od nanočástic polovodičů typu CdS, CdSe,[7] CdTe[8] ZnSe[9] a jiné, nazývané kvantové tečky. Další, úplně nové oblasti využití nabízí jejich unikátní magnetické vlastnosti, kde velmi významné jsou superparamagnetické nanočástice oxidů železa.[10]

Díky nim nalezli různé využití například v elektronice, v optice, v lékařství, v diagnostice, ve farmacii, v průmyslu, v analytické chemii, ale také se již objevují v laboratorních cvičeních různých škol.

V elektronice se uplatňují nanočástice nejrůznějších polovodičů, ale i oxidů. Velice obsáhlý, shrnující článek referuje o různých kombinacích nanočástic polovodičů s TiO_2 a ZnO, fullereny a dalšími látkami. Tyto materiály se uplatňují například u fotovoltaických článků, kde zvyšují celkovou výkonnost přeměny slunečního záření na elektrickou energii.[11]

Zajímavé aplikace se otevírají pro nanočástice TiO_2. Kompaktní TiO_2 je již dlouhou dobu využíván jako jeden z nejkvalitnějších bílých pigmentů. NanoTiO_2 je však bezbarvý. Absorbuje totiž záření v UV oblasti, čehož lze využít ve fotokatalýze. Dokonce se již prodává komerční produkt s názvem Degussa P-25, který obsahuje anatas a rutil v poměru 3:1 s velikostí částic 85 a 25 nm. Tento materiál se vyznačuje velikou fotokatalytickou aktivitou pravděpodobně díky synergii obou krystalických fází nanoTiO_2.[12] Vědci jeho fotokatalýzu zkoumali například na degradaci methylové oranže,[13] kdy byl tento prášek adsorbován na meso-tetrafenyl metalloporfyrinech s různými kovovými centry. Ukázalo se, že tato kombinace je jako fotokatalazátor účinnější.

Nanočástice nachází i využití v dopravě. Jsou vyráběna aditiva do motorové nafty, která slibují pročištění motoru a následné snížení spotřeby paliva. Tyto nanočástice jsou na základě oxidu ceričitého.[14]

V současné době jsou také intenzivně studovány nanočástice kovů a jejich slitin. Některé jejich zajímavé vlastnosti již byly uvedeny výše s dalšími se ještě seznámíme. Zřejmě největší význam a potenciálně i největší využití mají nanočástice ušlechtilých kovů a jejich slitin.

V posledních 15 letech je veliká pozornost věnována nanočásticím stříbra. Stříbro totiž vykazuje antimikrobiální účinky. Velice rychle se s nimi na trhu uplatňují různé výrobky. Často se objevuje v oblečení, v ponožkách, dokonce i v obuvi, kde má působit antimikrobiálně a bojovat například proti zápachu nohou.[15] Obdobné využití tohoto jevu může být v čističkách odpadních vod, kde by nanočástice stříbra byly pevnou součástí filtrů a tím pomáhaly v dezinfekci vod.[16] Při vhodné přípravě se nanočástice stříbra snadno dispergují ve vodě. Tento koloidní roztok pak může být aplikován k léčbě. Tato skutečnost otevírá celou řadu nejen medicínských aplikací. Ve formě různě koncentrovaných roztoků si ho můžeme volně koupit na internetu a poté ho využívat ke kloktání či lokálně ho potírat na kůži.[17] Při tomto použití se však mohou projevit i nežádoucí účinky. Doslova tváří těchto účinků se v roce 2007 stal Paul Karason. Tento Američan si za pomocí podomácku připraveného koloidního stříbra chtěl léčit kožní onemocnění na obličeji. Po aplikaci roztoku došlo ke zmodrání celého obličeje. Případ Paula Karasona upoutal velikou pozornost, protože upozornil na možná rizika užívání nanostříbra. Onemocnění způsobené stříbrem se nazývá Argyria. O Paulu Karasonovi bylo napsáno mnoho článků, tisk mu přidělil přezdívku „*The Blue man*“ či „*Taťka šmoula*“ a Paul Karason se stal skutečnou celebritou. Bohužel 26. 9. 2013 zemřel na infarkt.[18],[19] Jeho podobu v roce 2008 zobrazuje **Obr. 1**.

Obr. 1: Paul Karason v roce 2008 v televizi NBC[19]

Nárůst počtu publikací, množství investovaných peněz do výzkumu, všeobecná známost nanočástic a uvádění výrobků na trh jen dokládá, že nanočástice mohou být velice perspektivním moderním materiálem. Tohoto faktu si všímají i různé školy a téma nanočástice zařazují do laboratorních cvičení. Studenti získávají povědomí o existenci a možnostech příprav nanočástic, většinou elementárních kovů.[20],[21],[22]

Předkládaná práce se věnuje přípravě a charakterizaci slitin nanočástic kovů. Zaměřuje se především na solvotermální přípravu, srovnání různých prekurzorů kovů a reakčních podmínek a jejich vliv na výslednou velikost částic, která je určována různými analytickými metodami. Pozornost je také věnována fázovým přeměnám připravených nanoslitin a charakterizaci organických látek na povrchu částic.

Seznam použitých zkratek, značek veličin a matematických funkcí

TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
HRTEM	Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
EDX, EDS	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
UV-VIS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
PXRD	Prášková rentgenová difraktometrie
SAXS	Maloúhlový rozptyl rentgenového záření
DLS	Dynamický rozptyl světla
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
SPR	Povrchová plasmonová rezonance
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
ICP-OES	Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
IR	Infračervená spektroskopie
AAS	Atomová absorpční spektroskopie
AES	Atomová emisní spektroskopie
MS	Hmotnostní spektrometrie
MS-DIP	Hmotnostní spektrometrie s přímým vstupem
PCS	Fotonová korelační spektroskopie
SAD, SAED	Elektronová difrakce zvoleného místa
CCD	Zařízení s vázaným nábojem
HMH	Hypotéza o homogenním tání (Homogeneous melting hypothesis)
LNG	Kapalná vrstva na pevném jádře (Liquid nucleation and growth)
LSM	Kapalná vrstva nerostoucí se zvyšující se teplotou (Liquid skin melting)
CALPHAD	Výpočet fázového diagramu
BET	Brunauer-Emmett-Teller
VUSTAH	Výzkumný ústav stavebních hmot
et al.	a kolektiv
TEOS	Tetraethylester kyseliny orthokřemičité
EO	Ethylenoxid

PO	Propylenoxid
PEG	Polyethylenglykol
TMEG	Trimethylenglykol
EG	Ethylenglykol
PG	Propylenglykol
PVP	poly(N-vinyl-pyrolidon)
PVA	polyvinylalkohol
MWCNTs	multivrstevnaté uhlíkaté nanotrubice
PTFE	polytetrafluorethylen
CTAC	chlorid hexadekanyltrimethylamonný
TTIP	tetraisopropoxid titaničitý
ZTP	tetrapropoxid zirkoničitý
acac	pentan-2,4-dionát
DDA	dodecylamin
OAc	octan
OOle	oleát
OMal	malonát

d	Průměr, mezirovinná vzdálenost
D_H	Hydrodynamický průměr
S_i	Intenzita rozptýleného záření částicí i
D_i	Průměr částice i
λ	Vlnová délka
λ_{max}	Vlnová délka při maximální absorbanci
T	Termodynamická teplota
T_t	Teplota tání
$T_t(d)$	Deprese teploty tání
T_v	Teplota varu
T_r	Reakční teplota
c	Koncentrace
$\bar{x}$	Vážený průměr
D_z	Průměr součinitelů

Pdi	Index polydisperzity
k	Boltzmannova konstanta $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J\ K^{-1}$
f	Součinitel tření částice
η	Viskozita rozpouštědla
D	Difúzní koeficient
V	Objem
t	Čas
Mr	Molekulová hmotnost
n	Řád difrakce
θ	Úhel dopadu rentgenového záření (Braggův úhel)
τ	Velikost krystalitu
B	Šířka difrakce v poloviční výšce
K	Tvarový faktor
m	hmotnost
z	náboj

2 Teoretická část

2.1 Vybrané speciální fyzikálně-chemické vlastnosti nanočástic

Částice s velikostí 1–10 nm obsahují 100 až 70 000 atomů, což z nanočástic činí pomyslný most mezi molekulární a kondenzovanou fází. Nanočástice mohou mít stejné složení i strukturu jako jejich kompaktní analogy, ale svými vlastnostmi se mohou od nich výrazně lišit. Tyto specifické vlastnosti jsou dány jejich malými rozměry a jsou nazývané velikostně-závislé. U nanočástic polovodičů je možné jejich velikostí ovlivnit šířku zakázaného pásu, což je energie nutná k excitaci elektronu z vodivostního do energetického pásu. V některých případech tato energie odpovídá vlnové délce viditelného světla a změnou velikosti nanočástic, se mění i jejich barva. Nanočástice mají také obecně vyšší povrchovou energii, která je způsobena větším procentuálním zastoupením atomů na povrchu, než je tomu u kompaktní formy. U nanočástic železa při velikosti 3 nm je 50 % atomů na povrchu, při 10 nm 20 % a při 30 nm 5 %. Tento přebytek energie se může projevovat například snížením bodu tání. Atomy na povrchu nanočástice mohou různým způsobem interagovat s okolním prostředím. Výsledkem tohoto vzájemného působení může být jev zvaný povrchová plasmonová resonance. Tyto specifické vlastnosti otevírají veliký prostor pro aplikace nanočástic, jak již bylo nastíněno v úvodu. V této podkapitole se budu věnovat jejich vybraným vlastnostem.[23],[24]

2.1.1 Magnetismus

Diamagnetické materiály mají pouze párové elektrony. V praxi ovšem nelze ověřit, že daný materiál nemá jeden či více nepárových elektronů, kvůli obrovskému počtu atomů a elektronů. V případě, že jsou částice dostatečně malé, můžeme změřit, zda tato částice má nepárový elektron. Mezi malými částicemi by mohla distribuce částic s lichým a sudým počtem elektronů dosahovat poměru až 50:50.[23] Práce[25] tento efekt dokládá na příkladu nanočástic Pd, kdy autoři sledovali vývoj magnetické susceptibility v závislosti na teplotě a velikosti částic. Přítomnost nepárových elektronů silně ovlivňuje magnetickou susceptibilitu, která roste se snižující se teplotou a velikostí částic. Článek dokládá, že částice s průměrem 2,5 nm, označené jako nano clustery s magickým číslem počtu atomů 561 mají nejvyšší hodnotu magnetické susceptibility a lze tedy předpokládat, že asi 50 % částic má nepárový počet elektronů. Tento efekt můžeme však pozorovat pouze za velice nízkých teplot.

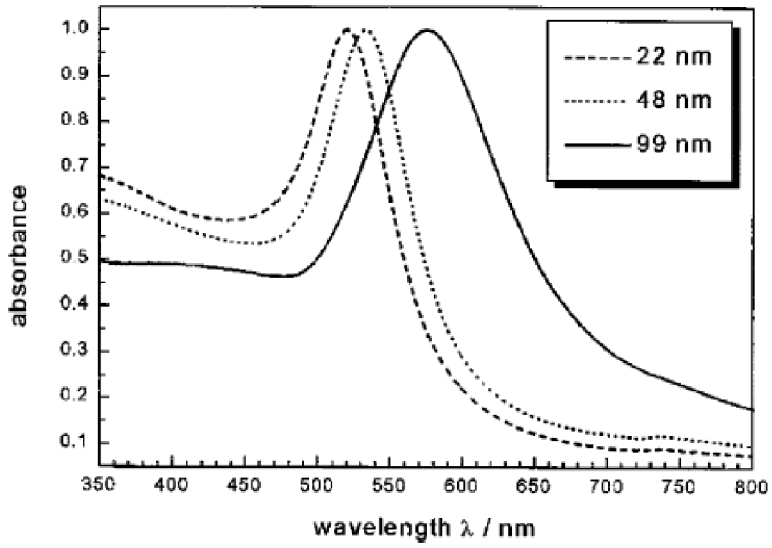
2.1.2 Optické vlastnosti

V případě, že jsou částice kovu dostatečně malé, mohou být jeho vodivostní elektrony polarizovány světelným zářením. Oscilující elektrická složka elektromagnetického záření způsobí koherentní oscilaci elektronů na povrchu částice. Tento jev se nazývá povrchová plasmonová resonance.[26] Intenzita plasmonové resonance, nebo-li oscilace závisí na velikosti, tvaru klastrů, dielektrické konstantě kovu a okolním prostředím. S rostoucí velikostí klesá její intenzita.[27]

Výzkumu zbarvení koloidních roztoků zlata se věnoval prof. Gustav Mie, který postuloval, že absorpční maxima jsou závislá na velikosti částic. Dle jeho teorie, u kulových částic s průměrem v rozmezí 0 až 80 nm se absorpční maximum pohybuje v intervalu 520 až 550 nm, kdy s rostoucí velikostí se prodlužuje i vlnová délka absorpčního maxima a povrchová plasmonová resonance se posouvá k delším vlnovým délkám.[28],[29]

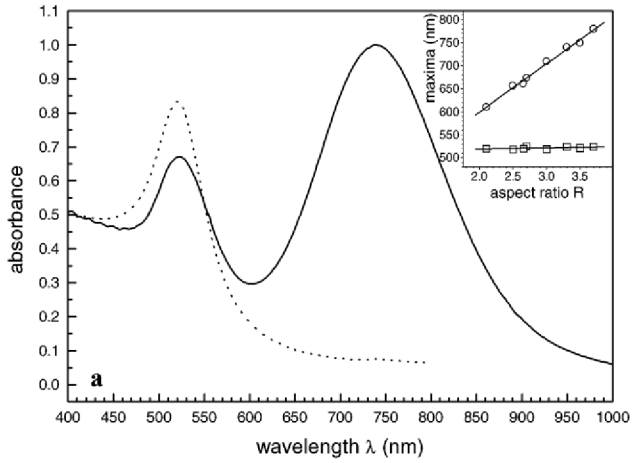
Plasmonová oscilace je dobře pozorovatelná u mědi, stříbra a již zmíněného zlata. U ostatních přechodných kovů je absorpční pás posunutý do ultrafialové části spektra. Je to způsobeno tím, že elektrony mědi, stříbra a zlata mají vyšší polarizovatelnost, což plasmonovou oscilaci posouvá k delším vlnovým délkám.[30]

Závislosti plasmonové resonance na velikosti a tvaru částic zlata se věnuje práce.[31]



Obr. 2: Závislost plasmonové resonance na velikosti částic Au

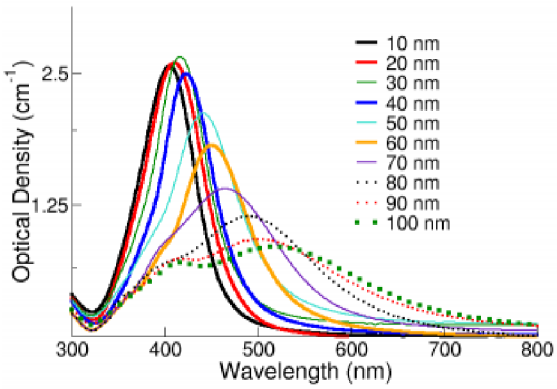
Na **Obr. 2** lze vidět tři absorpční spektra kulových nanočástic zlata s rozdílnou velikostí. Ze spekter je patrné, že se zvětšujícím se průměrem částic, plasmonová resonance se posouvá k červené části spektra. Mieho model platí pouze pro kulovité nanočástice. Pro válcovité a zploštělé nanočástice vypracoval model profesor Ganz. Tyto částice jsou charakterizovány pomocí poměru délka (delší rozměr) ku šířce (menší rozměr). Z analýz nekulových nanočástic vyplývá, že se plasmonová resonance rozděluje na dva pásy. S rostoucím poměrem stran roste vzdálenost mezi těmito pásy.[32]



Obr. 3: Absorpční spektrum nanotyčinek Au s poměrem stran 3,3 v porovnání s 22 nm kulovými nanočásticemi Au[32]

Obr. 3 srovnává absorpční spektra nanotyčinek, tedy nekulových nanočástic zlata s poměrem stran 3,3 s kulovými 22 nm nanočásticemi zlata. Průměr nanotyčinek byl 22 nm a délka 73 nm. Na spektru je patrné rozdělení absorpčního pásu nanotyčinek do dvou maxim. Z grafu v pravém horním rohu obrázku, je patrné, že s rostoucím poměrem stran, roste i energetický rozdíl obou maxim. Maximum při kratší vlnové délce je způsobeno příčnou oscilací elektronů vzhledem k hlavní ose nanotyčinek a je nazýváno transverzní plasmonovou absorpcí. Druhé maximum způsobuje podélná oscilace elektronů po hlavní ose nanotyčinek a je označováno jako podélná povrchová plasmonová absorpce.

Existenci plasmonové resonance a závislost absorpčního maxima na velikosti kulových částic stříbra dokládají práce.[33],[34] Trend je analogický jako u nanočástic zlata. Tedy se zvětšujícími se částicemi se posouvá vlnová délka absorpčního maxima k vyšším hodnotám. Práce[33] uvádí výsledky měření nanočástic s postupně rostoucím průměrem do jednoho spektra a nabízí tak srovnání. Roztok nanočástic má vždy stejnou koncentraci 0,02 mg cm^{-3}.Výsledné spektrum zobrazuje **Obr. 4**.

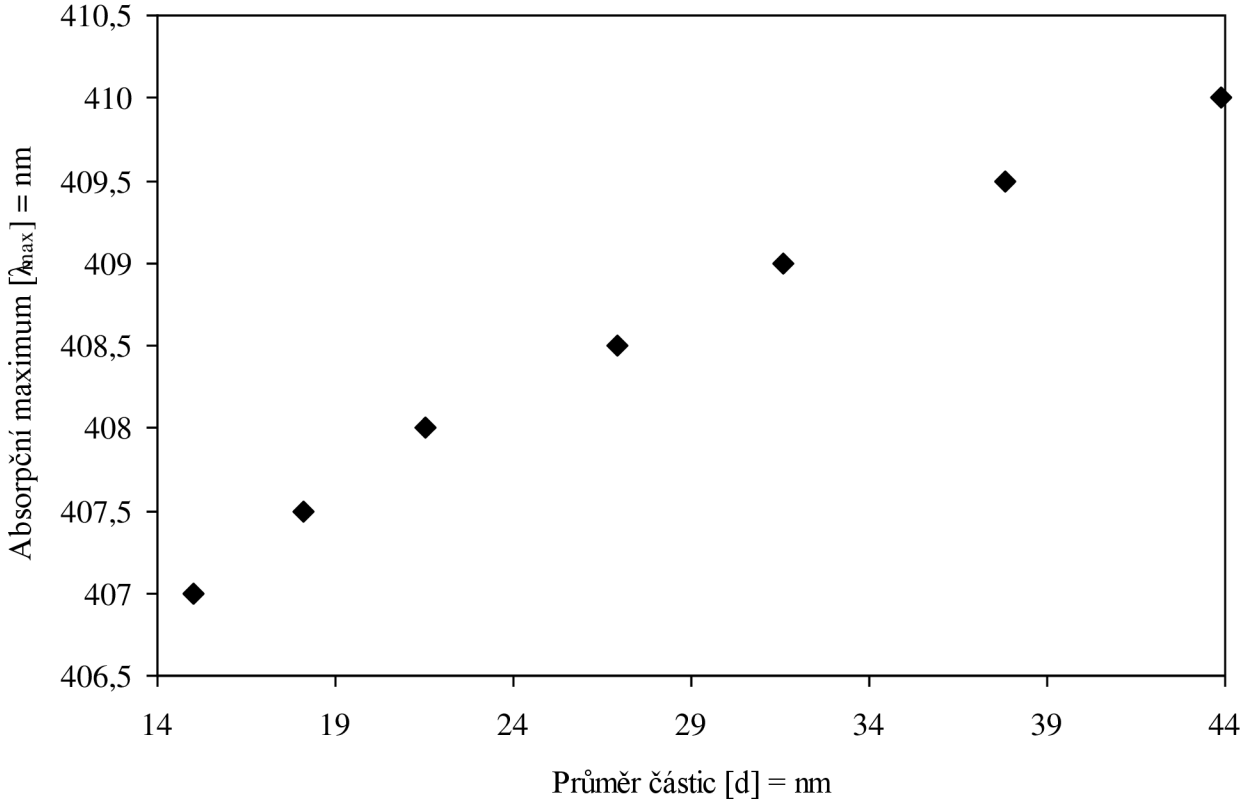


Obr. 4: Vývoj absorpčních spekter nanočástic Ag v závislosti na změně průměru částic[33]

Autoři v práci[34] připravovali nanočástice stříbra radiolytickou redukcí a poté charakterizovali jejich velikost a optické vlastnosti. Výslednou velikost ovlivňovali dávkou záření. Při vyšší dávce vznikaly menší nanočástice. Získaná data porovnávali s teoretickým modelem a shrnuje je **Tabulka 1** a **Graf 1.**

Tabulka 1: Srovnání vypočítaného a naměřeného absorpčního maxima v závislosti na průměru nanočástic stříbra

Průměr nanočástic Ag [d] = nm	**Naměřené λ_{max} [λ_{max}] = nm**	**Teoretické λ_{max} [λ_{max}] = nm**
15,0	407,0	406,80
18,1	407,5	407,52
21,5	408,0	408,07
26,9	408,5	408,46
31,6	409,0	409,12
37,8	409,5	409,54
43,9	410,0	410,12



Graf 1: Závislost polohy absorpčního maxima na průměru částic Ag

V další práci[35] se je trend závislosti polohy absorpčního maxima na velikosti částic obracený. S rostoucí velikostí částic se zkracuje vlnová délka při níž dochází k povrchové

plasmonové rezonanci. Autoři charakterizovali jednotlivě připravené nanočástice s průměry v rozmezí 2 až 20 nm s velice úzkou distribucí velikostí částic. Na základě srovnávacích spekter popisují tři efekty. Při snižující se velikosti nanočástic stříbra dochází k posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám a současně se absorpční pás výrazně rozšiřuje. Při stejné koncentraci také dochází k poklesu intenzity absorpčního pásu. Tvar a velikost částic byly charakterizovány transmisní elektronovou mikroskopií (TEM). Absorpční spektra byla také zkoumána v závislosti na změně rozpouštědla. Trend posunu absorpčních maxim v závislosti na velikosti částic je u všech rozpouštědel zachován, objevuje se ovšem ještě další závislost. S rostoucím indexem lomu rozpouštědla jsou obecně absorpční maxima posunuta k delším vlnovým délkám. Že se velikost nanočástic nemění, bylo kontrolováno pomocí TEM. Tento jev je podle Mieho teorie očekávaný a experimentální zjištění ho potvrzují. Absorpční maxima se pohybují okolo 420 nm. Závěry z této práce ovšem neodpovídají výsledkům předešlých prací, a tato práce je svými závěry jedinečná. Nenalezl jsem jinou práci, která by tyto závěry potvrzovala.

Byl také sledován vývoj absorpčních spekter nanočástic stříbra s různými tvary. Práce[36] popisuje obdobný efekt jako je tomu u nekulových nanočástic zlata a to, že se v absorpčních spektrech objevují další maxima. Autoři provedli syntézu nanodisků a výsledky srovnávali s výpočty. Ve spektrech se objevují tři maxima. Výpočty ukazují, že spektra jsou dosti citlivá na tloušťku i velikost nanodisků. Experimentálně připravili nanodisky stříbra s průměrem 36 ± 8 nm a tloušťkou 9 ± 1nm. Rozměry byly potvrzeny pomocí TEM analýzy. V absorpčním spektru se objevila tři lokální maxima: 574 nm, 340 nm a pás v rozmezí 430–470 nm. Tyto výsledky korelují s vypočítaným spektrem.

Jak již bylo výše zmíněno, plasmonový efekt se objevuje i u nanočástic mědi. Práce[37] popisuje přípravu nanočástic mědi ve vodě a v 2-ethoxyethanolu v přítomnosti poly(N-vinyl-pyrolidonu) (PVP). Takto autoři připravili nanočástice s relativně širokou distribucí velikostí od 6,6–22,7 nm v 2-ethoxyethanolu a 15,5–30,2 nm ve vodě. Velikost do jisté míry byla ovlivňována množstvím PVP. Získané roztoky měly hnědo-červenou barvu a na vzduchu vykazovaly značnou nestabilitu. Hnědý roztok relativně rychle přecházel na žlutý. Tato změna byla způsobena oxidací mědi vzdušným kyslíkem. Roztoky dále charakterizovali metodou ultrafialové-viditelné spektroskopie. Získaná spektra měla absorpční maxima v rozmezí 572–582 nm. Autoři stanovují absorbanci ihned po přípravě nanočástic mědi a nevěnují se časovému vývoji spekter. Z přechodu z hnědo-červené barvy na žlutou však lze usoudit, že poloha absorpčního maxima se posouvá ke kratším vlnovým délkám. V článku není zveřejněný žádný snímek z TEM analýzy a autoři se nezmiňují ani o tvaru nanočástic. Z přítomnosti jednoho absorpčního maxima lze však usuzovat, že se může jednat o kulové nanočástice.

Posun ke kratším vlnovým délkám způsobeným oxidací mědi kyslíkem rozpuštěným v rozpouštědle potvrzuje práce,[38] ve které autoři charakterizují nanočástice mědi připravené pomocí laserové ablace ve vodě a v acetonu. Jejich velikost byla určena pomocí TEM snímků. Průměry částic připravené ve vodě se pohybovaly v rozmezí 15–55 nm a v acetonu 1–7 nm. Částice v acetonu nebyly, na rozdíl od částic ve vodě, agregované. Autoři se také věnovali charakterizaci povrchové plasmonové rezonance a posunu absorpčních maxim v průběhu času. U jednotlivých

vzorků byla spektra naměřena okamžitě, 4 hodiny a 10 hodin po přípravě. Výsledky shrnuje **Tabulka 2**.

Tabulka 2: Časový vývoj polohy absorpčního maxima nanočástic mědi připravených ve vodě a acetonu

Doba po přípravě	**λ_{max} nanočástic Cu [λ_{max}] = nm**	
	Voda	**Aceton**
okamžitě	626	575
4 hodiny	622	571
10 hodin	609	566

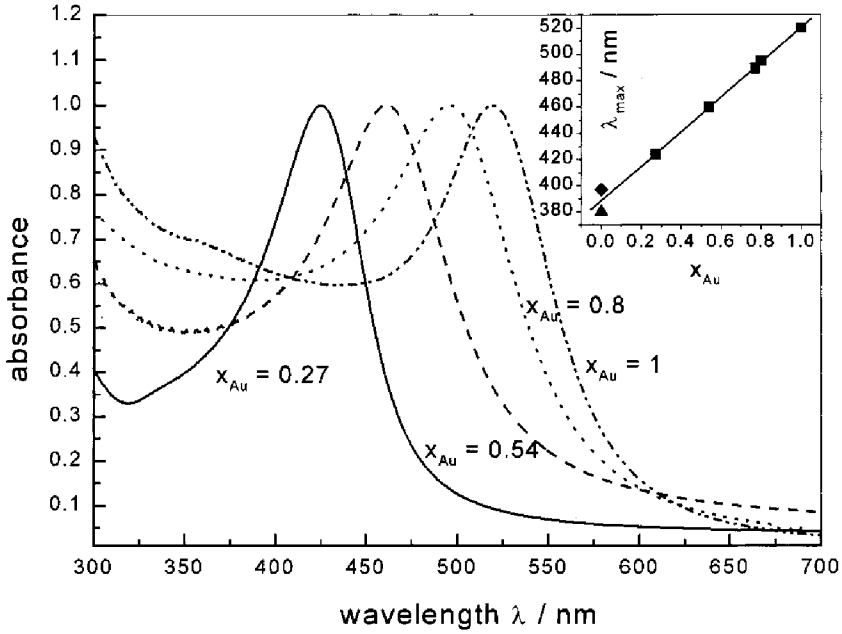
Posun absorpčních maxim nanočástic Cu připravených ve vodě je způsobený agregací částic a také částečnou oxidací. Oxidace nanočástic mědi způsobuje posun absorpčních maxim ke kratším vlnovým délkám, což dokládá absorpční spektrum naměřené dva týdny po jejich přípravě, kde se absorpční maximum pohybovalo okolo 400 nm a elektronovou difrakcí bylo potvrzeno, že se v roztoku nachází CuO.

Nanočástice mědi připravené v acetonu byly také charakterizovány 2 týdny po přípravě. Poloha absorpčního spektra byla prakticky identická jako naměřená hodnota po 10 hodinách od přípravy. Z toho lze usuzovat, že nanočástice mědi jsou v acetonu výrazně stabilnější a lépe chráněné proti vzdušné oxidaci.

Optické vlastnosti nanočástic slitin kovů

Povrchovou plasmonovou rezonanci lze pozorovat i u nanočástic slitin kovů. Můžeme předpokládat, že vznikem nanočástic slitiny kovů bude ovlivněna i poloha absorpčního maxima, tedy povrchová plasmonová rezonance. Na toto téma vyšla řada prací. Zřejmě nejvíce zkoumanou slitinou je slitina zlata se stříbrem, protože absorpční maxima jednotlivých kovů jsou od sebe dosti vzdálená a změna poměrů jednotlivých kovů může být dobře pozorovatelná.

Nanočástice Au/Ag byly připraveny redukcí vroucího roztoku $H[AuCl_4]$ a $AgNO_3$ přídavkem roztoku citronanu sodného. Pro pozorování povrchové plasmonové rezonance u této slitiny se měnilo molární množství zlata ve výsledných částicích. Výsledná UV-VIS spektra jsou znázorněna na **Obr. 5**.



Obr. 5: Absorpční spektrum slitiny Au/Ag s postupně rostoucím molárním množstvím Au ve výsledných částicích.

Jak můžeme vidět na **Obr. 5**, molární množství Au bylo 0,27, 0,54, 0,8 a 1. Z poloh absorpčních pásů a také z grafu v pravém horním rohu **Obr. 5** je evidentní trend posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám s rostoucím množstvím Au. Tento posun je lineárně závislý na složení. Přítomnost jednoho absorpčního pásu dokládá, že byla skutečně připravena slitina kovů. Pokud by vznikaly nanočástice stříbra a zlata jednotlivě, viděli bychom ve spektru absorpční maxima dvě. Nanočástice byly charakterizovány TEM a dosahovaly průměru okolo 18 nm.[39]

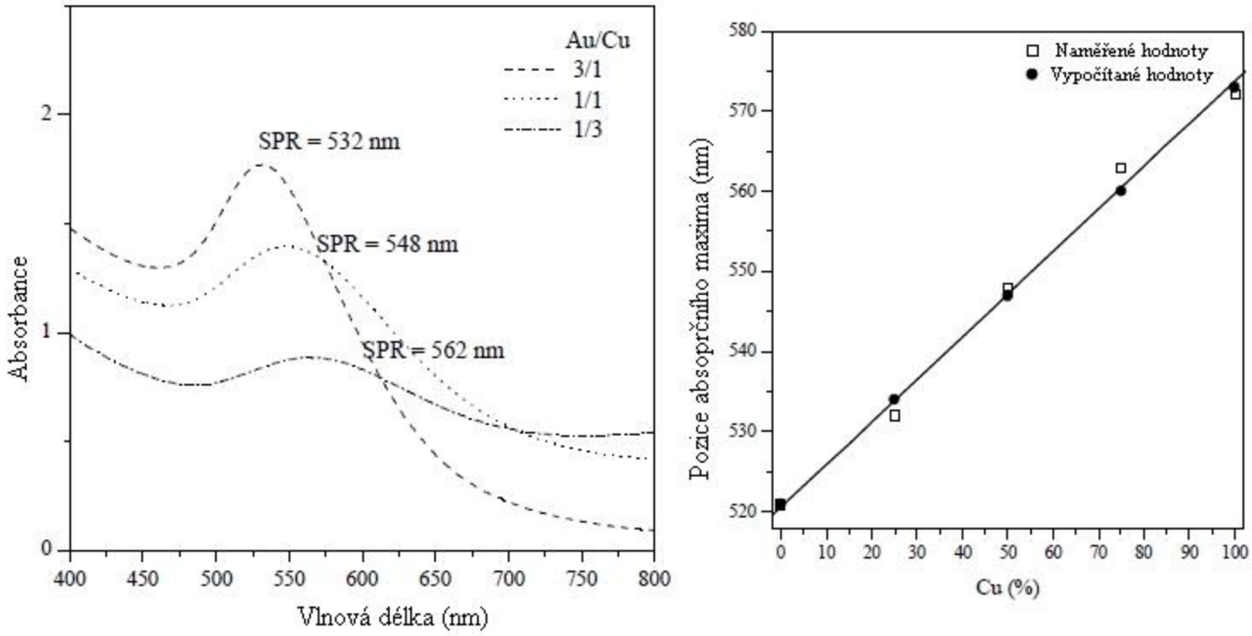
K obdobným výsledkům dospěli i autoři[40], kteří připravovali nanočástice slitiny Au/Ag s molárními poměry = 0/1, 1/3, 1/1, 4/1 a 1/0 fotoredukcí z roztoku $H[AuCl_4]$ a $AgNO_3$. Takto připravené nanočástice o molárním poměru = 4/1 dle TEM dosahovaly průměrné velikosti 7,4 ± 1,2 nm. Autoři dospěli ke stejným závěrům, jako v předešlé práci, tedy s rostoucím množstvím Au se absorpční maximum posouvá k delším vlnovým délkám.

Dále také připravovali core/shell nanočástice této slitiny dvěma způsoby. V prvním případě připravili roztok $H[AuCl_4]$ s chloridem hexadekanyltrimethylamonným (CTAC) a poté přidali $AgNO_3$ v požadovaném množství a roztok okamžitě začali ozařovat. Hlavní myšlenkou je, že působením světla dojde k redukci zlata, zatímco redukce stříbra bude opožděna kvůli vznikajícímu AgCl a k jeho redukci dojde na povrchu vzniklých částic zlata. Takto připravili nanočástice s průměrnou velikostí 12,7 ± 2,6 nm, jejichž poloha absorpčního maxima byla závislá na poměru jednotlivých kovů. Vznikla tedy slitina.

Druhý postup byl obdobný, ovšem k reakci mezi $AgNO_3$ a CTAC a přípravě nanočástic zlata docházelo odděleně. Roztok $AgNO_3$ + CTAC byl přidán později k roztoku nanočástic zlata. K redukci stříbra docházelo na povrchu nanočástic zlata a dle TEM snímků byly připraveny

nanočástice s průměrnou velikostí 10,9 ± 2,0 nm. Na absorpčních spektrech nedochází k žádnému posunu mezi absorpční maxima jednotlivých kovů. Tímto způsobem nevzniká žádná slitina a přítomnost jednotlivých maxim je závislá pouze na šířce stříbrné obálky, kdy při vyšší tloušťce se ve spektrech nevyskytuje absorpční maximum zlatých nanočástic a opačně.

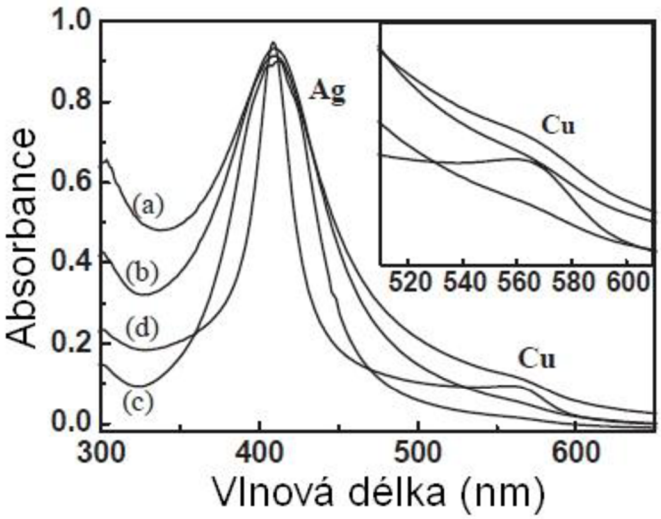
Tento jev byl zkoumán také u slitiny Au/Cu, která byla připravena redukcí roztoku $NaAuCl_4$ a $CuCl_2$ a PVP v methanolu přídavkem vodného roztoku $NaBH_4$. Pro stanovení krajních hodnot absorpčních maxim byly připraveny i nanočástice elementárních kovů. Takto připravené nanočástice zlata dosahovaly povrchové plasmonové rezonance při 521 nm a nanočástice mědi při 573 nm. Absorpční pás mědi dosahoval výrazně nižší intenzity. Absorpční maximum bylo stanovováno pro slitinu Au/Cu při molárních poměrech = 3/1, 1/1 a 1/3. Výsledky jednotlivých slitin shrnuje **Obr. 6**.



Obr. 6: Absorpční spektra slitin Au/Cu s postupně rostoucím molárním množstvím Cu

Z naměřených hodnot je evidentní stejný trend jako tomu je u slitiny Au/Ag.[41]

Povrchová plasmonová resonance byla zkoumána také u slitiny Cu/Ag, která byla připravena iontovou výměnou ve skleněné matrici. Tímto způsobem byly připraveny nanočástice s core-shell strukturou. U získaného nanokompozitu bylo získáno absorpční spektrum, které autoři porovnávali s vypočítaným. Podle předpokladů u nanočástic jejichž jádro bylo tvořené stříbrem a obálka mědí, byly ve spektru dvě absorpční maxima pro stříbro a měď. Absorpční maximum mědi má výrazně nižší intenzitu, než absorpční maximum stříbra, jak ukazuje **Obr. 7**. Získaný nanokompozit byl poté 1 hodinu zahříván při teplotě 50, 250, 550 nebo 650 °C.



Obr. 7: Absorpční spektrum nanokompozitu core/shell slitiny Cu/Ag s různou teplotou zahřívání. a) 50 °C, b) 250 °C, c) 550 °C, d) 650 °C

Autoři se také pokoušeli připravit nanočástice s opačným složením, tedy jádrem by byla měď pokrytá stříbrem. U takto připravených nanočástic se ovšem neobjevuje druhé absorpční maximum charakteristické pro měď. Jediný absorpční pás s maximem intenzity okolo 400 nm, stejně jako na **Obr. 7** absorpční pás stříbra, je ovšem značně širší.[42]

K obdobným výsledkům dospěli i autoři práce,[43] kde byly nanočástice připraveny elektrochemicky, a také umístěny do skleněné matrice. Autoři u nanočástic také zjišťovali optické vlastnosti. Absorpční maxima byla obdobná jako na **Obr. 7** se dvěma maximy, okolo 400 nm pro stříbro a 555 nm pro měď.

2.1.3 Teplota tání

U kompaktního materiálu platí, že povrchové atomy tvoří jen zanedbatelnou část z celkového počtu atomů. V případě nanočástic se množství povrchových atomů výrazně zvýší. Ovšem již při průměru 50 nm tvoří povrchové atomy pouze 6% všech atomů.

Teploty tání u pevných látek je dosaženo, když se její krystalická mřížka začne rozpadat. V hexagonálním či kubickém nejtěsnějším uspořádání mají vnitřní atomy koordinační číslo 12. Atomy na povrchu mají koordinační číslo 9 nebo i menší. Tento pokles hraje u nanočástic důležitou roli, protože povrchově vázaných atomů může být i většina. Tyto atomy lze snadněji odpoutat z krystalické mřížky a tím zahájit tání materiálu.[23] Rozdíl mezi teplotou tání kompaktního materiálu a nanočástic se nazývá **deprese bodu tání**. Klíčem k pochopení existence deprese bodu tání je, že povrchová energie je vždy nižší u kapalné fáze než u pevné.[30]

Článek[44] shrnuje stoletý vývoj termodynamických modelů, které predikují, že teplota tání souvisí s velikostí a tvarem částic. První termodynamický model na toto téma sepsal již v roce 1909 Pawlow, ve kterém tvrdil, že deprese teploty tání je přímo úměrná převrácené hodnotě velikosti

částic. Tomuto tématu se věnoval i experimentálně. Od této doby vznikaly různé modely a samotné pohledy na tání nanočástic. Existují tři hypotézy o průběhu tání nanočástic:

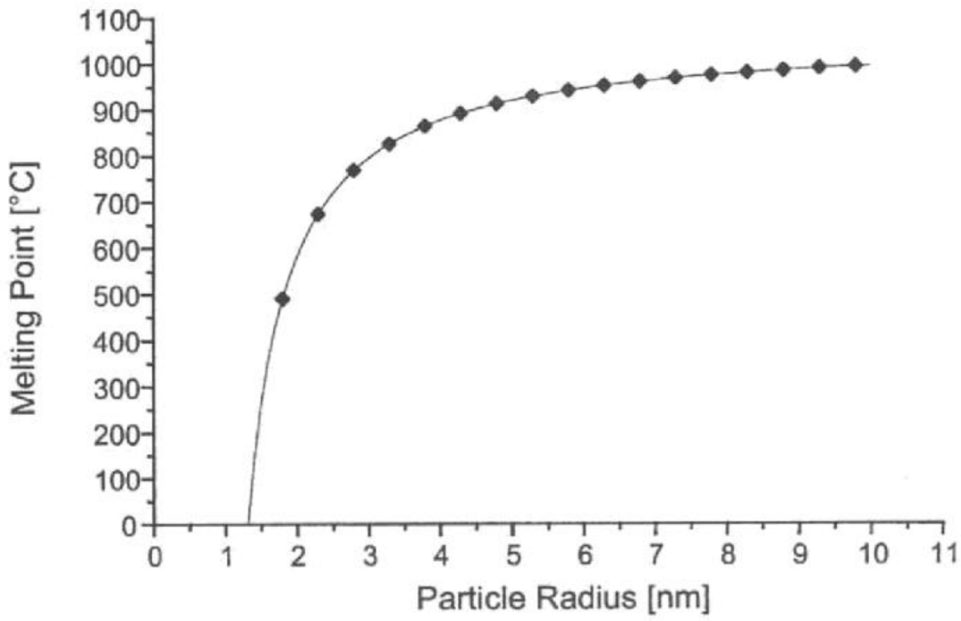
1. Homogenní tání (HMH) – veškerá pevná fáze je v rovnováze s kapalnou fází. Tento model nepočítá s přítomností kapalné vrstvy na povrchu pevné částice
2. Kapalná vrstva na pevném jádře (LNG) – kapalná vrstva roste a nukleuje s rostoucí teplotou
3. Kapalná vrstva nerostoucí se zvyšující se teplotou (LSM) – kapalná vrstva se objevuje na pevném jádře již za nižších teplot, než je teplota tání a zůstává nezměněná až do úplného roztátí nanočástice

Práce také srovnává závislosti teplot tání na velikosti částic dle jednotlivých hypotéz.

Existují různé postupy jak vypočítat depresi bodu tání. Jedním z těchto postupů je použití metody – CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram). Tato metoda umožňuje vypočítat fázový diagram a z něj určit termochemické vlastnosti jednotlivých složek systému. Principem je hledání minim Gibbsových energií všech fází systému. Tato minima se matematicky stanovují použitím diferenciální či integrální podmínky. K samotnému sestavení fázového diagramu je využíván potřebný software. Tímto způsobem se vypočítá fázový diagram kompaktního materiálu a nanomateriálu a deprese bodu tání se získá jejich odečtením.[45]

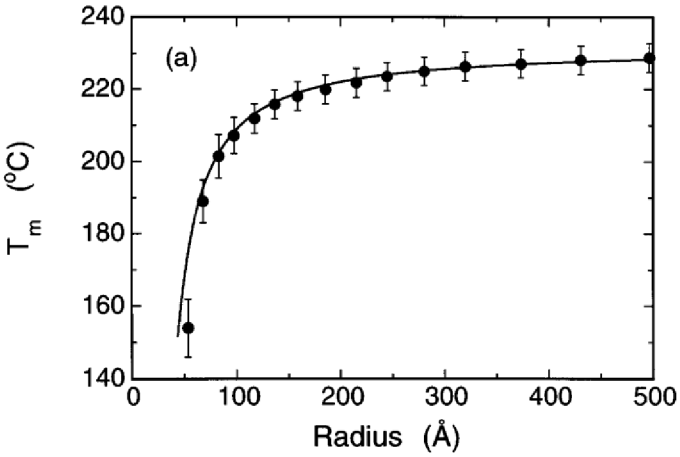
V posledních letech se zvyšuje zájem o charakterizaci závislosti teploty tání na velikosti částic. Jak již bylo uvedeno výše, deprese teploty tání se velmi výrazně zvyšuje se snižující se velikostí částic, což souvisí s rostoucím počtem povrchových atomů, které jsou koordinačně nenasycené a snadněji se uvolňují z krystalické mřížky. První práci zabývající se touto závislostí vypracoval Miego Takagi již v roce 1954. Elektronovou difrakční metodou zjistil, že tenký film z Pb, Sn a Bi taje dříve než kompaktní materiál.

První práce, která depresi bodu tání charakterizovala na jednotlivých částicích, se věnovala přípravě nanočástic india, které vznikaly vakuovou depozicí a byly charakterizovány pomocí difrakce zvolených míst (Selected-Area Diffraction SAD). Autoři naměřili depresi bodu tání v rozmezí 70–100 °C pro částice o velikosti 5–10 nm.[46] Další práce zabývající se systematicky studiem závislosti teploty tání na velikosti částic se věnuje nanočásticím zlata.[47] Tuto práci uvádím, protože nanočástice zlata hrály vždy důležitou roli ve studiu nanočástic. Autoři se zde opírají o své předešlé úspěchy při tvorbě nanočástic zlata vakuovou depozicí a zkoumají teploty a časy jednotlivých depozic. Na základě získaných dat byli schopni sestavit závislost teploty tání na velikosti částic, kde prokázali, že se snižující se velikostí rapidně klesá teplota tání. Tato závislost není lineární. Z Reifenbergerovy metody výpočtu bodu tání nanočástic zlata vyplývá, že největší deprese teploty tání je pro částice menší než 3–4 nm. Tuto závislost znázorňuje **Obr. 8**.[48]



Obr. 8: Vztah mezi velikostí částic zlata a jejich teplotou tání[48]

Jedním z kovů, který prošel intenzivním studiem závislosti velikostí nanočástic na teplotě tání byl cín. Práce[49] se tomuto kovu a jeho teplotě tání věnuje především teoretickými výpočty. Ty se ovšem snaží ověřit nanokalorimetrickým měřením nanočástic Sn, které připravili termickou depozicí. Jejich velikost zjišťovali pomocí TEM. Naměřené hodnoty porovnávali s teoretickými. Získaná data shrnuje **Obr. 9**, kde čára znázorňuje vypočítaný model a body jsou naměřená data. Autoři potvrdili trend, že s poklesem velikosti částic, rapidně klesá i jejich teplota tání. U nejmenších částic, které získali s průměrem téměř 5 nm byla deprese bodu tání okolo 70 °C.



Obr. 9: Teplota tání nanočástic cínu v závislosti na jejich velikosti[49]

Další práce[50] zkoumá nanočástice cínu připravené chemickou cestou, redukcí roztoku 2-ethylhexanoátu cínatého v methanolu za přítomnosti 1,10-fenantrolínu, který fungoval jako povrchově aktivní látka zabraňující agregaci částic. Tyto látky jsou také označovány jako tenzidy.

Jako redukční činidlo byl použit $NaBH_4$. Reakce probíhala za laboratorní teploty. Množstvím tenzidu byla ovlivňována velikost částic, kdy s rostoucím množstvím tenzidu, klesá průměr částic.

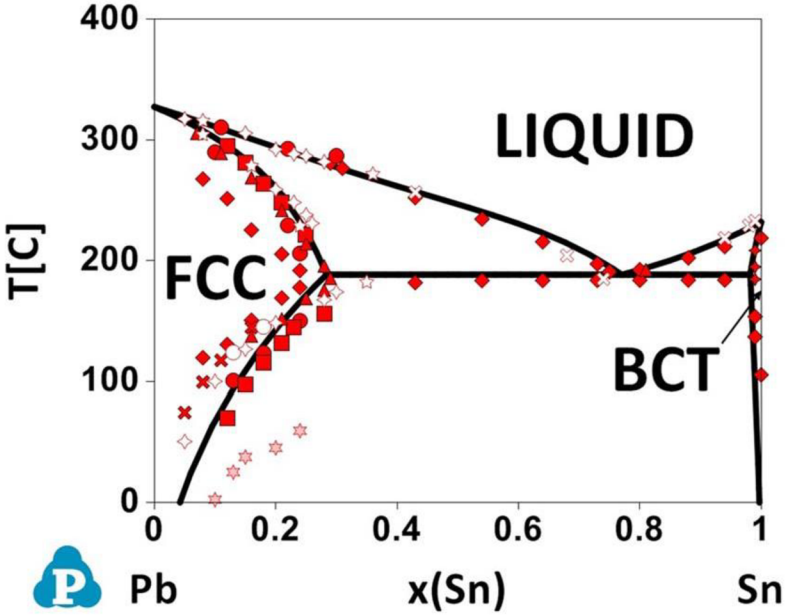
Tímto způsobem byly připraveny čtyři vzorky, jejichž velikost byla charakterizována skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) a jejich teplota tání diferenční skenovací kalorimetrií (DSC). Výsledky shrnuje **Tabulka 3**.

Tabulka 3: Velikost nanočástic Sn a jejich teplota tání

Průměr částic Sn [d] = nm	**Teplota tání [T_t] = °C**	**Deprese bodu tání [$T_t(d)$] = °C**
Kompaktní materiál	232,0	-
81,1 ± 12,0	226,1	5,9
39,2 ± 11,4	221,8	10,2
36,0 ± 7,0	221,1	10,9
33,9 ± 7,0	219,5	11,5

Cín je hojně studován kvůli směrnici Evropského parlamentu a Rady č. 2002/95/ES, jejichž přijetím se všechny členské státy zavazují, že na základě vnitrostátního opatření nebude možné od 1. 7. 2006 uvádět na trh nové elektrické či elektronické zařízení, které bude obsahovat olovo, rtuť, kadmium, šestimocný chrom, polybromované bifenyly a polybromované difenylethery.

Olovo bylo dříve hojně využíváno ve formě slitiny s cínem právě v elektronice jako pájka. Nejčastější hmotnostní poměr obou kovů byl 40%:60% nebo eutektické složení, které odpovídá poměru Sn:Pb = 63%:37%. Slitina 40/60 taje při 188 °C a eutektická slitina při 183 °C. K přesnému odečtu teploty tání v závislosti na složení slitiny slouží fázový diagram. V práci[51] autoři vypočítali dva fázové diagramy této slitiny za využití *ab initio*-aided CALPHAD metody. V jednom případě při výpočtech uvažují zatížení elektrickým proudem a tyto diagramy srovnávají. Na **Obr. 10** je uveden pouze vypočítaný fázový diagram slitiny Sn/Pb s experimentálními body z jiných prací. Srovnání fázových diagramů s a bez elektrického zatížení není pro tuto práci důležité.



Obr. 10: Fázový diagram Sn/Pb vypočítaný metodou *ab initio*-aided CALPHAD[51]

Nanočástice cínu by se díky depresi bodu tání mohly stát alternativou k Sn/Pb pájce. Za další alternativy lze považovat nanočástice jiných slitin cínu.

Jednou z možností by mohla být slitina cínu a stříbra o molárním poměru 96,5:3,5% Sn:Ag. V tomto složení slitina taje při 226,2 °C, kde dosahuje eutektického bodu tání, což je o více než 30 °C vyšší teplota než je tomu u Sn/Pb pájky. Pro snížení teploty tání je tedy nutné připravit tuto slitinu v nanoformě. Problematice přípravy a charakterizace se věnuje mnoho prací. Způsob přípravy je obdobný jako u přípravy nanočástic cínu, navíc je použit pouze $AgNO_3$ jako prekurzor stříbra. Někteří autoři si všímají vlivu množství tenzidu na výslednou velikost částic, stejně jako tomu bylo u nanočástic cínu. Z výsledků vyplývá, že distribuce velikostí částic je velice široká, ale s rostoucím množstvím tenzidu se zužuje a současně klesá jejich průměrná velikost, což má za následek růst deprese bodu tání, která v nejlepším případě dosahovala hodnoty 7 °C.[52]

V jiných pracích autoři sledují vliv teploty, při níž dochází k redukci, na velikost vzniklých částic a tedy i depresi bodu tání této slitiny. Nejmenších částic a tím i největší deprese bodu tání dosáhli při teplotě –20 °C, kdy částice dosahovaly průměrné velikosti 10 nm a deprese bodu tání byla 28,3 °C. Bohužel pouze vliv teploty z této práce nelze úplně vyčíst, protože současně s teplotou se měnilo i množství tenzidu, kdy s klesající teplotou se zvyšovalo množství 1,10-fenantrolínu.[53]

Další z možných binárních slitin použitelných namísto Sn/Pb pájky by mohla být slitina cínu a mědi v molárním poměru 99,3:0,7 %. Bod tání této kompaktní slitiny byl naměřen 228,3 °C. Nanoslitina byla získána mechanickým mletím kompaktní slitiny za konstantní rychlosti. S delší mlecí dobou se zmenšovala průměrná velikost získaných částic. Prášek byl každých 10 hodin analyzován pomocí práškové rentgenové difraktometrie (PXRD). Ze získaných difraktogramů byla

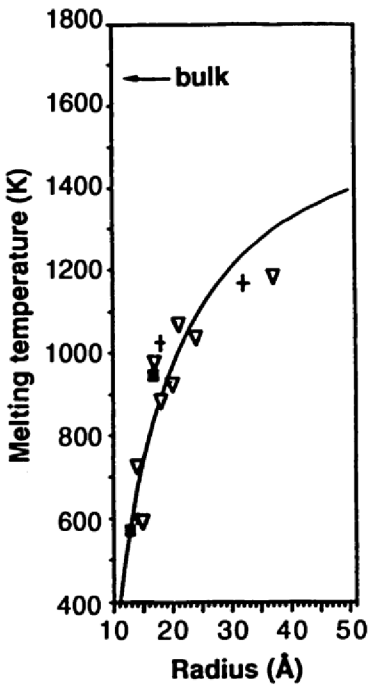
vypočítávána průměrná velikost částic. Teplota tání byla stanovována metodou DSC. Po 50 hodinách mletí byl získán prášek s průměrnou velikostí částic 96 nm a teplotou tání 223,3 °C. Deprese bodu tání byla tedy 5,0 °C. Obdobným postupem byla připravena i slitina Sn/Ag. Po 50 hodinovém mletí dosahovaly částice průměrné velikosti 92 nm a teploty tání 218,8 °C. Hodnotu teploty tání kompaktní slitiny stanovili na 223,5 °C, deprese bodu tání tedy odpovídá hodnotě 4,7 °C.[54]

Další možnosti pro zlepšení jsou v ternárních slitinách o podobném složení jako má Sn/Ag pájka. Navíc mohou být přidány různé kovy, jako například měď. Slitina o složení 96,5%Sn3,0%Ag0,5%Cu může poskytovat potřebné vlastnosti. Tato slitina se připravuje obdobným postupem jako předešlé. Reakční teplotou lze ovlivnit průměrnou velikost částic, které byly následně charakterizovány DSC metodou. Závislost teploty tání a deprese bodu tání na průměrné velikosti částic znázorňuje **Tabulka 4**.[55]

Tabulka 4: Velikost částic slitiny Sn3,0%Ag0,5%Cu a jejich teplota tání

Průměr částic [d] = nm	**Teplota tání [T_t] = °C**	**Deprese bodu tání [$T_t(d)$] = °C**
Mikronové částice	217	-
~28	210,4	6,6
~20	207,3	9,3
~18	206,1	10,9
~10–13	199	18

Depresi bodu tání lze naměřit nejen u kovů a jejich slitin, ale stejný efekt závislosti teploty tání na velikosti můžeme pozorovat i u chemických sloučenin. Zvláštní pozornost je věnována nanočásticím s potencionálním využitím jako polovodičové součástky typu ZnS, CdSe a CdS. Například u CdS byla experimentálně prokázána závislost, kterou znázorňuje **Obr. 11**.[56]



Obr. 11: Závislost bodu tání CdS na velikosti částic[56]

2.2 Obecné typy příprav nanočástic

Nanočástice lze obecně připravit různými metodami. Kvůli systematizaci a zpřehlednění bylo navrženo několik typů rozdělení podle různých kritérií. Zřejmě nejčastější a nejobecnější je rozdělení do dvou skupin – fyzikální top down a chemické bottom up. Jedná se o rozdělení podle druhu výchozích látek.[57]

Metoda **Top down** je založena na přípravě nanočástic z kompaktního materiálu. Jedná se především o různé druhy mletí výchozí látky. Výsledkem je prášek, který obsahuje mikro částice, které jsou tvořené nanozrny o rozměrech okolo 10 nm. Získaná krystalická látka může být považována za polykrystalicky uspořádaný materiál s vysokou hojností hranic jednotlivých zrn.

Existuje několik druhů uspořádání mlecích soustav. Základem je nádoba, do níž je umístěn prekurzor a velice tvrdé mlecí koule. Systém je uzavřen a podle způsobu uspořádání uveden do permanentního pohybu. Koule v nádobě narážejí na prekurzor, který je tak postupně drcen na menší rozměry. Délka reakce bývá několik hodin. Vše probíhá v inertní atmosféře, obvykle za laboratorní teploty. Je možné přidávat i vhodnou látku jako promotor reakce. Obvykle po skončení reakce je třeba vzniklé částice stabilizovat.[58]

Pokud je do reakční nádoby umístěno současně dva nebo více kovů, mohou být připraveny nanoslitiny. Reakce probíhá v pevné fázi. Tato metoda byla původně vyvinuta pro přípravu slitin nebo kompozitních materiálů, které by bylo klasickou cestou problematické připravit.[59] Pozdější práce ukázaly, že tímto způsobem lze připravit materiály s nano strukturou. První práce, která tento efekt studuje je[60], kde si autoři všímají změny velikostí kovových zrn. Příprava probíhala

takzvaným vysoko-energetickým mletím. Další práce[61] v abstraktu uvádí přípravu slitiny Ag-Fe pomocí nízko-energetického mletí. Výsledkem byla slitina s nanokrystalickou strukturou. Další práce[62],[63] se zabývají vlivem teploty a mlecí doby na výslednou strukturu nanokompozitů WC-10hmot%Co. Velikost zrn byla vyhodnocována pomocí práškové rentgenové difraktometrie a bylo zjištěno, že velikost domén v čase mírně roste. Domény rostou také při mletí za nižších teplot. Součástí vyhodnocení jsou také snímky pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem, na nichž lze vidět účinek plastické deformace na původní částice. Po reakci byla sledována úroveň kontaminace železem v získané slitině, která výrazně rostla s dobou mletí.

Velikou nevýhodou tohoto způsobu přípravy nanočástic je jejich neuniformnost, a také častá kontaminace nečistotami z atmosféry nebo uvolněním částic z mlecích koulí, ze stěn mlecí nádoby či samotným promotorem reakce.[58]

Mezi **Bottom up** metody přípravy nanočástic se řadí především redukce výchozích chemických sloučenin. K redukci se využívá chemická či elektrochemická reakce v roztoku. V tomto případě jsou nanočástice formovány interakcemi atomů, které se spojují do větších shluků. Velikost shluků ovlivňuje koncentrace, rozpouštědlo, a také přítomnost stabilizační látky. Krátká nukleační doba vede k monodisperzním nanočásticím.

Do této skupiny se řadí i termolytické, fotolytické, radiolytické a sonolytické způsoby přípravy nanočástic. Nelze také opomenout rozklady metastabilních molekulárních prekurzorů či kondenzaci z plynné fáze.[57]

Konkrétnější příklady bottom up příprav budou uvedeny v této práci níže.

2.3 Stabilizace nanočástic

Koloidní roztoky jsou většinou termodynamicky nestálé z důvodu přítomnosti fázového rozhraní mezi rozpouštědlem a dispergovanými částicemi a je nutné zabývat se jejich stabilitou.[132]

Nanočástice ve formě koloidního roztoku jsou ovlivňovány Brownovým pohybem, jehož prostřednictvím dochází k vzájemným kolizím. Jak již bylo výše zmíněno, nanočástice vykazují velikou povrchovou energii, kterou se snaží snižovat zmenšením povrchu. Mají tedy silné tendence tvořit shluky. Shlukování probíhá dvěma mechanismy. Vznik větších útvarů spojením několika menších částic prostřednictvím silných vazeb, nazýváme agregace. Obdobné spojování částic do větších útvarů, ale prostřednictvím slabších sil, například van der Waalsovými silami nazýváme aglomerace.

Agregace může mít výrazný negativní vliv na specifické vlastnosti nanočástic. Tímto způsobem může totiž vznikat těžko definovatelný systém, který se výrazně liší od volných nanočástic. Při jejich přípravě je proto kladen veliký důraz na celkovou stabilizaci výsledného koloidního roztoku a zabránění jejich agregaci. Spojování nanočástic se brání přidáním povrchově aktivní látky, která snižuje povrchovou energii nanočástice a brání tak v agregaci. Povrchově aktivní látka se jinak nazývá tenzid. Agregaci se předchází užitím vhodného tenzidu. Tyto látky působí obecně dvěma způsoby – stericky a elektrostaticky.[64]

2.3.1 Sterická stabilizace nanočástic

Sterická ochrana připravených nanočástic spočívá v uchycení nějaké inertní vrstvy na povrchu, která jim zabrání v kontaktu a následné agregaci. Tato inertní látka se zpravidla přidává do systému již při přípravě. Jako tento typ tenzidu dobře slouží objemné organické molekuly jako například polyvinylalkohol (PVA), polyvinylpyrrolidon (PVP) nebo třeba 1,10-fenantrolín.

Polyvinylalkohol byl například použit při přípravě nanočástic selenidu kademnatého. Výsledné částice podle TEM analýzy dosahovaly rozměrů 4,3 ± 1,2 nm. Tuto charakteristiku potvrzují také výpočty velikostí částic z difraktogramů. Autoři srovnávali i přípravu za stejných podmínek, ovšem bez použití polyvinylalkoholu a výsledné částice byly podle TEM veliké asi 100 nm a podle práškových rentgenových difrakcí 12 nm. Tato relativně velká neshoda je zřejmě způsobena tím, že nanočástice tvoří více zrn. Z výsledků jasně vyplývá, že použití polyvinylalkoholu jako tenzidu má výrazný vliv na výslednou velikost a stabilitu částic.[65]

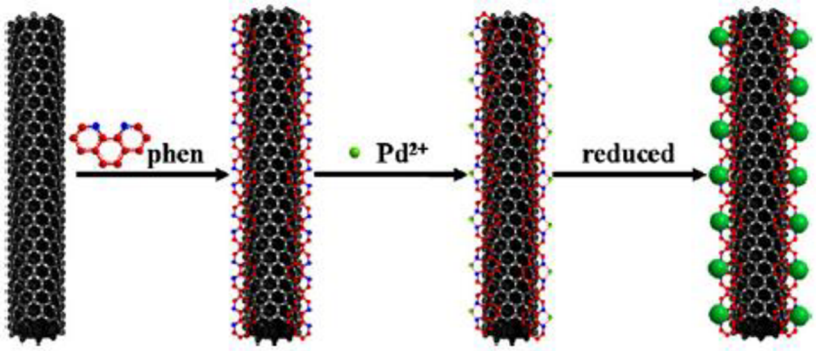
PVA lze také využít při přípravě nanočástic elementárních kovů. Práce[66] sleduje vliv množství PVA na výslednou velikost nanočástic mědi připravených pomocí vysoko-energetického elektronového paprsku. PVA zde využili ze dvou důvodů. Zaprvé má v roztoku tvořit micely a současně působit jako redukční činidlo a adsorbovat se na povrch vznikajících nanočástic a tím jim zabraňovat v agregaci. Funkci PVA autoři potvrdili stejným postupem přípravy nanočástic mědi, ale bez použití PVA. Výsledkem byly silně agregované nanočástice. Při přidání PVA zjistili, že při zvyšování jeho koncentrace, se průměrná velikost částic rapidně snižuje a mizí bimodální rozdělení velikostí částic.

PVP byl využit při fotochemické přípravě nanočástic stříbra k ochraně vznikajících částic proti jejich agregaci. Vodný roztok $AgNO_3$ a PVP byl osvětlován čtyřmi rtuťovými zářivkami s vlnovou délkou 254 nm a výkonem 40 W. Vzniklé nanočástice autoři charakterizovali pomocí UV-VIS a TEM analýzy. Autoři pozorovali vliv koncentrace PVP na velikost nanočástic a také polohu jejich absorpčního maxima. Množství PVP se pohybovalo od 0,25–1 % hmotnosti a jejich průměrná velikost od 22,4 do 15,8 nm. S rostoucím množstvím PVP se průměrná velikost zmenšovala. Charakteristiku doplnili absorpčními spektry, kde je vidět s rostoucí velikostí částic, tedy se zmenšujícím se množstvím PVP, jasný posun k delším vlnovým délkám, což odpovídá Mieho teorii o povrchové plasmonové resonanci.[67]

Při přípravě nanoslitiny Sn-3,5Ag-0,5Zn byl jako tenzid použit polyvinylpyrrolidon. Tuto slitinu autoři připravovali ve vodném prostředí za různých teplot a odlišných reakčních dob. Podle TEM analýzy, PVP zabránil v růstu nanočástic do velkých rozměrů, výsledné částice dosahovaly průměrných velikostí 80–100 nm, ale nezabránil agregaci. TEM snímky zobrazují nanočástice silně agregované do houbě podobného obrazce, ale lze rozlišit jednotlivé primární částice. Příprava je detailněji popsaná níže v podkapitole o přípravě nanočástic kovů redukcí $NaBH_4$.[68]

Práce, které využívají 1,10-fenantrolín jsou zmíněny již výše. Své využití našel především při přípravě nanočástic slitin cínu.[53],[55] 1,10 fenantrolín má tu výhodu, že ve své molekule obsahuje dva atomy dusíku. Například práce[69] tohoto využívá pro funkcionalizaci multi-

vrstevnatých uhlíkových nanotrubic (MWCNTs) a následnému uchycení palladnatých kationtů, které jsou poté redukovány, a takto vznikají vysoce dispergované nanočástice palladia, které nacházejí uplatnění jako velmi účinné katalyzátory. Celý postup reakce a stabilizace nanočástic zobrazuje **Obr. 12**.



Obr. 12: Schéma stabilizace nanočástic palladia 1,10-fenantrolínem na MWCNTs[69]

V této práci lze hezky vidět stabilizaci nanočástic dvěma způsoby. Stabilizaci sterickým působením povrchově aktivní látky, v tomto případě 1,10-fenantrolínu a současně také stabilizaci vzdáleností, protože logicky když jsou částice od sebe dostatečně vzdálené, nemohou agregovat. Podle TEM snímků mají nanočástice palladia průměrnou velikost 2,3 nm.

Sterickou stabilizaci připravených nanočástic lze také zprostředkovat pomocí anorganických polymerů. Typické je využití SiO_2 a TiO_2. Při přípravě nanokompozitů Ag/SiO_2 se využívá reakce

$$AgNO_3 \xrightarrow{\geq 573K} Ag + NO_2 \uparrow + \frac{1}{2} O_2 \uparrow \qquad (1)$$

v prostředí, které umožní zachycení a následnou stabilizaci vzniklých stříbrných částic SiO_2 matricí.

Pro přípravu nanokompozitů se obvykle využívá dvou způsobů přípravy. První způsob je difuse vodného roztoku $AgNO_3$ do předpřipraveného mesoporezního materiálu tvořeného polymerním SiO_2. Ten se získává sol-gelovou reakcí roztoku tetraethylesteru kyseliny orthokřemičité (TEOS) v ethanolu a vodě v molárním poměru TEOS/ethanol/voda 1/4/20. Voda obsahuje malé množství kyseliny dusičné, která funguje jako katalyzátor této reakce. Sol-gelová reakce je zahájena při teplotě 323 K. Gelace probíhá 48 h, po nichž je teplota zvýšena na 353 K. Během 7 dnů je postupně odstraňována přebytečná voda a teplota se zvyšuje až na 393 K. Výsledný porézní SiO_2 je získán po 1 hod vypálení na teplotu 1073 K. Pomocí metody Brunauer-Emmett-Teller (BET) je určen specifický povrch a průměrná velikost pórů. Specifický povrch byl stanoven na hodnostu 654 $m^2 g^{-1}$ a průměrná velikost pórů 2–10 nm. Takto připravený prášek byl poté umístěn do roztoku $AgNO_3$ po dobu 20 dnů k zaručení dostatečně dlouhé doby pro difusi. Po 20 dnech byla tato směs vysušena při teplotě až 423 K, a poté na vzduchu zahřívána při teplotě 773 K po dobu 1 hod. $AgNO_3$ se při této teplotě rozložil a vznikly stříbrné nanočástice. Připravený nanokompozit byl charakterizovaný metodou PXRD, která potvrdila přítomnost elementárního

stříbra. Analýza TEM prokázala nanoformu stříbra. Velikost jednotlivých nanočástic se měnila v závislosti na koncentraci roztoku $AgNO_3$, ale v žádném případě průměrná velikost nepřekročila 5 nm. Vzorky byly charakterizovány i optickými metodami. Absorpční maximum při 403 nm, jež odpovídá plasmonové resonanci nanočástic stříbra se objevilo ve vzorku obsahujícího 1,1 % hmotnosti Ag, vypáleného při teplotě 1073 K.[70]

Druhou možností je připravit roztok TEOS v ethanolu a k němu přidat roztok dusičnanu stříbrného ve vodě s upraveným pH na hodnotu 2 například kyselinou dusičnou, která slouží jako katalyzátor sol-gelové reakce. Nanokompozit se tak připravuje v jednom kroku. Výchozí látky TEOS/ethanol/voda/$AgNO_3$ byly v molárním poměru 1/2/5/x. Množství $AgNO_3$ se pohybovalo v rozmezí 0,02–0,06%. Získaný koloidní roztok byl umístěn do Petriho misky a po 15 dní udržován v peci při 45 °C. Po uplynulé době byl gel udržován čtyři hodiny při teplotě 500 °C. Prášková rentgenová difraktometrie potvrdila vznik elementárního stříbra. Difrakce nebyly příliš výrazné díky malé koncentraci stříbra ve vzorku. Analýza TEM prokázala vznik dobře dispergovaných sférických nanočástic s distribucí velikostí závislou na počáteční koncentraci $AgNO_3$, kdy při nejnižší koncentraci vznikaly nanočástice s nejužší distribucí s průměrnou velikostí 5,5 ± 1,3 nm a při nejvyšší koncentraci $AgNO_3$ byla distribuce a velikost největší. Objevila se i výraznější agregace částic, což se následně projevilo v absorpčních spektrech.[71] V jiné práci byla místo kyseliny dusičné použita kyselina chlorovodíková a byl zkoumán vliv teploty na strukturu celého systému, který byl charakterizován PXRD. Množství $AgNO_3$ bylo 0,4 % hmotnosti. Difrakce elementárního stříbra se objevuje až při zahřátí na 400 °C po dobu 2 hodin. Při zahřívání na 500 °C po dobu 2 hodin se ve spektru objeví i difrakce kristobalitu. Z absorpčního spektra výsledného nanokompozitu byla odvozena velikost nanočástic stříbra s průměrnou hodnotou 70 nm.[72]

Zajímavé je srovnání jednotlivých nanokompozitů tvořených nanočásticemi zlata a stříbra v matrici SiO_2, TiO_2 a ZrO_2. Tyto kompozity byly deponovány ve formě tenkých vrstev na sklo a následně charakterizovány různými analytickými metodami. Polymerní oxidy byly připraveny sol-gelovou reakcí roztoků jednotlivých alkoxidů. V případě SiO_2 to byl tetraethylester kyseliny křemičité (TEOS), pro TiO_2 byl zvolen tetraisopropoxid titaničitý (TTIP) a pro ZrO_2 tetrapropoxid zirkoničitý (ZTP). Jednotlivé alkoxidy byly rozpuštěny ve směsi ethanol+voda. Pro přípravu SiO_2 muselo být přidáno katalytické množství 1 mol dm^{-3} roztoku HNO_3 pro rychlejší hydrolýzu TEOS. Hydrolýza TTIP a ZTP je velice rychlá a vede k vysrážení oxidů. K zabránění tomuto jevu je přidáván acetylaceton jako komplexační činidlo. Pro uspořádanější tvorbu mesopórů je po 4 až 16 hodinách (předhydrolýza) přidán Pluronic P123 (= neiontový triblokový kopolymer propylenoxidu a ethylenoxidu EO20PO70EO20). Pro přípravu nanokompozitů Ag/SiO_2/TiO_2/ZrO_2 je k solu přidán roztok $AgNO_3$ v koncentracích od 1 mol% až 30 mol%. Celý systém je poté deponován na skleněný, křemíkový nebo Al_2O_3 substrát technikou dip-coating. Po ukončení gelace je nanokompozit vysušen při laboratorní teplotě po dvě hodiny a poté vypálen v peci na teplotu 773, 823 a 873 K po dobu tří hodin. Výsledek PXRD takto připraveného nanokompozitu prokázal přítomnost elementárního stříbra. Zajímavé je srovnání SEM snímků nanokompozitů Ag/SiO_2 a Ag/TiO_2, kde lze pozorovat, že průměrná velikost elementárního stříbra v SiO_2 matrici je 5–9 nm a v TiO_2 matrici 3–5 nm. Tato analýza také prokázala, že nanočástice stříbra jsou relativně uniformní

a vyskytují se převážně na vnějším povrchu oxidů. U jednotlivých matricí byla také pozorována změna absorpčních spekter, kdy při nárůstu výchozí koncentrace $AgNO_3$ vzrostla i absorbance vzorku. Všechna absorpční maxima byla okolo 400 nm, což dobře odpovídá povrchové plasmonové resonanci nanočástic stříbra. Ze srovnání absorpčních maxim jednotlivých matric obsahujících 5 a 10 mol% Ag vyplývá, že největší absorbanci má nanokompozit Ag/TiO_2.[73]

Z předešlého postupu vycházejí další práce, kde připravují nanokompozity i jiných kovů a vzájemně je srovnávají. Zaměřují se především na získání nanokompozitů nanočástic zlata enkapsulovaných mimo obvyklých matric (SiO_2, TiO_2 a ZrO_2) také do směsné matrice TiO_2/ZnO, která byla připravená obdobnou sol-gelovou reakcí. Jako prekurzor zlata slouží kyselina tetrachlorozlatitá. Tento nanokompozit lze získat dvěma možnými postupy, zmíněnými již výše. Prvním je termální dekompozice prekurzorů kovů za vzniku elementárního kovu, kdy je celý systém zahříván minimálně na teplotu 500 °C. Průběh redukce stříbra znázorňuje rovnice (1) a zlata schéma (2).

$$HAuCl_4 \xrightarrow{120\,^\circ C} AuCl_3 \xrightarrow{185\text{–}200\,^\circ C} AuCl \xrightarrow{290\,^\circ C} Au \qquad (2)$$

Autoři i zde zkoumají změnu absorbance v závislosti na koncentraci kovů v matrici. Pozorují také vliv teploty na absorpční spektrum, kdy v případě stříbra je při vypálení nanokompozitu na teplotu 500 °C jasné absorpční maximum okolo 400 nm. Při vypálení na vyšší teploty se absorpční maximum mění také v závislosti na koncentraci stříbra. Při nízké koncentraci (0,3–5 mol%) absorpční maximum již při vypálení na teplotu 550 °C zaniká. Při koncentraci 5 mol% Ag se při vypálení na teplotu 550 °C posouvá z 400 nm na 470–520 nm. Při vyšších teplotách se absorpční maximum příliš nepohybuje, ale s teplotou klesá jeho intenzita. Tento jev autoři přisuzují klesajícímu množství nanočástic stříbra ve vnější vrstvě nanokompozitu a tvorbou větších částic uvnitř kompozitu.

Nanokompozit obsahující nanozlato lze připravit s obsahem zlata 1–7 mol%. Z absorpčních spekter vyplývá, že absorpční maximum je okolo 540 nm a jeho nejvyšší intenzita byla pozorována při vypálení na teplotu 450 °C. V absorpčních spektrech se objevuje ještě další lokální maximum okolo 1000 nm, charakteristické pro trojúhelníkové nanočástice, jejichž přítomnost potvrzuje SEM analýza, ze které také plyne, že velikost nanočástic zlata je v rozmezí 90–110 a 230 nm. Trojúhelníkovité částice dosahují průměrné velikosti 400–500 nm.

Dalším způsobem redukce kovů v nanokompozitech je fotoredukce. Tímto způsobem byly připraveny pouze nanokompozity Ag/TiO_2 díky fotokatalytickému působení TiO_2. Příprava těchto nanokompozitů probíhá odlišně. Připravený TiO_2 je ponořen do roztoku $AgNO_3$ či $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, a poté je vystaven UV záření. Takto připravený nanokompozit má odlišné optické vlastnosti než předešlý. Absorpční maxima v absorpčních spektrech jsou širší a méně výrazná. Z absorpčních spekter vyplývá, že při použití $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ jsou stříbrné nanočástice více uniformní.

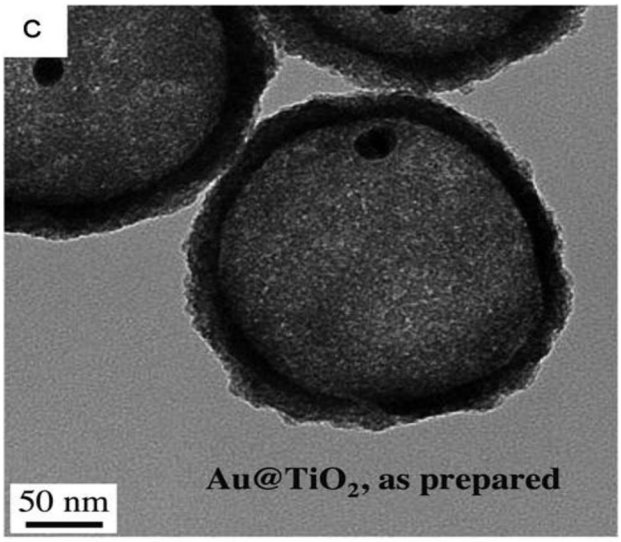
Zajímavé je také srovnání absorpčních spekter stejně připravených nanokompozitů Ag/TiO_2 a Ag/TiO_2/1 % ZnO a jejich vývoj při zahřívání na různé teploty. Absorpční maxima jsou u nanokompozitu Ag/TiO_2 velice široká a s rostoucí teplotou klesá jejich intenzita.

U nanokompozitu Ag/TiO_2/1 % ZnO jsou absorpční maxima výrazně užší a největší intenzity dosahují po vypálení na 550 °C. Z těchto výsledků lze jasně usuzovat, že druh stabilizace a příprava nanočástic má výrazný vliv na jejich následné využití, při kterém je ochrana před agregací velmi důležitým aspektem.

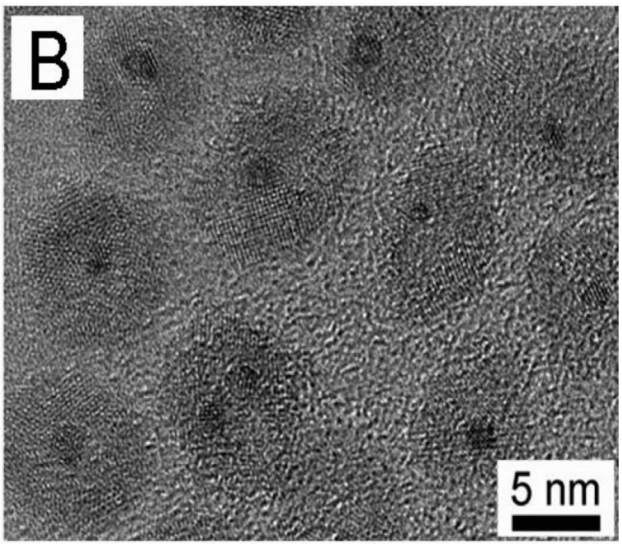
Takto připravené Ag nanočástice v TiO_2 a TiO_2/1 % ZnO dosahovaly průměrné velikost 4–20 nm a 50–100 nm.[74]

Velmi zajímavou a netradiční stabilizací nanočástic je způsob zvaný yolk-shell. Yolk anglicky znamená žloutek a tímto způsobem stabilizované nanočástice jsou takto nazývány, protože na TEM snímcích připomínají volské oko. Nanočástice jsou obklopeny velikou obálkou a v řadě případů existuje mezi nimi a obálkou volný prostor. Důvodů k volbě takové stabilizace nanočástic je celá řada. Často se využívá zcela odlišné povahy jádra nanočástice a jeho obalu. Například v medicíně tento typ stabilizace může mít široké využití při cíleném působení hydrofobních léčiv. Nanočástice tohoto léčiva jsou smíchány s několika částicemi nano-Fe_2O_3 a polymerem citlivým na teplo. Tato směs je poté obalena tenkou vrstvou SiO_2 a vpravena do těla, kde se na požadovaném místě prostřednictvím externího magnetického pole zvýší teplota a tím dojde k destrukci SiO_2 obálky a uvolnění léčiva. Stejným způsobem může být tento typ nanočástic využitý jako kontrastní činidlo při vyšetření magnetickou rezonancí.[75] Další využití nachází při katalýze.

Tímto způsobem jsou stabilizovány i nanočástice kovů a jejich slitin. Nanočástice zlata byly připraveny klasickou metodou redukcí vroucího roztoku $H[AuCl_4]$ přidáním roztoku citronanu sodného. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl přidán roztok PVP a posečkáno na jeho adsorpci na povrch nanočástic zlata. Roztok takto stabilizovaných nanočástic zlata byl poté smíchán se směsí vody, ethanolu, TEOS a roztoku NH_3. Po čtyřech hodinách byl získán roztok nanočástic zlata obalených vrstvou SiO_2, který se relativně dobře dispergoval v ethanolu. Tento roztok byl následně smíchán se směsí vody, ethanolu a hydroxypropyl celulosy a poté byl přidán ethanolový roztok tetrabutoxidu titaničitého. Reakční směs byla udržována 90 minut při teplotě 358 K. Po centrifugaci a promytí ethanolem byly tyto nanočástice ($Au@SiO_2@TiO_2$, kde @ odděluje jádro od obálky výsledného nanokompozitu) dispergovány ve vodě. Pro vytvoření yolk-shell nanočástic musela být SiO_2 vrstva odstraněna použitím roztoku NaOH. Tento nanokompozit obsahoval nanočástice zlata s průměrnou velikosti 10 nm a celková průměrná velikost (tedy i s TiO_2 obálkou) dosahovala hodnoty zhruba 200 nm s tloušťkou vrstvy TiO_2 asi 20 nm.[76] Takto připravený nanokompozit znázorňuje **Obr. 13**.



Obr. 13: Yolk-shell nanočástice $Au@TiO_2$ s průměrnou velikosti asi 200 nm[76]



Obr. 14: Yolk-shell nanočástice $FePt@Fe_2O_3$ s průměrnou velikosti asi 8 nm[77]

Tento typ stabilizace může také sloužit k funkcionalizaci nanočástic, což jen rozšiřuje výčet jejich možných aplikací. Slitina FePt vykazuje silné cytotoxické účinky, což nachází potenciální využití v medicíně v boji proti rakovině. Je ale nutné, aby FePt působilo jen na určitém místě, což umožní jejich yolk-shell úprava. Nanočástice FePt s průměrnou velikosti 3–5 nm jsou umístěny do refluxujícího roztoku $Fe(CO)_5$ ve směsi oktadecenu a oleylaminu. Za těchto podmínek dojde k redukci železa na povrchu slitiny a vzniknou core-shell nanočástice FePt@Fe. Tyto core-shell částice jsou při teplotě 180 °C vystaveny okolní atmosféře. Fe na povrchu částic je zoxidováno na Fe_2O_3 a tím vzniknou yolk-shell částice s magnetickými vlastnostmi. Tyto yolk-shell nanočástice dosahovaly průměrné velikosti asi 8 nm.[77] Výsledný systém zobrazuje **Obr. 14**.

Často jako stabilizační prvek nanočástic slouží již jejich redukční činidlo. Toho se využívá při řadě reakcí a této stabilizaci se budu věnovat v sekci příprava nanočástic kovů a slitin kovů.

2.3.2 Elektrostatická stabilizace nanočástic

Při elektrostatické stabilizaci nanočástic se využívá odpuzující síly dvou stejných nábojů. Při přípravě nanočástic to znamená, že tenzid musí obsahovat dvě funkční místa. Jedním se váže na nanočástici a na druhé funkční skupině se vytváří náboj. Tento koloidní roztok je stabilní, pokud je elektrostatické odpuzování větší než snížení potenciální energie jednotlivých částic. Tyto koloidní roztoky jsou výrazně náchylné na změnu iontové síly, čehož lze využít například při kolorimetrickém stanovení Hg^{2+}.[78] Nanočástice stříbra jsou zde stabilizovány adeninem substituovaným různě dlouhými fosforečnanovými řetězci. Množstvím fosforečnanových skupin je ovlivňována elektrostatická stabilizace nanočástic, protože celé měření probíhá ve vodném prostředí, kde jsou fosforečnanové skupiny disociovány a vytváří se na nich záporný náboj. Díky plasmonové rezonanci na nanočásticích stříbra lze vliv Hg^{2+} na ně dobře pozorovat. Při určitém množství Hg^{2+} je elektrostatická stabilizace nanočástic stříbra narušena a dojde k jejich agregaci, čímž ve spektru zanikne absorpční maximum specifické pro stabilizované a dispergované

nanočástice stříbra. Tato metoda stanovení je velice citlivá, mezní koncentrace je uváděna 0,5 nmol dm^{-3} a také selektivní na Hg^{2+}.

Vhodnou modifikací nanočástic kovů lze docílit stanovení různých iontů. Stříbrné nanočástice stabilizované p-sulfonatocalix[n]arenem s n = 4, 8 mohou být obdobným postupem využity ke stanovení pesticidů. Z testovaných, ve vodě rozpustných pesticidů, se nanočástice stabilizované p-sulfonatocalix[4]arenem ukázaly být nejvíce selektivní k pesticidu s názvem optunal. Oproti tomu nanočástice stabilizované p-sulfonatocalix[8]arenem selektivitu nevykazují. Selektivita se projeví agregací nanočástic, což ovlivní absorpční spektra.[79]

Elektrostaticky lze stabilizovat i nanočástice zlata. I tyto nanočástice mohou sloužit k detekci různých iontů. Při modifikaci povrchu nanočástic zlata (11-merkaptoundecyl)trimethylamonným iontem a jejich dispergováním v kyselém prostředí byl získán stabilní koloidní roztok díky kladnému náboji na koncovém atomu dusíku. Při přidání Hg^{2+} iontů došlo k agregaci částic díky výraznější afinitě atomů síry k rtuti než ke zlatu. Tato metoda stanovení Hg^{2+} iontů je atraktivní zvláště díky své nízké detekční mezi, která je podle autorů pozorovatelná pouhým okem již při koncentraci 30 nmol dm^{-3}, což je shodou okolností mezní hodnota pro pitnou vodu stanovená světovou zdravotnickou organizací.

Při modifikaci jinými látkami lze výrazně změnit selektivitu těchto analytických sond na kationty různých kovů. Ke stabilizaci byly použity například glutathion, cystein, dithiotreitol, calsequestrin a DNA.[80]

2.3.3 Ostwaldovo zrání

Svůj vliv na snížení povrchové energie může mít i „Ostwaldovo zrání“. Tento jev způsobuje nárůst počtu větších částic na úkor menších částic, díky závislosti rozpustnosti částic na jejich velikosti, kdy rozpustnost malých částic je výrazně vyšší než částic větších.[81] Tento děj je však pomalý. Jeho studiu se věnuje například práce,[82] která sledovala nanočástice Pt a Ag na uhlíkových elektrodách. Během 7 dnů vzrostla velikost nanočástic Pt z 2,1 na 11,3 nm a nanočástic Ag z 3,9 na 8,7 nm. Autoři tento efekt přisuzují právě Ostwaldovu zrání.

2.4 Syntéza nanočástic kovů

Pro přípravu nanočástic kovů lze využít různých postupů. V této podkapitole se budu věnovat vybraným bottom up přípravám, zaměřím se především na využití různých redukčních činidel, polyolní přípravu, a také na solvotermální přípravu.

2.4.1 Redukce pomocí $NaBH_4$

$NaBH_4$ se při přípravě nanočástic využívá jako velice silné, málo nebezpečné a dostupné redukční činidlo. K redukci lze využít jeho roztoku ve vodě, alkoholech, etherech a dimethylsulfoxidu. Tyto roztoky je však třeba udržovat za mírných podmínek. Při pH ≥ 10 je velice stabilní. Jeho standardní redukční potenciál za reálných podmínek je –1,24 V. Při redukci se využívá reakce (3).[83]

$$[BH_4]^- + 8\,OH^- \longrightarrow H_2BO_3^- + 5\,H_2O + 8\,e^- \qquad (3)$$

V již zmíněné práci autoři využili $NaBH_4$ k přípravě nanočástic cínu. Pro typickou přípravu použili jako prekurzor 0,33 g 2-ethylhexanoátu cínatého, který rozpustili v 60 cm^3 bezvodého methanolu. Jako tenzid použili již zmíněný 1,10-fenantrolín, jehož množstvím korigovali velikost výsledných nanočástic. Tento roztok intenzivně míchali 2 hodiny a poté za laboratorní teploty přidali 0,2 g $NaBH_4$. Po uplynutí 2 hodin celý roztok centrifugovali, sedlinu promyli ethanolem a za vakua při 60 °C vysušili. Získali prášek, který poté charakterizovali. Ze SEM snímků zjistili, že bez použití tenzidu výsledné nanočástice mají průměrnou velikost 81,1 ± 12,0 nm, při použití 0,1 g 39,2 ± 11,4 nm, při 0,2 g 36,0 ± 7,0 nm a při 0,4 g 33,9 ± 7,0 nm. Z těchto dat jasně vyplývá, že průměrná velikost částic s rostoucím množstvím 1,10-fenantrolínu klesá a je také do jisté míry ovlivněna šířka jejich distribuce.[50]

Redukcí $NaBH_4$ lze také získat nanočástice cínu a olova stabilizované PVP. Postup přípravy byl mírně odlišný od předešlého. Ve 2 cm^3 ultra čisté vody bylo rozpuštěno 50 mg $SnCl_2$ a 295 mg PVP. Tento roztok byl poté za laboratorní teploty rychle vstříknut do 8 cm^3 roztoku 10 mg $NaBH_4$. Celá reakční směs byla pod inertní atmosférou argonu. Reakce probíhala 10 minut. Po této době bylo k reakční směsi přidáno 20 cm^3 ethanolu a proběhlo odstředění. Získaná sraženina byla 3krát promyta ethanolem a ochotně se dispergovala ve vodě, v ethanolu či methanolu. Takto byly získány nanočástice s průměrnou velikostí 10 ± 1,4 nm. Zvláštností je, že autoři tvrdí, že tyto nanočástice jsou duté a díry v nich měří 5 ± 0,9 nm.

Obdobným postupem byly připraveny i nanočástice olova. Jako prekurzor byl zde použit $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$ (70 mg), PVP (205 mg) a $NaBH_4$ (10,5 mg). Nanočástice olova dosahovaly průměrné velikosti 51 ± 7 nm a také mají být duté s dírou o velikosti 30 ± 4 nm.

Velikost těchto částic je možné nastavovat délkou reakce. Z TEM snímků pořízených během reakce vyplývá, že okamžitě po vstříknutí roztoku prekurzoru olova vznikají částice s velikostí 43 nm s obálkou tloušťky 1,7 nm. Po jedné minutě mají nanočástice průměrnou velikost 44 nm a jejich obálka 4,5 nm. Po deseti minutách velikost nanočástic vzrostla na 56 nm a tloušťka na 11 nm.[84]

I nanočástice stříbra lze získat redukcí $NaBH_4$. Tato reakce je známá již řadu let. Původní práce uvádí rychlé smíchání 1 cm^3 roztoku $AgNO_3$ o koncentraci 0,001 mol dm^{-3} s, v ledové lázni vychlazenými, 3 cm^3 roztoku $NaBH_4$ o koncentraci 0,002 mol dm^{-3}. Tímto způsobem získali autoři žlutý roztok s absorpčním maximem blízkým 400 nm, což odpovídá nanočásticím stříbra. Analýza TEM potvrdila přítomnost kulových nanočástic s průměrnou velikosti 1–50 nm. Obdobným způsobem byly také připraveny nanočástice zlata z 1 cm^3 roztoku $K[AuCl_4]$ o koncentraci 0,0025 mol dm^{-3} smícháním se 3 cm^3 roztoku $NaBH_4$ o koncentraci 0,001 mol dm^{-3}. Získaný roztok byl růžový s absorpčním maximem 525 nm, což odpovídá nanočásticím zlata s velikostí menší než 30 nm. Získané roztoky nanočástic autoři ovlivňovali přidáním roztoku pyridinu a zkoumali vývoj absorpčních spekter. Pozorovali postupné klesání intenzity původního absorpčního maxima a vznik nového u delších vlnových délek. Pyridin způsobil agregaci částic.[85]

Na tuto práci po 19 letech znovu navázali další autoři, kteří připravili stejným způsobem nanočástice stříbra, ale všímali si i vývoje absorpčních spekter v závislosti na délce reakce. Při délce reakce 10 minut se v absorpčním spektru objevuje další maximum při vlnové délce 435 nm, což svědčí o vzniku agregátů. Absorpční maximum okolo 400 nm je ovšem zachováno. Při delším průběhu reakce již absorbance u vlnové délky 400 nm klesá. Klesá také absorbance u vlnové délky

435 nm. Po 30 minutách reakce není vidět prakticky žádné ostré maximum. Z těchto dat můžeme vyvozovat, že určité množství $NaBH_4$ do jisté míry stabilizuje nanočástice stříbra, ale přílišné množství je opět destabilizuje, což vede k jejich agregaci.[86]

Jak bylo uvedeno již výše, $NaBH_4$ může být použit jako redukční činidlo i při přípravě nanočástic zlata. V devadesátých letech byla vyvinuta Brust-Schiffrinova metoda přípravy nanočástic zlata. Při tomto postupu jsou nanočástice zlata získány dvoufázovou redukcí $[AuCl_4]^-$ pomocí $NaBH_4$. V první fázi reakce $[AuCl_4]^-$, za působení transferových činidel, přechází do organické fáze. K tomuto organickému roztoku je poté přidán tenzid, kterým často bývá organická sloučenina síry, protože se s výhodou využívá silné vazby Au–S, a poté je za konstantního míchání přidán vodný roztok $NaBH_4$.

Příkladem je příprava nanočástic zlata v toluenu o velikosti 1–3 nm. 30 cm^3 roztoku $[AuCl_4]^-$ o koncentraci 30 mmol dm^{-3} přechází do organické fáze působením 80 cm^3 roztoku bromidu tetraoktylamonného v toluenu o koncentraci 50 mmol dm^{-3} jako transferového činidla. K tomuto roztoku je přidáno 170 mg dodekanthiolu a poté je přikapáváno 25 cm^3 roztoku $NaBH_4$ o koncentraci 0,4 mol dm^{-3}. Prakticky okamžitě po přidání redukčního činidla se oranžové zbarvení organického rozpouštědla změnilo na hnědé. Reakce probíhá již bez míchání tři hodiny. Výtěžek reakce autoři uvádějí 93 %. Získané částice obsahují 25 % dodekanthiolu a 75 % zlata.[87]

Velikost takto získaných nanočástic lze ovlivňovat použitím jiného tenzidu. Autoři svůj postup modifikovali a 300 mg $H[AuCl_4]\ 3H_2O$ společně s 230 mg 4-merkaptofenolu rozpustili ve 150 cm^3 methanolu. K tomuto roztoku přidali 3 cm^3 kyseliny octové jako prevenci deprotonace tenzidu. K redukci bylo použito 30 cm^3 roztoku $NaBH_4$ o koncentraci 0,4 mol dm^{-3}. Reakce probíhala 30 min. Získané částice byly po odstranění rozpouštědla a zbylých nečistot dispergovány v propan-2-olu a jejich průměrná velikost činila 2 nm.[88]

Další práce pozoruje vliv změny poměru dodekanthiolu:$[AuCl_4]^-$ na výslednou velikost částic. 0,31 g $H[AuCl_4]\cdot H_2O$ v 25 cm^3 vody bylo smícháno s 1,5 g bromidu tetraoktylamonného v 80 cm^3 toluenu. $[AuCl_4]^-$ přešel do organické fáze, ke kterému bylo přidáváno různé množství dodekanthiolu. Získaný roztok byl poté redukován rychlým přidáním (10 s) 0,38 g $NaBH_4$ v 25 cm^3 vody. Reakce probíhala za laboratorní teploty 30 min. Získaný roztok byl poté analyzován pomocí vysokorozlišovacího transmisního elektronového mikroskopu (HRTEM). Poměry dodekanthiolu:$[AuCl_4]^-$ se pohybovaly v rozmezí 1:2 až 1:12 a velikosti dle HRTEM od 1,2 až po 2,6 nm. Z výsledků jasně vyplývá, že s rostoucím množstvím dodekanthiolu jsou výsledné nanočástice menší. Práce také srovnává vliv reakční teploty a rychlost přidání redukčního roztoku $NaBH_4$ na výslednou velikost částic. Výsledky z těchto srovnání však nejsou zcela zřejmé, protože byly prováděny různými metodami charakterizace.[89]

Trend zmenšující se velikosti nanočástic zlata se zvětšujícím se množstvím tenzidu potvrzují i další práce. Například v práci,[90] redukce probíhala v methanolu za přítomnosti merkaptosukcinové kyseliny, jejíž množství se pohybovalo v rozmezí 0,05–1,25 mmol. Množství $H[AuCl_4]$ zůstávalo konstantní 0,05 mmol. Tyto látky se rozpustili ve 100 cm^3 methanolu a poté bylo přidáno 25 cm^3 roztoku $NaBH_4$ o koncentraci 0,2 mol dm^{-3} stabilní rychlostí 5 cm^3 za minutu. Získané částice byly dobře rozpustné ve vodě a jejich velikost s rostoucím množstvím merkaptosukcinové kyseliny klesala z 3,4 nm na 1,0 nm.

Pro přípravu nanočástic mědi redukcí $NaBH_4$ byl připraven roztok $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve vodě o koncentraci 0,01 mol dm^{-3}, který byl smíchán s roztokem polyethylenglykolu (PEG) o koncentraci 0,02 mol dm^{-3} a poté byl přidán roztok kyseliny askorbové o koncentraci 0,02 mol dm^{-3} a NaOH o koncentraci 0,1 mol dm^{-3} a na závěr byl přidán roztok $NaBH_4$ o koncentraci 0,1 mol dm^{-3}. Celá reakce byla provázena velikou barevnou změnou. Z původně modrého roztoku se po přidání PEG stala bílá suspenze, protože PEG funguje jako komplexační činidlo, po přidání kyseliny askorbové s NaOH získal roztok žlutou barvu a po redukci přidáním $NaBH_4$ roztok změnil svou barvu na hnědou. Autoři postup různě modifikovali, a poté pozorovali jaké tyto změny měli vliv na výslednou velikost částic. Vliv délky reakce pozorovali pouze UV-VIS analýzou, kdy při reakci trvající 15 min byla maximální absorbance vzorku dosažena při 572 nm, po 30 min reakci při 573 nm, 60 min reakci 562 nm a po 90 minutách vzorek výrazně neabsorbuje. Nejvhodnější pH reakční směsi dle UV-VIS leží v rozmezí 8–12, kdy jsou absorpční pásy nejostřejší a mají největší intenzitu. Z dalších pozorování vyplývá, že velice důležitou roli má poměr PEG:Cu^{2+}, kdy pomocí TEM a UV-VIS analýzy byly charakterizovány vzorky s poměry 6:1, 7:1 a 9:1. Průměrné velikosti částic dosahovaly hodnot: 28, 16 a 4 nm. Poloha absorpčních maxim pak byla 572, 564 a 561 nm. Z výsledků jasně vyplývá, že velikost částic lze ovlivnit množstvím PEG, pH a délkou reakce.[91]

2.4.2 Redukce organickými látkami ve vodném prostředí

Typickým příkladem je příprava koloidních roztoků převážně zlata a stříbra redukcí cukry či jinými organickými látkami. Jedním ze základních postupů přípravy nanočástic stříbra je modifikovaná Tollensova metoda, kterou se v analytické chemii dokazuje přítomnost redukujících cukrů, a kterou shrnuje rovnice (4).

$$Ag(NH_3)_2^+(aq) + RCHO(aq) + H_2O \longrightarrow Ag(s) + RCOOH(aq) + 2\,NH_4^+ \qquad (4)$$

Prakticky se jedná o redukci Ag^+ v amoniakálním prostředí. Jako redukční činidlo se využívají různé druhy cukrů či aldehydů. Této metodě je v posledních letech věnována veliká pozornost, protože je velice jednoduchá, levná a lze pomocí ní připravit nanočástice stříbra stabilizované, člověku přívětivou obálkou, a nanočástice se tak snadno mohou zařadit do lidského organismu. Mimo jiné ji můžeme snadno modifikovat, a tak pozorovat vliv našich změn například na výslednou velikost částic. Veliká pozornost je věnována především jejich antibakteriálním vlastnostem, které jsou hojně studovány a nyní již využívány.

Jako příklad využití Tollensovy metody přípravy nanočástic může být uvedena práce,[92] kde autoři sledují vliv změny koncentrace NH_3 a použití různých redukčních cukrů na výslednou velikost částic. Roztoku $AgNO_3$ o koncentraci 0,001 mol dm^{-3} upravili pomocí NaOH pH na hodnotu zhruba 12,5 a poté přidali roztok NH_3 s koncentrací v rozmezí 0,2 až 0,005 mol dm^{-3}. Reakční směs redukovali přídavkem roztoku redukčních cukrů o koncentraci 0,01 mol dm^{-3}. Reakce probíhá za laboratorní teploty tři až deset minut. Jako redukční cukry byli zvoleni typičtí zástupci hlavních skupin cukrů, tedy pěti- a šesti-uhlíkaté aldosy, šesti-uhlíkatá ketosa a disacharid. Byly to: xylosa, glukosa, fruktosa a maltosa. Velikost částic byla charakterizována pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) a TEM. Průměrnou velikost částic dle DLS z jednotlivých syntéz shrnuje **Tabulka 5**.

Tabulka 5: Průměrná velikost částic Ag dle DLS

Redukční činidlo	Koncentrace NH_3 [c] = mol dm^{-3}					
	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
	Průměr nanočástic [d] = nm					
Xylosa	54	57	67	292	355	372
Glukosa	57	63	87	270	302	336
Fruktosa	161	168	204	243	295	380
Maltosa	47	68	116	239	328	352

Z výsledků jasně vyplývá, že velikost částic závisí jak na koncentraci NH_3, tak i na redukčním činidle. Při zvyšování koncentrace NH_3 vždy rostla průměrná velikost částic. Při použití fruktosy jako redukčního činidla nebyly připraveny částice s průměrnou velikostí menší než 100 nm. Výsledky syntézy potvrzují TEM snímky i UV-VIS spektra, kde jsou vidět ostrá absorpční maxima při vlnové délka okolo 420 nm, typické pro nanočástice stříbra. Tento jev nebyl však pozorovaný u nanočástic redukovaných fruktosou, což dokládá vysokou hodnotu průměrných velikostí částic.[92]

Cukr v předešlé práci působí také jako tenzid. V práci[93] byly nanočástice stříbra připraveny redukcí glukosou za přítomnosti PVP, což má ještě zvýšit ochranu proti agregaci částic. 60 cm^3 roztoku obsahujícího glukosu, NaOH a PVP byl zahříván a při teplotě 60 °C byl k němu přidán roztok vzniklý rozpuštěním 3,4 g $AgNO_3$ v 20 cm^3 destilované vody. Reakce probíhala 10 minut. Autoři si všímali vlivu koncentrace NaOH na rychlost reakce. V rozmezí molárních poměrů $NaOH/AgNO_3$ = 1 až 1,4 byly v reakční směsi stále detekovány ionty Ag^+. Na druhou stranu množství NaOH mělo také vliv na stabilitu vzniklých částic, protože při molárním poměru $NaOH/AgNO_3$ = 1,6 ionty Ag^+ nebyly detekovány, ale docházelo k agregaci vzniklých částic. Autoři tento jev přisuzují vlivu OH^-, jehož působením vzniká na povrchu částic elektrická dvojvrstva, která ovšem při vyšší koncentraci OH^- je narušena a částice jsou tak méně chráněné před interakcemi a nastává jejich agregace. Autoři si také všímají vlivu množství PVP na celý systém. Zjistili, že vzrůstající hmotnostní poměr $PVP/AgNO_3$ zřejmě nemá vliv na výslednou velikost částic, ale velice výrazně ovlivňuje jejich disperzi v roztoku. Velikost částic se pohybovala v rozmezí 20–80 nm. Agregaci částic také ovlivňuje rychlost přikapávání roztoku $AgNO_3$. Neoptimálnější rychlost je jedna kapka za sekundu. Při pomalejším dávkování se prodlužuje reakční doba a částice mají více času agregovat z důvodu Brownova pohybu, při příliš rychlém dávkování, vznikající částice nemají čas se obalit ochrannou vrstvou a vzrůstá pravděpodobnost nukleace částice na jiné částici a agregace systému tedy opět narůstá. Navíc při rychlém dávkování rychle vznikající Ag_2O zůstává částečně nezredukován a PXRD analýza ho detekuje.

Jak bylo uvedeno výše, změnou redukčního činidla může být ovlivněna výsledná velikost částic. Autoři Yin et al. jako redukční činidlo použili směs formaldehydu a sorbitolu. 0,5 cm^3 vodného roztoku $AgNO_3$ o hmotnostní koncentraci 24–30 % byl zředěn destilovanou vodou na celkový objem 14 cm^3. Tento roztok byl smíchán s 0,5 cm^3 aktivačního roztoku NaOH a NH_3 o hmotnostní koncentraci 7–12 % respektive 6–10 %, a poté byla celá směs zředěna na celkový objem 300 cm^3. Redukční směs byla připravena odměřením 0,5 cm^3 roztoku obsahující 0,3 % formaldehydu a 27–33 % sorbitolu a opět zředěna na 300 cm^3. 0,9 cm^3 obou roztoků bylo smícháno a přidáno do 10 cm^3 destilované vody. Celá tato směs byla následně umístěna do ultrazvukové

vany, kde při teplotě 27 °C proběhla reakce, během níž byla prováděna TEM analýzy. Po 15 minutách reakční směs změnila zbarvení z čiré na světle hnědou barvu. Na TEM snímcích lze vidět malé množství relativně nestabilních částic. O nestabilitě svědčí široká distribuce velikostí částic. Po 27 minutách byl pořízen další TEM snímek, na kterém lze vidět nárůst průměrné velikosti částic, a také změnu jejich charakteru. Částice jsou silně agregované. Na snímku můžeme vidět i menší množství částic s průměrnou velikostí pod 10 nm. Po 33 minutách, během nichž došlo ke změně zbarvení reakční směsi na žlutou barvu, byla reakce ukončena. Částice již nejsou agregované a jejich průměrná velikost se ustálila na hodnotě asi 20 nm. Tyto výsledky korelují s UV-VIS analýzou. Na spektrech je v průběhu času vidět nárůst absorbance při vlnové délce okolo 400 nm a maxima je dosaženo po 33 minutách reakce. Autoři si také všímali vlivu reakční teploty na výslednou velikost částic. Reakci prováděli při 27, 30 a 35 °C se zjištěním, že s nárůstem reakční teploty, roste i průměrná velikost částic z 20 na 40 nm. Zaznamenali také zajímavé změny UV-VIS spektrech připravených částic v různých atmosférách. V proudu N_2 je absorbance nejvyšší a její maximum je při nejkratší vlnové délce. Nanočástice připravovaly v proudu N_2, ve statické atmosféře a v proudu vzduchu. Záměnou v tomto pořadí klesá intenzita absorbance a dochází k posunům maxim k delším vlnovým délkám. Tento posun autoři přisuzují většímu podílu vzniklého Ag_2O na povrchu částic.[94]

Jako redukční činidlo může také sloužit roztok čistého formaldehydu. Chou et al. připravují nanočástice stříbra chráněné proti agregaci látkami PVA a nebo PVP. pH roztoku ovlivňovali přídavkem NaOH a Na_2CO_3 a redukci prováděli vodným roztokem formaldehydu o koncentraci 2 mol dm^{-3}. Jako prekurzor použili roztok $AgNO_3$ o koncentraci 0,005 mol dm^{-3} s upraveným pH pomocí NaOH. Možný průběh reakce znázorňují rovnice (5) a (6).

$$2\,Ag^{+} + HCHO + 3\,OH^{-} \longrightarrow 2\,Ag + HCOO^{-} + 2\,H_2O \qquad (5)$$

$$Ag^{+} + HCHO + OH^{-} \longrightarrow Ag + HCOOH + 1/2\,H_2 \qquad (6)$$

Změnami poměrů koncentrací $Na_2CO_3/AgNO_3$, $HCHO/AgNO_3$, $PVP/AgNO_3$, a $PVA/AgNO_3$ optimalizují přípravu nanočástic. Poměr $NaOH/AgNO_3$ byl vždy jedna. Vliv změny poměru $HCHO/AgNO_3$ příliš nepozorovali, a tak pro další reakce zvolili poměr 4. Hodnota pH měla především vliv na rychlost reakce, která byla nejvyšší při koncentraci roztoku $AgNO_3$ 0,005 mol dm^{-3} a poměrech $NaOH/AgNO_3$ = 1, $HCHO/AgNO_3$ = 4 a $Na_2CO_3/AgNO_3$ = 1, kdy po 60 minutách reakce bylo dosaženo 99,7% konverze.

Vliv změny poměru $Na_2CO_3/AgNO_3$ zkoumali při výše zmíněných podmínkách a poměru $PVP/AgNO_3$ = 9,27. Reakce probíhala 200 minut. Nejmenších částic a současně nejužší distribuce velikostí bylo dosaženo při $Na_2CO_3/AgNO_3$ = 1 a 1,5, kdy průměrná velikost částic byla v rozmezí 10 až 20 nm. Při menších i větších poměrech průměrná velikost a šířka distribuce velikostí rostla. Při vyšším poměru $Na_2CO_3/AgNO_3$ jsou také částice v průběhu času méně stabilní. Například při $Na_2CO_3/AgNO_3$ = 2 již po 24 hod se objevují mikronové částice a to i za přítomnosti PVP. Měřením pH během reakce autoři zjistili, že PVP se chová jako slabá kyselina a při vyšším pH rekombinuje s OH^{-}. V reakční směsi je poté přítomno menší množství volných molekul PVP.

Vliv změny poměrů $PVP/AgNO_3$ a $PVA/AgNO_3$ je očekávatelný. S rostoucím poměrem klesá průměrná velikost částic a současně i šířka distribuce velikostí. Dle závěrů autorů se PVP hodí lépe k ochraně nanočástic stříbra než PVA.[95]

2.4.3 Solvotermální příprava kovů

Solvotermální přípravou je myšlena syntéza nanočástic v roztoku za zvýšené teploty, kde jako redukční činidlo vystupuje rozpouštědlo či jedno ze směsi rozpouštědel.

Polyolní metoda

Jedním z příkladů solvotermální přípravy nanočástic kovů je polyolní příprava, kdy jako rozpouštědlo a současně i redukční činidlo slouží nějaký vícesytný alkohol, například ethylenglykol. Vývoj reakce popisuje rovnice (7).[96]

$$\begin{aligned} &2\,CH_2OH - CH_2OH \longrightarrow 2\,CH_3CHO + 2\,H_2O \\ &2\,CH_3CHO + M(OH)_2 \longrightarrow 2\,CH_3COCOCH_3 + 2\,H_2O + M^0 \\ &(M = Co, Ni) \end{aligned} \tag{7}$$

Obdobná rovnice však platí i u jiných kovů, které lze touto metodou připravit.

Polyolní metoda přípravy nanočástic kovů se jeví být prakticky univerzální a lze ji využít pro přípravu řady kovů. Bonet et al. popisují v jedné práci přípravu monodisperzních nanočástic Au, Pt, Pd, Ru, a Ir, které připravili redukcí v ethylenglykolu. Nanočástice Pd, Ru a Ir byly získány rozpuštěním prekurzoru kovu a zvoleného množství PVP v 75 cm^3 ethylenglykolu. Tento roztok poté zahřívali na různou teplotu a tím docházelo k redukci kationtů kovů.

Pro přípravu Pd byly jako prekurzory zvoleny $Pd(NO_3)_2$ a $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$. V případě $Pd(NO_3)_2$ k redukci docházelo již za laboratorní teploty, ale tento proces byl velice pomalý. K urychlení byla zvýšena teplota na 100 °C, která ovšem podporovala vznik agregátů, a proto autoři museli zvýšit množství PVP, které zabránilo vzniku agregátů, ale překvapivě s jeho množstvím rostla i průměrná velikost částic. Při použití $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ k redukci za laboratorní teploty nedocházelo. Je to způsobeno větší stabilitou aminového komplexu, který musí být nejdříve rozložen zvýšenou teplotou a pak dochází k redukci. Proti vzniku agregátů byl opět použit PVP. Příprava probíhala také při 100 °C. Bylo zjištěno, že výsledná velikost mimo jiné souvisí s množstvím $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$, kdy při použití 0,48 g byla průměrná velikost 19 nm a při 0,06 g 10 nm.

Nanočástice Ru byly připraveny obdobným postupem. Jako prekurzor byl použit chlorid ruthenitý a množství PVP 2 g. Zahříváním jeho roztoku na 150 °C vznikly nanočástice s průměrnou velikosti 2 nm. Nanočástice Ir byly připraveny při teplotě 100 °C z $H_3[IrCl_6]$ za přítomnosti PVP. Jejich průměrná velikost dosahovala 3 nm.

Zlaté nanočástice vznikly zahříváním ethylenglykolového roztoku 50 mg $H[AuCl_4]\cdot 3H_2O$ a 5 nebo 7 g PVP na teplotu 120 °C. Při zahřívání vznikl temně rudý roztok, který obsahoval 11 respektive 8 nm částice zlata.

Nanočástice platiny připravili rozpuštěním 500 mg $H_2[PtCl_6]$ v 5 cm^3 ethylenglykolu, a poté tento roztok vstříkli do 45 cm^3 ethylenglykolu vyhřátého na 150 °C. Po vnesení roztoku H_2PtCl_6 do vyhřátého ethylenglykolu pomalu přidávali 100 nebo 500 mg PVP rozpuštěného v 25 cm^3 ethylenglykolu. Po přikapání celého roztoku PVP, reakci udržovali při teplotě 150 °C jednu hodinu. Získané nanočástice dle TEM dosahovaly průměrné velikosti 7 nm a jejich distribuce byla úzká. Množství PVP mělo na připravené částice jen minimální vliv.[97]

Polyolní metodou byly připraveny nanočástice železa smícháním roztoku chloridu železnatého o koncentraci 0,2 mol dm^{-3} s roztokem NaOH o koncentraci 2 mol dm^{-3}, aby mohl vznikat *in situ* hydroxid železnatý, který je následně rozložen a redukován na nanočástice Fe v prostředí ethylenglykolu či propylenglykolu zahříváním na teplotu varu rozpouštědla. Při 130 °C jsou oddestilovány voda a jiné příměsi. Reakce trvá několik hodin, po nichž vzniká tmavý koloidní roztok. O velikosti částic autoři nepíší, ale ze SEM snímků můžeme usuzovat, že je jedná o částice s průměrnou velikostí okolo 100 až 200 nm. Autoři této práce popisují také přípravu nanoslitin železa obdobným postupem.[98]

Autoři jiné práce postupují obdobně a zkoumají vliv různých polyalkoholů na velikost nanočástic železa, kterou zkoumají pomocí PXRD. 100 cm^3 roztoku $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ o koncentraci 0,02 mol dm^{-3} a NaOH s poměrem OH^-/Fe = 10 zahřívají vždy na teplotu 393 K. Jako polyalkoholy byly použity trimethylenglykol (TMEG), propylenglykol (PG) a ethylenglykol (EG). Velikost zrn nanočástic byla vypočítána z difraktogramu pomocí Debye-Schererrerovy rovnice. Při použití EG byla velikost zrn 32 nm, při PG 23 nm a TMEG 15 nm. V případě TMEG se v difraktogramu objevuje difrakce Fe_3O_4. Byla také provedena SEM a TEM analýza připravených částic, která v případě použití TMEG a EG prokázala vznik částic s průměrnou velikostí 100 a 60 nm, což ukazuje na polykrystalinitu vzniklých částic. Autoři také zkoumají magnetické vlastnosti připravených částic, kde porovnávají magnetické nasycení, jež je největší v případě připravených částic v EG, ale je stále zhruba poloviční oproti kompaktnímu Fe. Tato práce ukazuje možnou cestu příprav nanočástic slitin Fe s lepšími magnetickými vlastnostmi.[99]

Neobvyklým uspořádáním byly polyolní metodou syntetizovány stříbrné nanodráty. Nejprve byly připraveny nanočástice Pt, kdy v 0,5 cm^3 ethylenglykolu bylo rozpuštěno $2 \cdot 10^{-5}$ g $PtCl_2$ a tento roztok byl vstříknut do refluxujících 5 cm^3 ethylenglykolu, což odpovídá teplotě zhruba 160 °C. Během čtyř minut vznikly nanočástice Pt, které posloužily jako zárodky pro stříbrné nanodráty. Ty byly připraveny přidáním roztoku 0,05 g $AgNO_3$ a 0,2 PVP v 7,5 cm^3 ethylenglykolu. Reakce byla nadále udržována při teplotě 160 °C po dobu 60 min. Směs byla během reakce průběžně charakterizována metodou TEM. Na snímcích je vidět růst nanodrátů v průběhu času, kdy po deseti minutách jsou částice prakticky sférické, ale můžeme pozorovat bimodální rozdělení velikostí částic. Menší částice mají průměr okolo 5 nm a větší 20 až 30 nm. Menší částice vznikly homogenní nukleací, kdežto větší heterogenní na nukleačních centrech Pt. Autoři píší, že během refluxování polyethylenglykolu dochází k rozpouštění menších částic na úkor částic větších, tento jev nazýváme Ostwaldovo zrání. Již po 20 minutách je evidentní priorita v růstu jedním směrem a tedy tvorba nanodrátů. PVP by mělo tento růst podporovat, ale mechanismus není zcela jasný. Během zbylých 40 minut dochází k růstu nanodrátů, nicméně k úplnému vymizení menších částic nedochází. To by vyžadovalo delší reakční dobu. Autoři prokázali, že bez PVP ani $PtCl_2$ by nanodráty nevznikly. Takto připravené nanodráty mají průměr 38 nm a délku asi 50 μm. Při jakékoliv změně, například teploty dochází k prudkému poklesu délky drátů až na 2 μm. Při prodloužení délky nukleace a tedy i zvýšení koncentrace nanočástic platiny dochází ke zmenšení průměru nanodrátu z 38 nm na asi 30 nm. Tímto způsobem lze tedy ovlivnit výslednou morfologii částic.[100]

Pro polyolní metodu přípravy nanočástic lze využít i jiné polyalkoholy. Hojně využívaný je například glycerol. Typickým postupem přípravy nanočástic mědi je rozpuštění $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ v roztoku NaOH a glycerolu s proměnlivým poměrem $NaOH:Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ v rozmezí 0:1 až

5:1. Poměr glycerol:$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ byl vždy 1:0,02. Tato reakční směs byla poté zahřívána na různé teploty, které se měnily v rozmezí 120 až 160 °C. Zbarvení výchozího roztoku záviselo na množství NaOH, kdy roztok přecházel z modré na zelenou a poté na tmavší a tmavší modrou. Roztok měnil zbarvení během zahřívání. Při udržování roztoku při teplotě 140 °C přecházel na zelenou, žlutou, oranžovou a posléze tmavě hnědou barvu během 20, 30, 120 a 240 minut. Byla také provedena PXRD analýza těchto jednotlivých vzorků a elementární měď se objevuje až po 120 minutách, společně s Cu_2O. Cu_2O mizí až po 240 minutách zahřívání. U vzorků připravených při teplotě 140 °C byla prováděna také SEM analýza a autoři si všímají vlivu NaOH na velikost vzniklých částic a rychlost reakce. Z výsledků je evidentní trend, že s rostoucím poměrem NaOH: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ klesá velikost částic a také se zkracuje reakční doba. Nejmenší částice byly získány při poměru 5:1, jejich průměrná velikost dosahovala 100 nm a vznikaly po dobu 17 minut. Při poměru NaOH/$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ = 3/1 autoři zkoumali vliv reakční teploty a opět se objevuje jasný trend, že s rostoucí teplotou klesá reakční doba a průměrná velikost částic. Při 120 °C reakce trvá 90 minut a částice dosahují průměrné velikosti 400 nm, při 140 °C je to 27 minut a 320 nm a při 160 °C reakce je ukončena již po 15 minutách a výsledné částice dosahují 60 nm. Zajímavé je, že při poměru 5:1 průměrná velikost částic vzrostla a také přibylo množství agregátů.[101]

Další práce porovnává velikost částic mědi získaných z odlišných prekurzorů a v přítomnosti různých látek, které mají usnadňovat vznik nanočástic. Tyto látky autoři nazývají iniciátory. Nanočástice mědi vznikají polyolní metodou v glycerolu. Velikost částic určili z rentgenových difrakcí výpočtem Warenovou metodou. Jednotlivé prekurzory, reakční časy a velikosti částic shrnuje **Tabulka 6**.

Tabulka 6: Velikost částic Cu získaných redukcí různých prekurzorů v glycerolu

Výchozí látka	**Reakční doba [t] = min**	**Reakční teplota [T] = °C**	**Průměr částic [d] = nm**
$Cu(HCOO)_2$	30	135–140	29 ± 1
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	40	145–155	38 ± 2
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	14	155–165	44 ± 2
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	180	180–185	51 ± 3

Při redukci $Cu(HCOO)_2$ jsou v difraktogramu vidět difrakce Cu_2O. Jako iniciátory reakce byly použity kyseliny askorbová, acetylsalicylová a citronová. Pro jejich srovnání byl redukován $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ v glycerolu při různých poměrech, teplotách a reakčních dobách. Nejmenší částice byly připraveny za přítomnosti kyseliny citronové v poměru $CuSO_4 \cdot 5H_2O$/glycerol/iniciátor = 1/7,5/0,06. Velikost takto získaných nanočástic byla 31 ± 1 nm. Ze SEM snímků však vyplývá, že vždy vznikají velice agregované částice s relativně širokou distribucí velikostí částic.[102]

Redukce pomocí alkylaminů

Využití alkylaminů při přípravě nanočástic kovů může být velice výhodný postup. Alkylaminy s delšími uhlíkatými řetězci lze využít jako vysokovroucí rozpouštědla, ve kterých jsou rozpustné soli různých kovů. Koncový atom dusíku dobře koordinuje kovy a může tedy sloužit jako činidlo zabraňující agregaci vznikajících částic. Alkylaminy vystupují také jako redukční činidlo a velmi výrazně ovlivňují průběh celé reakce. Například přítomností alkylaminů vznikají nanočástice za nižší reakční teploty a navíc změnou délky uhlíkatého řetězce alkylaminu můžeme ovlivnit

velikost připravovaných částic. Tyto efekty byly pozorovány při přípravě nanočástic zlata z připraveného komplexu jednomocného zlata typu $[RN(CH_3)_3][Au(SC_{12}H_{25})_2]$, kde R = C_8H_{17}, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$ nebo $(C_{18}H_{37})_2$. V případě R = $(C_{18}H_{37})_2$ získává komplex složení $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2][Au(SC_{12}H_{25})_2]$. Příprava těchto komplexů zde nebude popisována. Nanočástice byly připravovány řízenou termolýzou při teplotě 180 °C, po dobu pěti hodin. Velikost získaných částic závisela na délce uhlíkatého řetězce vázaného na atom dusíku v tomto komplexu. Tuto závislost a složení komplexů shrnuje **Tabulka 7**. Velikost částic byla charakterizována metodou TEM.

Tabulka 7: Velikost nanočástic Au získaných termolýzou bez přítomnosti alkylaminu

$[R_2N(CH_3)_2][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ R_2	Průměr částic [d] = nm	Distribuce průměrů částic [d] = nm
$C_{12}H_{25}$ / CH_3	22	11–76
$C_{14}H_{27}$ / CH_3	26	5,0–50
$(C_{18}H_{37})_2$	46	13–107

Komplex $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ byl poté podroben termolýze v přítomnosti různých alkylaminů při teplotě 165 °C, po dobu pěti hodin. Výsledky TEM analýzy jednotlivých vzorků nabízí **Tabulka 8**.

Tabulka 8: Velikost nanočástic Au získaných termolýzou v přítomnosti různých alkylaminů

Alkylamin	Průměr částic [d] = nm	Distribuce průměrů částic [d] = nm
$C_{18}H_{37}NH_2$	7,5	4,0–11
$C_{12}H_{25}NH_2$	23	16–91
$C_8H_{15}NH_2$	-	-
$(C_8H_{15})_2NH$	12	5,9–17
$(C_8H_{15})_3N$	15	6,9–30

Při srovnání jednotlivých výsledků můžeme vidět prakticky shodnou průměrnou velikost částic připravených termolýzou $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ bez alkylaminu a v přítomnosti $C_{12}H_{25}NH_2$. Distribuce velikostí byla dokonce nižší v případě termolýzy bez přítomnosti alkylaminu. Velikost a šířka distribuce velikostí částic, ale velmi výrazně poklesla při termolýze za přítomnosti alkylaminů s delšími uhlíkatými řetězci či v případě více substituovaného atomu dusíku. Za přítomnosti $C_8H_{15}NH_2$ docházelo k veliké agregaci částic.[103]

Tento efekt zkoumali také Kashiwagi et al., kteří připravovali nanočástice stříbra z karboxylátů, v přítomnosti alkylaminů, za zvýšené teploty. 1,0 mmol tetradekanoátu (= myristátu) stříbrného byl smíchán s 1 mmol alkylaminu a tato směs byla zahřívána na teplotu 120 °C po dobu pěti hodin. Po uplynutí této doby byl k reakční směsi přidán methanol a nanočástice charakterizovány pomocí TEM a UV-VIS. K reakci docházelo za přítomnosti $C_8H_{17}NH_2$, $C_{12}H_{25}NH_2$, $C_{18}H_{37}NH_2$ a výsledky jednotlivých příprav znázorňuje **Tabulka 9**.

Tabulka 9: Velikost částic Ag získaných termolýzou za přítomnosti různých alkylaminů

Alkylamin	Průměr částic [d] = nm	UV-VIS [λ_{max}] = nm
$C_8H_{17}NH_2$	3,8 ± 0,60	407
$C_{12}H_{25}NH_2$	4,0 ± 0,40	410
$C_{18}H_{37}NH_2$	3,8 ± 0,45	427

V tomto případě výsledky TEM analýzy příliš nepotvrzují trend ovlivnění velikosti částic při použití alkylaminů s různě dlouhými uhlíkatými řetězci. Objevuje se tu ovšem stejný efekt jako tomu bylo u nanočástic zlata a to sice, že v případě termolýzy tetradekanoátu stříbrného bez přítomnosti alkylaminů musela být reakční teplota 250 °C a navíc průměr získaných nanočástic byl vyšší a i distribuce velikostí byla mnohem širší.

V případě použití oktanoátu stříbrného jsou výsledky termolýzy v přítomnosti různých alkylaminů odlišné a ukazuje je **Tabulka 10**.

Tabulka 10: Velikost částic Ag získaných termolýzou oktanoátu stříbrného za přítomnosti různých alkylaminů

Alkylamin	Průměr částic [d] = nm
$C_8H_{17}NH_2$	30,0 ± 11,0
$C_{12}H_{25}NH_2$	33,0 ± 8,6
$C_{18}H_{37}NH_2$	4,3 ± 0,86

Další možností jak ovlivnit velikost částic je změna výchozích karboxylátů. Srovnání však není úplně dobře možné, protože při použití oktadekanoátu stříbrného musí být reakční teplota zvýšena na 180 °C. Byly srovnávány průměrné velikosti částic připravené z různých karboxylátů za přítomnosti $C_{12}H_{25}NH_2$ a výsledky shrnuje **Tabulka 11**.

Tabulka 11: Velikost částic Ag získaných termolýzou různých karboxylátů stříbrných za přítomnosti $C_{12}H_{25}NH_2$

Výchozí karboxylát	Průměr částic [d] = nm
$C_7H_{15}COOAg$	33 ± 8,60
$C_{13}H_{27}COOAg$	4,0 ± 0,40
$C_{17}H_{35}COOAg$	3,6 ± 0,45

Obecně lze tedy usoudit, že přítomnost alkylaminů hraje při syntéze nanočástic stříbra důležitou roli. S jeho rostoucím uhlíkatým řetězcem můžeme silně ovlivnit průměr částic Ag připravených z oktadekanoátu a to zejména při použití oktadecylaminu. Výsledná velikost částic je také ovlivněna délkou uhlíkatého řetězce výchozího karboxylátu, kde platí obdobný trend.[104]

V přítomnosti většího množství alkylaminu byly připraveny nanočástice stříbra z $[Ag(NH_2C_{12}H_{25})_2]NO_3$. K 20,0 g tohoto dusičnanu a 30,0 g dodecylaminu bylo přidáno 0,5 cm^3 ethanolu a celá tato směs byla za stálého míchání zahřívána na teplotu 190–200 °C. V tomto

teplotním intervalu byla udržována 15 min. Při teplotě 170 °C se na hladině reakční směsi objevilo charakteristické modré zrcátko. Po ochlazení byla reakční směs odstředěna, promyta acetonem a získané částice byly dispergovány v toluenu. Z takto připravených částic dále připravovali pastu, která obsahovala rozpouštědlo po jehož odpařením docházelo k sintraci nanočástic stříbra. Velikost nanočástic byla vypočítána z difraktogramů pomocí Debye-Scherrerovy rovnice. Před vysušením byla velikost zrn 15,9 nm a po vysušení za laboratorní teploty velikost zrn vzrostla na 45,4 nm.[105]

Pro přípravu nanočástic mědi bylo rozpuštěno 0,1 g pentan-2,4-dionátu měďnatého v 10 cm^3 oleylaminu a tento roztok byl zahříván na teplotu 230 °C. Po šesti hodinách byla reakce ukončena a získané nanočástice charakterizovány metodou TEM, která prokázala přítomnost nanočástic s průměrnou velikostí 15 nm. Výpočet mřížkové konstanty z vysokorozlišovacího transmisního mikroskopu (HRTEM) prokázal, že se jedná o elementární měď. Při použití 0,5 g pentan-2,4-dionátu měďnatého byly získány nanočástice s průměrnou velikostí 12 nm.[106]

Jiná pracovní skupina připravila obdobným postupem také nanočástice mědi rozpuštěním 0,001 mol pentan-2,4-dionátu měďnatého v 8 cm^3 oleylaminu a tento roztok pod inertní atmosférou zahřívali na teplotu 220 °C. Reakci ukončili po 6 hodinách. Prášek tvořený nanočásticemi získali odstředěním roztoku, promytím a odpařením rozpouštědla. Dle SEM snímků dosahovaly nanočástice průměrné velikosti asi 50 nm. Nanočástice dále využívali ke katalytické přípravě bifenylu z jodbenzenu.[107]

Nanočástice mědi lze také připravit z 10 cm^3 roztoku oleylaminu obsahujícího 0,5 g bis(salicylaldaminatu) měďnatého. Tento roztok byl v inertní atmosféře zahříván na teplotu 130 °C po dobu 45 minut k odstranění vody a kyslíku. Po této době byl rychle zahřán na teplotu 230 °C při které došlo k dekompozici prekurzoru mědi a tvorbě nanočástic. Reakční směs byla při této teplotě udržována jednu hodinu. Získané nanočástice mědi byly vystaveny působení vzduchu, aby proběhla jejich oxidace na Cu_2O. Nanočástice Cu_2O byly poté ve formě koloidního roztoku v hexanu stabilní vůči další oxidaci. Velikost Cu a Cu_2O byla stanovena z difraktogramů pomocí Debye-Scherrerovy rovnice na hodnotu 8 nm. Velikost byla poté potvrzena TEM snímky, podle nichž byly částice silně agregované.[108]

Redukce ve směsi ethanol/voda

Tato metoda je na pomezí mezi solvotermálními a hydrotermálními postupy příprav. Součástí směsi rozpouštědel je voda, která ovšem neslouží jako redukční činidlo. Jako redukční činidlo působí druhá část směsi rozpouštědel, v tomto případě, ethanol.

Ethanol je malá molekula, a proto se do reakční směsi musí přidávat jiná látka, která bude působit jako tenzid. Koloidní roztok stříbra byl připraven redukcí 100 cm^3 roztoku 0,1 mmol $AgClO_4$ a 4 mmol PVP ve směsi ethanol/voda = 1/1. Připravený roztok byl poté dvě hodiny refluxován při teplotě 90–95 °C. Dle TEM snímků byla průměrná velikost takto připravených částic 3,1 nm. Autoři této práce srovnávají své výsledky s prací Meguro et al., kterým se nepovedlo syntetizovat monodisperzní neagregované částice stříbra, připravené obdobným postupem a chráněné PVP proti agregaci. Jejich částice dosahovaly průměrné velikosti 30–40 nm a byly silně agregované. Monodisperzní částice se jim podařilo připravit až při použití kopolymeru vinylalkoholu s vinylpyrolidonem.[109] Shiraishi et al. vidí hlavní rozdíl v použití $AgClO_4$ zatímco

Megura et al. vycházeli z $AgNO_3$. $AgClO_4$ se má lépe hodit k přípravě monodisperzních nanočástic, a proto jejich částice neagregují a jsou stabilní.[110]

Hydrotermální příprava

Hydrotermální přípravou je myšlen postup získání nanočástic kovů ve vodném roztoku v přítomnosti látky, která za zvýšené teploty působí jako redukční činidlo. V některých případech toto redukční činidlo působí i jako ochrana proti agregaci částic, jako je tomu například při Turkevich/Frensově metodě přípravy nanočástic zlata. Turkevich et al. v roce 1951 uveřejnili postup přípravy nanočástic zlata redukcí citronanem sodným ve vroucí vodě.[3] Autoři nejprve uvádí redukci 95 cm^3 vroucího roztoku $H[AuCl_4]$ obsahujícího 5 mg Au^{3+} přídavkem 5 cm^3 1% roztoku kyseliny citronové. Velikost takto připravených částic byla v rozmezí 10–50 nm. Citronanem sodným redukovali stejný roztok, kdy při varu k němu přidali 5 cm^3 roztoku obsahujícího 50 mg citronanu sodného. Reakční směs rychle měnila barvu. Po 5 minutách zahřívání získali temně rudý roztok obsahující nanočástice zlata o průměrné velikosti 20 nm. Autoři dále zkoumali vliv teploty a koncentrace na výslednou velikost částic. Při zahřívání na 80 °C a délce reakce 25 minut získali nanočástice s průměrnou velikostí 17 nm a užší distribucí velikostí částic. Při 70 °C a 45 minutové reakci měly částice průměrnou velikost 18 nm. Vliv koncentrace citronanu sodného na velikost částic není lehké z dat autorů určit. Při navážce 25 mg citronanu sodného průměrná velikost částic klesla na 15 nm, ale při navážce 10 mg dosahovala průměrná velikost částic hodnoty 17 nm. Při této koncentraci však reakce netrvala 5 minut, ale pouze 2 minuty, a proto srovnání není možné. Při ještě nižší navážce citronanu sodného a to sice 5 mg a délce reakce 1,2 min průměrná velikost částic vzrostla na hodnotu 24 nm. Při dalším snížení koncentrace citronanu sodného vznikaly agregáty částic.

Tento postup dále ve své práci rozpracoval Frens, který především měnil množství redukčního roztoku citronanu sodného a všímal si vlivu této změny na výslednou velikost částic. 50 cm^3 0,01 % hmotnosti roztoku $H[AuCl_4]$ bylo přivedeno k varu a bylo přidáváno různé množství 1 % roztoku citronanu sodného. Reakce vždy probíhala 5 min při teplotě varu celé směsi. Velikost připravených částic v závislosti na množství roztoku citronanu sodného shrnuje **Tabulka 12**.

Tabulka 12: Průměrná velikost částic Au v závislosti na množství 1 % roztoku citronanu sodného

Objem roztoku citronanu sodného [V] = cm^3	**Průměr částic [d] = [nm]**	**[$t_{modrá}$] = s**	**[$t_{červená}$] = s**
1,00	16,0	25	145
0,75	24,5	25	120
0,50	41,0	25	70
0,30	71,5	40	140
0,21	97,5	60	435
0,16	147	80	850

Různým množstvím roztoku citronanu sodného se Frens také snažil pozorovat dva děje během reakce – nukleaci a růst částic. S tímto pozorováním souvisí sloupce $t_{modrá}$ a $t_{červená}$, které uvádějí čas od přidání roztoku citronanu sodného do vroucího roztoku $H[AuCl_4]$ a pozorováním

změny jeho zabarvení na modré respektive červené. Modré zabarvení koresponduje s nukleací, červené s růstem částic.[111]

Obdobnou reakcí lze připravit i nanočástice stříbra. 100 cm^3 7 mmol dm^{-3} roztoku citronanu sodného s různou hodnotou pH, která se pohybovala v rozmezí 5,7 až 11,1, bylo zahříváno a při varu k němu byl přidán 1 cm^3 0,1 mol dm^{-3} roztoku $AgNO_3$. pH roztoku bylo ovlivňováno pomocí HNO_3 a NaOH. Koncentrace jednotlivých roztoků se neměnila. Poměr citronan sodný/$AgNO_3$ byl vždy 7. Jediné co ovlivňovalo výsledný tvar a velikost částic byla změna pH, což shrnuje **Tabulka 13**.

Tabulka 13: Průměrná velikost částic Ag v závislosti na hodnotě pH

pH roztoku	Průměr nanočástic [d] = nm
11,1	30 ± 13%
8,3	59 ± 18%
6,1	69 ± 16%
5,7	96 ± 25%

Částice připravené v roztoku s pH = 11,1 a 8,3 byly sférické a tyčinkovité, zatímco při pH = 6,1 a 5,7 se tyčinkovité částice prakticky neobjevují. Namísto nich se na snímcích vedle sférických částic, objevují částice trojúhelníkovité. Tyto závěry potvrzuje také UV-VIS analýza, kde na výsledných spektrech je při poklesu pH vidět jasný pokles absorbance a posun k delším vlnovým délkám.[112]

Hydrotermální postup přípravy nanočástic může také probíhat za vyšší teploty než 100 °C. K tomu musí být celá reakční směs v prostředí zvýšeného tlaku, k čemuž se využívá autokláv. Pro přípravu nanočástic stříbra touto metodou byl připraven 3 mmol dm^{-3} roztok $AgNO_3$ a 3 % roztok PVP. Tento roztok byl za pomoci HPLC pumpy vstříknut do reaktoru třemi odlišnými rychlostmi 0,2, 0,5 a 1,0 cm^3 min^{-1}. Tlak byl udržován na hodnotě 40 MPa. Měnila se také reakční teplota a délka reakce v závislosti na rychlosti vstřikování reakční směsi do reaktoru. Délka reakce byla jednu minutu při rychlosti 1,0 cm^3 min^{-1}, dvě minuty při 0,5 cm^3 min^{-1} a pět minut při 0,2 cm^3 min^{-1}. Výsledná velikost částic při teplotě 250 °C závisí na rychlosti vstřikování. Nižší rychlost vstřikování znamená delší reakční čas, který podporuje růst větších částic. To znamená, že při nejnižší rychlosti vstřikování vznikají největší částice, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí 5 až 150 nm. Při vyšších rychlostech se větší částice než 50 nm prakticky nevyskytují. Z histogramu obsazenosti jednotlivých hladin velikostí částic vyplývá, že všechny hladiny jsou vždy nejvíce zastoupeny částicemi vzniklými při rychlosti vstřikování 0,2 cm^3 min^{-1}, což také potvrzuje UV-VIS analýza, kde nejvyšší intenzitu absorbance mají vzorky připravené rychlostí vstřikování 0,2 cm^3 min^{-1}. Při vyšších reakčních teplotách vzniká bimodální rozdělení částic, kdy největší počet částic dosahuje průměru do 30 nm. S průměrem v rozmezí 30–100 nm se částice prakticky nevyskytují, ale objevují se částice ještě větší.[113]

2.5 Syntéza nanočástic slitin kovů

Pro přípravu nanočástic slitin kovů lze využít obdobné postupy jako je tomu při přípravě kovů elementárních.

2.5.1 Redukce pomocí $NaBH_4$

I nanočástice slitin kovů lze připravovat pomocí $NaBH_4$. Toto redukční činidlo je hojně využíváno například při přípravě slitin cínu. Jak již bylo výše zmíněno, jako ochrana před agregací částic slouží často 1,10-fenantrolín. Typickým příkladem může být příprava slitiny Sn-3,5Ag dle Juany et al. Tato slitina byla syntetizována redukcí 60 cm^3 methanolového roztoku $7{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol 2-ethylhexanoátu cínatého, $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol $AgNO_3$ a $5{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol 1,10-fenantrolínu, přisypáním $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol $NaBH_4$. Redukce proběhla při 0 °C. Dle analýzy TEM měly jednotlivé částice průměrnou velikost 24 nm, ovšem nebyly volně dispergovány, spíše se jednalo o shluky jednotlivých částic. Autoři zkoušeli provádět redukci za různých teplot a při různém množství tenzidu. Jak již bylo uvedeno v podkapitole o teplotě tání, dospěli k výsledkům, že při nižší teplotě redukce dochází k větší depresi bodu tání, z čehož můžeme usuzovat, že vznikaly i menší částice. Bohužel současně s poklesem teploty zvyšovali i množství tenzidu, a tak není možné z jejich výsledků usuzovat, zda vznik menších částic je způsoben nižší teplotou či větším množstvím 1,10-fenantrolínu.[53]

Pomocí $NaBH_4$ může být připravená i obdobná ternární slitina Sn-3,5Ag-xCu. Autoři práce neposkytují příliš informací o syntéze. Celková teoretická hmotnost získané sraženiny má být 5g. Jako výchozí látky byly v patřičném poměru použity $SnSO_4$, $AgNO_3$ a $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$. Tyto sloučeniny byly společně rozpuštěny ve vodě a k tomuto roztoku byl rychle přidán, za laboratorní teploty, roztok $NaBH_4$/NaOH. Autoři především zkoumají vliv množství Cu na velikost a tepelné vlastnosti vzniklé nanoslitiny. Množství Cu se pohybovalo v rozmezí 0,2–1 %. Z TEM analýzy vyplývá, že vznikl velice agregovaný systém, kde autoři nacházeli jednotlivé částice s průměrnou velikostí 4,7 až 5,3 nm, v závislosti na růstu množství Cu ve slitině.[114]

Obdobným postupem, ale za použití PVP jako tenzidu byla připravena ternární slitina Sn-3,5Ag-0,5Zn. V 50 cm^3 vody bylo společně rozpuštěno 3,47 g $SnSO_4$, 0,11 g $AgNO_3$ a 0,03 g $Zn(NO_3)_2$. Tento roztok byl při 50 °C nebo 70 °C přidán k 200 cm^3 roztoku 2,4 g $NaBH_4$ a 2 g PVP. Autoři také zkoumali vliv délky reakce na výslednou velikost částic, a proto při každé teplotě tuto směs udržovali 3, 12 a 24 hod. Získané částice pozorovali metodou SEM, která prokázala, že při tří hodinové reakci, při teplotě 50 °C primárně vzniklé částic silně agregují a je problematické určit přesně jejich velikost, která se dle SEM snímků pohybuje v rozmezí 80 až 100 nm. Nicméně po 12 hodinách reakce částice vykazují odlišné vlastnosti. Jsou více uniformní, sférické a více dispergované. Autoři to vysvětlují lepší adsorpcí PVP na povrch vzniklých nanočástic. Po 24 hodinách jsou částice opět více agregované.

Redukcí při 70 °C byly získány ještě více agregované nanočástice. Délka reakční doby na velikost neměla prakticky žádný vliv, ale vzniklé částice jsou amorfní.

Provedená TEM analýza vzorků připravených při teplotě 50 °C prokázala sférické částice, jejichž velikost byla závislá na délce reakční doby. Po třech hodinách dosahoval průměr částic 18 nm, po 12 hodinách 16 nm a po 24 hodinách 20 nm.[68]

V jiné práci stejní autoři připravili a charakterizovali stejnou slitinu, ale redukci provedli za laboratorní teploty a doba míchání byla v rozmezí 12 až 48 hodin. Autoři také měnili množství Zn ve slitině v rozmezí 0,5 až 3,5%. Pozorovali nárůst průměrné velikosti částic s rostoucím množstvím Zn. Také zjistili, že při 48 hodinovém míchání se od sebe primárně vzniklé částice

částečně oddělují, ale z agregátů vznikají sekundární částice, které jsou samozřejmě větší. Velikost se pohybovala v rozmezí 70 až 100 nm. Tímto způsobem připravené částice jsou vždy silně agregované a velikost jednotlivých částic lze jen stěží určit.[115]

2.5.2 Solvotermální příprava slitin kovů

Solvotermální způsob syntézy lze využít i pro získání nanočástic slitin kovů. I zde je s výhodou využívána polyolní metoda přípravy nanočástic slitin kovů, kde platí obdoby rovnice (7).

Polyolní metoda

Polyethylenglykol byl využit při přípravě slitiny Cu/Ag. 10 cm^3 roztoku $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ o koncentraci 15,9 mmol dm^{-3} bylo smícháno s 5 cm^3 roztoku $AgNO_3$ o koncentraci v rozmezí 7,85–62,8 mmol dm^{-3} a 10 cm^3 PVP o koncentraci 477 mmol dm^{-3}. Celá tato směs byla zahřívána v olejové lázni na teplotu 180 °C při současném probublávání Ar. Rychlost zahřívání musela být velice rychlá, tak aby teplota reakční směsi vzrostla z laboratorní teploty na 170 °C během pěti minut a poté na 175 °C během 5–10 minut a při této teplotě udržována různě dlouhou dobu pro zkoumání mechanismu růstu částic. Autoři si také všímají vlivu poměrů obou kovů na výslednou velikost částic. Z TEM snímků je evidentní, že s klesajícím poměrem Ag/Cu klesá průměrná velikost částic. Při poměru Ag/Cu = 2/1 se průměrná velikost částic rovná 406 ± 80 nm a při poměru 1/1, je průměrná velikost již 81 ± 20 nm. Při dalším poklesu poměrů obou kovů, získávají částice jiný tvar. Při poměru 0,5 se jejich průměrná velikost pohybuje v rozmezí 144 ± 85 nm a při poměru 0,25 173 ± 48 nm. Tato práce se zabývá mechanismem růstu částic a jeho ovlivněním různými poměry obou kovů a délkou reakce. Autoři zjistili, že oba tyto parametry mechanismus růstu ovlivňují a mohou vznikat například částice s core/shell strukturou.[116]

I trojsytný alkohol glycerol lze využít k přípravě nanočástic slitin kovů. Často se tyto slitiny připravují ve směsi glycerolu s jiným organickým rozpouštědlem, kvůli lepší rozpustnosti některých prekurzorů kovů. Například slitiny Cu/Pd či Cu/Pt byly připraveny rozpuštěním 1 g PVP a 78 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve 150 cm^3 glycerolu při teplotě 80 °C. K tomuto roztoku byl přidán buď 20 cm^3 roztok octanu palladnatého v dioxanu nebo 20 cm^3 vodného roztoku $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ s požadovaným množstvím kovu. pH roztoku bylo upraveno na hodnotu 10 přidáním potřebného množství 0,1 mol dm^{-3} NaOH. Tato směs byla následně refluxována při teplotě 198 °C po tři hodiny. Slitiny byly připravovány s různým poměrem Cu/Pd nebo Cu/Pt. Stejným způsobem byly připraveny i čisté Pd a Pt. Cu se připravit nepodařilo. Z analýzy TEM vyplývá, že nanočástice slitiny jsou mírně větší než elementární kovy. Jejich velikost je slabě závislá na poměrech jednotlivých kovů. Tato závislost však nevykazuje jasný trend. Z výsledků ovšem vyplývá, že nanočástice slitiny Cu/Pt jsou menší a distribuce jejich velikostí je více uniformní než nanočástice slitiny Cu/Pd. Důležitou roli při této přípravě hraje pH a také přítomnost PVP.[117]

Obdobným postupem byla připravena nanoslitina Ni/Pd, kdy roztok octanu palladnatého v dioxanu o koncentraci 15,6 mmol dm^{-3} byl smíchán s roztokem vzniklým rozpuštěním 4,006 g PVP a určitým množstvím $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ v 600 cm^3glycerolu při teplotě 80 °C. Množství $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ je určeno tak, aby součet molárních množství obou kovů byl vždy 2,5 mmol. Roztok octanu palladnatého je do roztoku prekurzorů v glycerolu přidán při teplotě 0–5 °C a pH celého roztoku je

upraveno na hodnotu 9–11 vodným roztokem NaOH. Celá směs je opět refluxována při teplotě 198 °C po dobu tří hodin. Stejným způsobem byly připraveny i nanočástice elementárních kovů. Nanočástice niklu měly tendenci koagulovat. Autoři práce pomocí analýzy TEM charakterizovali nanočástice této slitiny v řadě různých poměrů kovů. Zjistili, že nejmenší částice této slitiny vznikají při poměru kovů Ni:Pd = 7/3. Pokud slitina obsahuje 30 a více procent Pd, roste s množstvím Pd průměrná velikost nanočástic. Do 30 % je tomu opačně. Při koncentraci Ni/Pd = 1/9 jsou nanočástice největší a jejich průměrná velikost dosahuje hodnoty 2,3 nm.[118]

Již zmíněný postup pro přípravu nanočástic železa polyolní metodou můžeme aplikovat na přípravu slitin Ni/Fe, Co/Fe a Ni/Co/Fe. Postup je obdobný, jen do reakční směsi je přidáno potřebné množství prekurzoru Ni nebo Co nebo obou, tak aby celková koncentrace roztoků kovů byla vždy 0,2 mol dm^{-3}. Jako prekurzory byly použity chloridy nikelnatý respektive kobaltnatý. Výtěžky reakce v porovnání s přípravou nanočástic Fe jsou vždy vyšší. SEM analýza jednotlivých slitin ukazuje, že slitina Fe/Ni tvoří sférické částice s průměrnou velikostí částic 220 nm, které nemají přílišnou tendenci k agregaci. Na druhou stranu slitina Fe/Co tvoří veliké agregáty s nepravidelným tvarem. Průměrná velikost částic ternární slitiny Fe/Co/Ni je vždy v rozmezí 100–250 nm. U všech těchto slitin velice záleží na složení. TEM snímky monodisperzních částic ukazují, že sférické částice jsou tvořené agregací mnohem menších částic. Tyto agregáty však již nemají tendence se nadále shlukovat.[98]

Redukce pomocí alkylaminů

Redukci pomocí alkylaminů lze využít i pro přípravu slitin kovů. Touto metodou byla například připravená slitina Pd/Ni. 0,328 mmol pentan-2,4-dionátu nikelnatého a palladnatého bylo rozpuštěno ve 2 cm^3 trioktylfosfanu. Tento roztok byl následně vstříknut do 7 cm^3 oleylaminu, jehož teplota se pohybovala v rozmezí 205–235 °C. Reakce probíhala 30 minut. V závislosti na teplotě se měnila velikost částic, a také poměry obou kovů v získaných nanočásticích. Výsledky jednotlivých příprav ukazuje **Tabulka 14**.

Tabulka 14: Velikost nanočástic slitiny Pd/Ni a molární poměr obou kovů v závislosti na teplotě přípravy

Reakční teplota [T_r] = °C	**Molární poměr Pd/Ni v připravených částicích**	**Průměr nanočástic [d] = nm**
205	0,07/0,93	3,10
215	0,16/0,84	3,10
225	0,24/0,76	3,11
235	0,41/0,59	1,72

Průměr nanočástic byl charakterizovaný metodou TEM, chemické složení nanočástic bylo získáno pomocí atomové emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem. Z elementární analýzy jasně vyplývá, že vzniklý komplex Ni–trioktylfosfan je termicky méně stabilní, než Pd–trioktylfosfan. Autoři se také pokoušeli připravovat tuto slitinu v jiném poměru než 1/1. Jako reakční teplotu zvolili 215 °C. Při poměru Pd/Ni = 1/3 průměr připravených nanočástic dosahoval hodnoty 4,18 nm a chemické složení 0,02/0,98. V opačném poměru Pd/Ni = 3/1 průměr nanočástic byl 4,34 nm a chemické složení 0,46/0,54. Z těchto výsledků vyplývá, že získat slitinu bohatší na

Pd je složitější úkol. Stejnou metodou také připravovali čisté kovy. Reakční teplota byla opět 215 °C. Průměr výsledných částic Ni byl 3,12 nm a Pd 1,50 nm.

Zajímavou obměnou této syntézy byla snaha o přípravu core/shell nanočástic. Autoři využili toho, že Ni–trioktylfosfan je termicky labilnější. Oba prekurzory vnesli do oleylaminu při teplotě 205 °C. Reakci nechali probíhat 30 minut, odebrali nanočástice k analýze a zvýšili teplotu na 235 °C, při které probíhala dalších 30 minut. Po ukončení reakce i tyto částice charakterizovali. Průměr nanočástic získaných po první fázi, tedy při teplotě 205 °C dosahoval 3 nm a elementární analýza prokázala 9 mol% Pd ve slitině. Průměr nanočástic získaných po druhé fázi, tedy při teplotě 235 °C vzrostl na 4 nm a obsah Pd se zvýšil na 47 mol%. Výsledky z Augerovy elektronové spektroskopie potvrzují přítomnost jádra nanočástice s malým obsahem Pd a obálky nanočástice s vyšším obsahem Pd, tedy potvrzuje core-shell strukturu nanočástic.[119]

Podobným postupem přípravy nanočástic stříbra z karboxylátů za přítomnosti alkylaminů,[104] byla připravena slitina Ag/Pd. Celkově 2,0 mmol tetradekanoátu stříbrného a palladnatého bylo rozpuštěno v 2,85 cm^3 tripropylaminu a celá směs byla pod inertní atmosférou zahřívána 1 hodinu při teplotě 100 °C. Poté byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu a promyta acetonem a poté toluenem. Autoři měnili poměry kovů. Velikost částic charakterizovali metodou TEM. Složení získaných částic získali pomocí PXRD. Průměrnou velikost částic a výsledný molární poměr kovů v závislosti na výchozích poměrech shrnuje **Tabulka 15** .

Tabulka 15: Velikost a chemické složení nanočástic slitiny Ag/Pd v závislosti na změně výchozího poměru obou kovů

Výchozí molární poměr Ag/Pd	Molární poměr Ag/Pd získaných částic	Průměr nanočástic [d] = nm
85/15	84/16	3,5 ± 0,5
50/50	52/48	2,7 ± 0,3
15/85	17/83	2,5 ± 0,3

Z výpočtu mřížkové konstanty připravených částic vyplývá, že se nejedná o core/shell strukturu, ale skutečně o slitinu obou kovů. Z difraktogramů za použití Debye-Scherrerovy rovnice byla vypočítána velikost, která se pohybovala v rozmezí 3,2–3,7 nm, což dobře koreluje s TEM výsledky.[120]

Nanočástice slitiny Cu/Ni byly získány redukcí pentan-2,4-dionátů v horké směsi oktadec-1-en + oleylamin. 20 cm^3 této směsi rozpouštědel v poměru objemů 1/1 bylo pod vakuem udržováno při teplotě 140 °C 20 minut k odstranění zbytkové vody a kyslíku. Poté bylo vakuum vyměněno za plynný dusík a teplota rozpouštědel se zvyšovala. Při teplotě 230 °C byl vstříknut roztok pentan-2,4-dionátů obou kovů v požadovaném molárním poměru a celkovém množství 2 mmol, rozpuštěným v 1 cm^3 oleylaminu. Reakce byla udržována 10 minut a poté ochlazena na laboratorní teplotu. K roztoku byl přidán ethanol, který způsobil sražení nanočástic a tím usnadnil jejich odstředění. Nanočástice byly třikrát promyty směsí hexan/methanol v poměru 1/3 a poté dispergovány v hexanu. Velikost připravených nanočástic byla charakterizována metodou TEM. Změny velikostí částic v závislosti na navážených molárních poměrech kovů a objemových poměrech oktadec-1-enu/oleylaminu uvádí **Tabulka 16**. Reakční teplota byla vždy 230 °C, celkové množství kovů 2 mmol a objem rozpouštědel 20 cm^3.

Tabulka 16: Změna velikosti nanočástic slitiny Ni/Cu v závislosti na změně molárních poměrů obou kovů a objemových poměrů oktadec-1-en/oleylamin

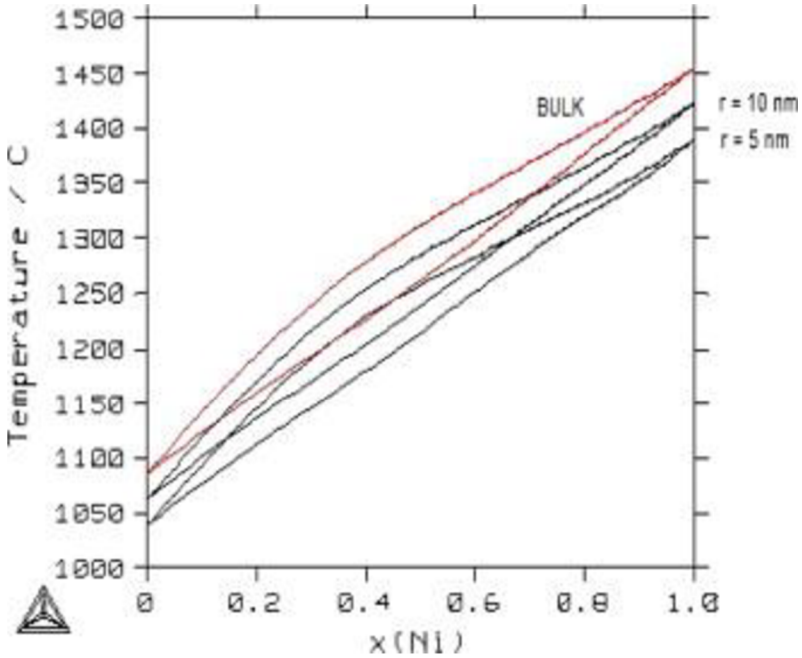
Molární poměr Ni/Cu	Objemový poměr oktadec-1-en/oleylamin	Průměr nanočástic [d] = nm
4/1	1/1	27,3 ± 2,4
3/2	1/1	23,1 ± 2,1
1/1	1/1	22,7 ± 1,7
2/3	1/7	17,8 ± 3,4
1/4	1/7	19,3 ± 4,4

Stejným postupem, ale s poloviční koncentrací pentan-2,4-dionátu nikelnatého byly ve směsi rozpouštědel s objemovým poměrem oktadec-1-en/oleylamin = 3/5 připraveny nanočástice niklu, jejichž průměr dosahoval 22,3 ± 3,4 nm.

Autoři zkoušeli změnit reakční teplotu při jinak zachování ostatních podmínek. Molární poměr Ni/Cu = 1/1. Připravené částice charakterizovali metodou TEM. Při teplotě 220 °C vznikalo menší množství částic s širokou distribucí velikostí. Při teplotě 250 °C se objevovaly veliké agregáty částic, z nichž část připomínala tyčinky. Z těchto výsledků prohlásili reakční teplotu 230 °C za nejvhodnější.

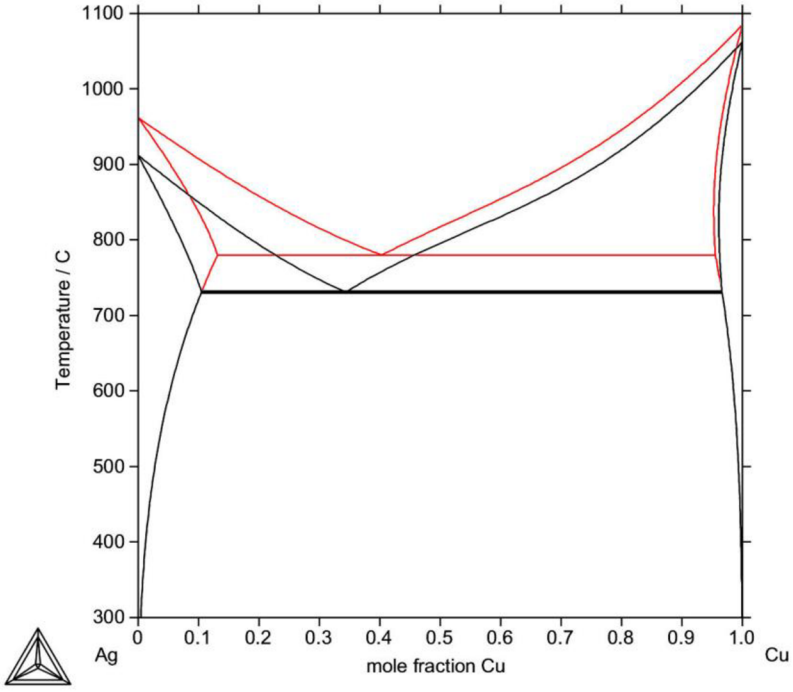
V práci je také sledován vliv množství oktadec-1-enu ve směsi s oleylaminem na výslednou velikost a tvar připravených nanočástic slitiny Cu/Ni v molárním poměru 1/1. Reakční teplota byla 10 minut a měnil se pouze objemový poměr oktadec-1-en/oleylamin. Z TEM snímků vyplývá, že s rostoucím množstvím oktadec-1-enu roste i průměrná velikosti částic a rozšiřuje se i šířka distribuce jejich velikostí. Již při objemovém poměru oktadec-1-en/oleylamin = 3/1 se na snímcích objevují tyčinkovité nanočástice.[121]

Na tuto práci navázala naše pracovní skupina, která se zaměřila na ověření vypočítaného fázového diagramu nanočástic této slitiny, který je uveden na **Obr. 15**. Pracovní postup byl obdobný jako v předešlé práci. Autoři však připravené nanočástice navíc charakterizovali pomocí DLS a zjistili, že hydrodynamický průměr se výrazně liší od velikosti získané pomocí TEM. Závislost poměru hydrodynamického průměru a průměru dle TEM na hydrodynamickém průměru je prakticky exponenciální. Tedy s klesajícím průměrem částic je rozdíl mezi hydrodynamickým průměrem a průměrem dle TEM výraznější. Naměřená hodnota teploty tání u slitiny obsahující 11,1 % Ni prakticky koreluje s vypočítanou hodnotou, a autorům se tak pro toto složení povedlo potvrdit teoretická data.[122]



Obr. 15: Fázový diagram slitiny Cu/Ni s hodnotami pro kompaktní materiál a pro nanočástice s poloměry 5 a 10 nm[T22]

Metoda CALPHAD byla také využita pro výpočet fázového diagramu slitiny Cu/Ag. Tato slitina má eutektický bod tání při molárním poměru kovů Cu/Ag = 0,601/0,399. Teplota tání při eutektickém poměru je 779,9 °C. Vypočítaný fázový diagram ukazuje křivku fázových rovnovah pro nanočástice s průměrem 20 nm. Teplota tání při eutektickém poměru těchto částic je 730,7 °C. Fázový diagram je znázorněn na **Obr. 16**.



Obr. 16: Fázový diagram slitiny Cu/Ag s hodnotami pro kompaktní materiál (červená křivka) a pro nanočástice s průměrem 20 nm (černá křivka)

Redukce ve směsi ethanol/voda

Redukci alkoholem můžeme zvolit i pro přípravu nanočástic slitin kovů. Veliké využití tato metoda nachází při syntéze slitin palladia, které jsou často používány jako účinné katalyzátory.

Slitina Au/Pd má potenciální katalytické využití při hydrogenacích. Nanočástice této slitiny byly připraveny redukcí v roztoku ethanol/voda = 1/1. 0,033 mmol $H[AuCl_4]$ bylo rozpuštěno v 25 cm^3 vody. K tomuto roztoku bylo přidáno stejné množství $PdCl_2$ v 25 cm^3 ethanolu. 1,36 mmol PVP bylo zde použito jako tenzid. Celá směs byla pod inertní atmosférou dvě hodiny refluxována při teplotě asi 100 °C. Poměry kovů se mohly měnit, vždy ale jejich celková koncentrace musela být 0,033 mmol v 50 cm^3. Z výsledků TEM analýzy vyplývá, že nanočástice slitiny mají užší distribuci velikostí v porovnání s elementárními kovy obzvláště, když slitina obsahuje více jak 80 % Au. Jejich průměrná velikost roste s rostoucím poměrem Au/Pd. Při poměru 1:4 dosahuje průměrná velikost částic 1,6 nm. Tato slitina vykazuje vyšší katalytickou aktivitu při selektivní částečné hydrogenaci cyklookta-1,3-dienu, než nanočástice elementárního Pd. Tato vlastnost souvisí s povrchovou strukturou částic.[(123)]

Obdobným postupem byla připravena slitina Pd/Pt. 0,033 mmol $PdCl_2$ bylo rozpuštěno v 25 cm^3 ethanolu. Stejné množství $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ bylo rozpuštěno v 25 cm^3 vody. Oba roztoky byly za laboratorní teploty smíchány a bylo k nim přidáno 151 mg PVP. Poměry obou kovů se mohly měnit, ale celková koncentrace kovů musela zůstat 0,66 mmol dm^{-3}. Celá směs byla pod inertní atmosférou při teplotě 90–95 °C refluxována jednu hodinu. Připravené nanočástice byly dispergované, prakticky bez agregátů s úzkou distribucí velikostí částic. Průměrná velikost částic se jen mírně měnila s poměry kovů a vždy se pohybovala v rozmezí 1,5 až 2,2 nm. Největší částice byly získaný při poměru Pd/Pt = 10/1, nejmenší při poměru Pd/Pt = 4/1. Tímto způsobem byly připraveny i elementární kovy. Nanočástice Pt dosahovaly průměrné velikosti 1,9 nm a Pd 2,5 nm. Katalytické účinky byly zkoumány také na cyklookta-1,3-dienu a nejvyšší účinnost vykazovala slitina obsahující 80 % Pd.[(124),(125)]

Velmi podobným postupem byla připravena i slitina Pd/Rh. Jako prekurzor rhodia byl použit vodný roztok $RhCl_3$. Poměry i podmínky reakce zůstaly stejné. Nanočástice Rh měly průměrnou velikost 3,3 a Pd 2,2 nm, což v podstatě odpovídá velikosti z předešlé práce. S rostoucím množstvím Rh ve slitině, rostla i průměrná velikost částic. Při poměru Pd/Rh = 1/1 dosahovala průměrná velikost hodnoty 2,8 nm a při poměru 1/2 3,2 nm.[(126)]

2.6 Charakterizace nanočástic

K charakterizaci nanočástic mohou sloužit různé metody. Jedním z nejdůležitějších cílů charakterizace je stanovení jejich velikosti a tvaru. Tyto vlastnosti lze určit pomocí dynamického rozptylu světla (DLS), transmisní a skenovací elektronovou mikroskopií (TEM a SEM) a maloúhlovým rozptylem rentgenového záření (SAXS). Další možností je použití práškové rentgenové difraktometrie (PXRD) s jejíž pomocí může být stanovena velikost částic, krystalická modifikace, přítomnost nečistot a dalších fází. Důležitou charakteristickou vlastností je povrchová plasmonové resonance, která se určuje metodou ultrafialovo-viditelnou spektroskopií (UV-VIS). Elementární složení nanočástic slitin kovů lze určit pomocí nejrůznějších analytických metod, například opticko-emisní spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), či atomovou absorpční či emisní spektroskopií (AAS, AES) a dalšími technikami. Organické látky na povrhu

nanočástic lze charakterizovat například hmotnostní spektrometrií (MS) a infračervenou spektroskopií (IR).

V této kapitole se budu věnovat specifickým metodám pro charakterizaci nanočástic, tedy především: DLS, TEM, SEM a SAXS.

2.6.1 Dynamický rozptyl světla (DLS)

DLS je zkratkou pro **D**ynamic **L**ight **S**cattering, někdy se tato technika nazývá **P**hoton **C**orrelation **S**pectroscopy (PCS). Tato metoda poskytuje především informace o velikosti, ale i tvaru nanočástic. Vzorek, obsahující nanočástice je prosvícen laserovým paprskem. Osvětlením malých částic dochází k rozptylu světla. Toto rozptýlené záření dopadá na detektor. Výsledkem je obrazec skládající se z tmavých a světlých oblastí. Světlé oblasti jsou v bodech, kde na detektor dopadá rozptýlené světlo a tmavé, kde se fáze světelné vlny navzájem ruší. Tento popis platí pro nehybný systém. Vlivem Brownova pohybu se však částice neustále pohybují. Pro DLS je důležitý fakt, že malé částice se pohybují rychleji než velké. Vztah mezi velikostí a rychlostí částic v důsledku Brownova pohybu popisuje Stokes-Einsteinova rovnice (8). Pohybující se částice způsobují neustálou změnu detekovaného obrazu. Pro velmi krátký časový úsek jsou tyto změny velice malé a výsledky pak korelují. Těchto krátkých časových úseků je během jednoho měření veliký počet a jednotlivé výsledky jsou zaznamenávány. S rostoucím počtem měření dochází ke stále se zmenšující korelaci k prvnímu záznamu. Použitím korelační funkce, lze vypočítat průměrnou velikost částic, protože ta souvisí s jejich rychlostí. Pokud jsou částice malé, jejich rychlost je vyšší a korelační křivka se dříve rozkládá. U větších částic je tomu obráceně. V korelační křivce jsou zahrnuta všechna data z měření rozptylu světla. Zavedením korelační křivky do exponenciálního tvaru můžeme vypočítat difuzní koeficient *(D)*, který je poté využit ke stanovení hydrodynamického průměru částic.

$$D_H = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{3\pi\eta D} \tag{8}$$

D_H: Hydrodynamický průměr

k: Boltzmannova konstanta

f: Součinitel tření částice

η: Viskozita rozpouštědla

T: Termodynamická teplota

D: Difuzní koeficient

Po vyhodnocení naměřených dat nabízí software řadu výsledků. Tato práce se nejvíce zaměřuje na tři druhy výsledků.

Průměrná velikost Z (Z-Average): Někdy nazývané „průměr součinitelů“, pro DLS je to nejdůležitější parametr, který umožňuje korelaci výsledků s jinými metodami stanovení velikosti částic. Tento parametr je srovnatelný pouze tehdy, jestliže je vzorek monomodální monodisperzní a obsahuje sférické částice. Analýza součinitelů poskytuje dvě hodnoty – průměrnou velikost a šířkový parametr = index polydisperzity. Analýza součinitelů je přiřazení polynomu k přirozenému logaritmu korelační funkce G1:

$\ln [G1] = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 \ldots$

b – součinitel druhého řádu, nebo difuzní koeficient průměru z.

t - čas

Ve standardní analýze se počítají první tři výrazy a, b, c.

Výpočet průměrné velikosti hydrodynamického průměru znázorňuje rovnice (9)[127]

$$D_Z = \frac{\sum S_i}{\sum \left(S_i / D_i \right)} \tag{9}$$

D_Z: Průměr součinitelů

S_i: Intenzita rozptýleného záření částicí i

D_i: Průměr částice i

Index polydisperzity (Pdi): Pdi se vypočítá z korelační funkce G1: $Pdi = 2c/b^2$.

Průměry maxim: Hodnota váženého průměru velikostí částic. Vážený průměr je vypočítán z intenzit rozptýleného světla na částicích s určitým průměrem.[128]

2.6.2 Transmisní a skenovací elektronová mikroskopie (TEM, SEM)

Optické mikroskopy k zobrazování využívají elektromagnetické záření ve viditelné oblasti. Rozlišení těchto mikroskopů je omezeno difrakčním limitem, který tvoří přibližně polovina vlnové délky použitého záření. Na rozdíl od optických mikroskopů, elektronové mikroskopy k zobrazování využívají elektrony. Podle Luise de Broglieho rychle letící částice mají mimo částicového také vlnový charakter. První TEM byl sestrojen v roce 1932 a SEM v roce 1938.

Konstrukce elektronového mikroskopu je do jisté míry podobná klasickým optickým mikroskopům. Princip je stejný. Ozáření vzorku a poté zvětšení jeho obrazu. Hlavní odlišnosti jsou díky využívaní elektronů. Ty jsou získávány z elektronové trysky (popř. děla), což je součástka, ze které jsou za určitých podmínek emitovány elektrony, které jsou následně urychleny, fokusovány na pozorovaný vzorek a poté detekovány.

Základními částmi TEM jsou kondenzor, objektiv a projektor. Kondenzor zaostřuje elektronové paprsky na vzorek. Promítá ohnisko elektronové trysky na vzorek a zajišťuje homogenní a intenzivní ozáření. Kondenzor společně s elektronovou tryskou tvoří ozařovací část TEM. Zobrazovací část TEM se skládá z prostoru pro vzorek, objektiv, projektor a luminiscenční stínítko. Někdy také CCD kamera pro zaznamenání obrazu. Objektiv tvoří obraz. Obvykle se skládá z jedné elektromagnetické čočky. Projektor jich obsahuje až čtyři a promítá objektivem vytvořený obraz na stínítko. Součástí TEM jsou také clonky, které zužují průměr zobrazujícího svazku elektronů. TEM je schopný obraz vzorku zvětšit až milionkrát.

Detektorem urychlených elektronů je stínítko pokryté luminoforem, které převede obraz do viditelné oblasti. Luminofor v závislosti na dodané energii a množství dopadajících elektronů emituje různě intenzivní světlo o zhruba stejné vlnové délce. V současnosti se obraz zaznamenává v digitální podobě především pomocí CCD kamer.

Pro TEM měření je nutné vysoké vakuum k zamezení nežádoucím srážkám emitovaných elektronů s okolními atomy a molekulami. Důležitá je také správná příprava vzorku, který musí být ultratenký k průchodu elektronů skrz něj. Při srážkách emitovaných elektronu s elektrony ve vzorku dochází k emisi charakteristického rentgenového záření.

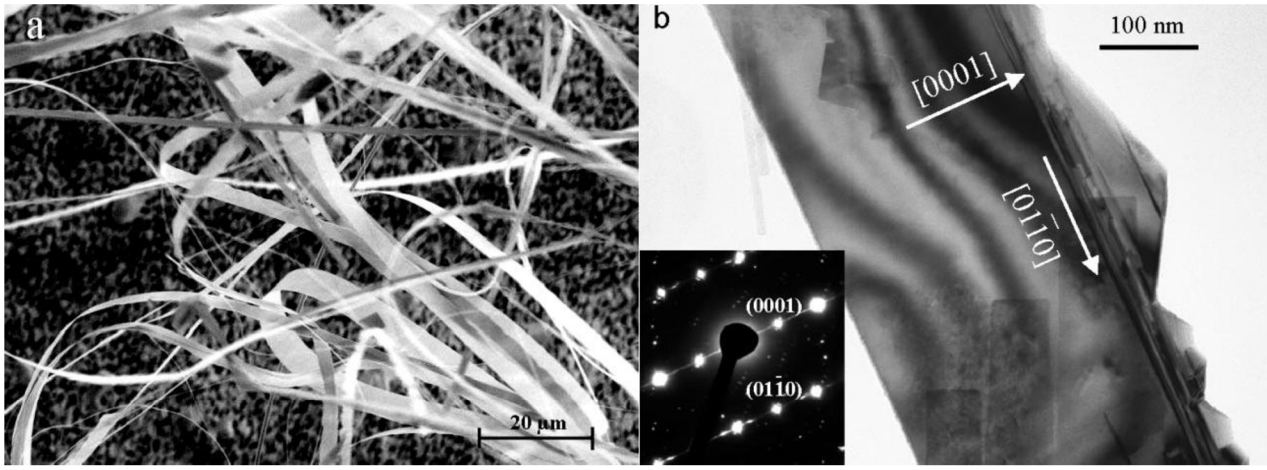
Skenovací elektronová mikroskopie zobrazuje především povrch vzorku. Tento obraz vzniká interakcí primárních (emitovaných) elektronů, které při dopadu na vzorek pronikají do jeho určité hloubky, kde dochází k následným interakcím při nichž jsou produkovány další signály – sekundární elektrony, Augerovy elektrony, rentgenové záření. Tyto signály se poté různým způsobem využívají k získání výsledného obrazu. K zobrazování povrchů se využívají sekundární a zpětně odražené elektrony. Sekundární elektrony jsou elektrickým polem mřížky kolektoru sebrány z povrchu vzorku a dopadají na scintilátor, v němž dochází k emisi fotonů, jehož signál je ve fotonásobiči převeden na elektrický impuls a ten je nadále zesilován elektrickým obvodem v detektoru. Sekundární elektrony musí být před dopadem na scintilátor urychleny, kvůli jejich nízké energii. Stejným napětím jsou odražené (primární) elektrony naopak brzděny. Detekce obou typů elektronů probíhá odděleně a uživatel si tak může vybrat mezi měřením sekundárních či odražených elektronů. Měřením sekundárních elektronů jsou získávány informace o tvarech vzorku, zatímco odražené elektrony přináší informace o protonovém čísle atomů vzorku. V tomto režimu zobrazování se těžší prvky jeví jako světlá místa, díky většímu množství odražených elektronů.

Emitované charakteristické rentgenové záření lze u TEM i SEM využít k prvkové analýze vzorků.

Pro SEM analýzu je nezbytné, aby povrch preparátu byl vodivý. V případě, že vzorek není vodivý z jeho podstaty, je na něj naprášená tenká vrstva uhlíku či kovů, zpravidla zlata nebo palladia. Tato vodivá vrstva eliminuje povrchový náboj, který vzniká při bombardování vzorku elektrony. Tato vrstva také ztěžuje elementární analýzu preparátu možným překryvem píků naprášeného kovu.

Základní rozdíl mezi TEM a SEM je v interakci elektronů se vzorkem. U TEM elektrony vzorkem procházejí, kdyžto u SEM na vzorek dopadají. V obou případech dochází k pružnému a nepružnému rozptylu elektronů. Při pružném rozptylu nedochází k výraznému poklesu energie elektronů. Při nepružném rozptylu se emitované elektrony srážejí s elektrony ve vzorku a dochází k výraznému poklesu jejich energie a změní se i vlnová délka, což negativně ovlivní výsledný obraz. Tento vliv roste se zvětšující se tloušťkou vzorku a s klesajícím urychlovacím napětím.

Dalším rozdílem je získaný výsledný obraz. Prostřednictvím TEM získáváme pseudo-3D strukturu, zatímco pro SEM jsou charakteristické 3D snímky s vysokou hloubkou ostrosti. Rozdíly jsou také ve zvětšení a rozlišení. SEM umožňuje zvětšení až 600 000krát a rozlišovací meze až 1 nm. S rostoucím zvětšením klesá hloubka ostrosti[129]. Srovnání výsledků TEM a SEM stejného preparátu nabízí **Obr. 17**.



Obr. 17: Srovnání SEM(*a*) a TEM(*b*) snímku nanopásů ZnS[130]

2.6.3 Maloúhlový rozptyl rentgenového záření (SAXS)

Tato metoda slouží k určení velikosti a tvaru nanočástic. Při charakterizaci využívá snímání rozptylu rentgenového záření pod malým úhlem. K rozptylu rentgenového záření dochází, když je elektronová hustota vzorku nehomogenní, tedy například obsahuje-li roztok nanočástice. Procházející rentgenové záření interaguje s elektrony vzorku, ty rezonují při stejné frekvenci a emitují koherentní vlnu záření, která se šíří celým vzorkem. Tyto vlny jsou elektrony rozptylovány pod úhlem 2θ a jejich dráhový posun je 1λ. Ze superpozice těchto vln je vypočítán tvar a velikost částice. Malý úhel je využíván kvůli teoreticky maximálnímu rozptylu rentgenového záření pod úhlem = 0°. Při tomto úhlu jsou všechny vlny přesně ve fázi.

Výsledkem tohoto měření je distribuce velikostí částic v roztoku, a také model průměrné částice se všemi rozměry.[131]

2.6.4 Prášková rentgenová difraktometrie (PXRD)

Tato metoda charakterizace využívá interakce vzorku s rentgenovým zářením. Interakce se řídí Braggovým zákonem (10), jehož průběh znárodňuje **Obr. 18**.[134]

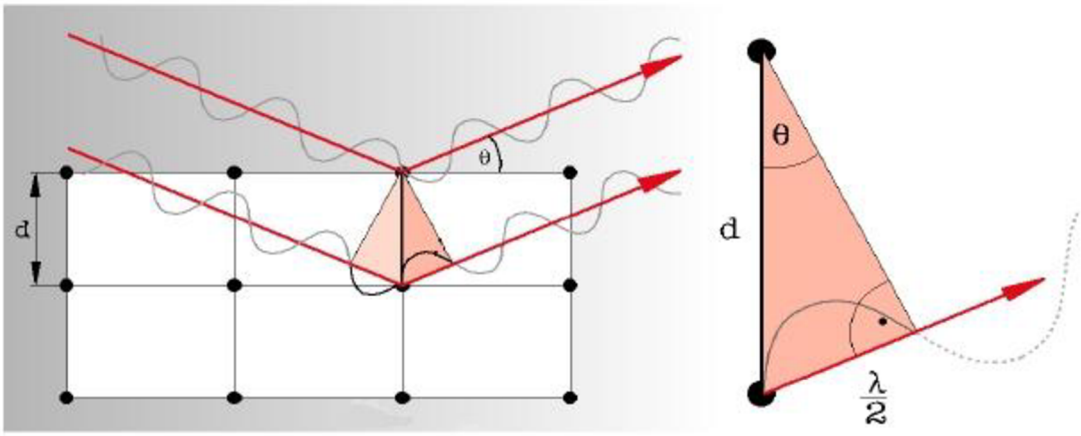
$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (10)$$

n: řád difrakce

λ: vlnová délka rentgenového záření

d: mezirovinná vzdálenost

θ: úhel dopadu rentgenového záření



Obr. 18: Znázornění Braggova zákona[134]

Práškovou rentgenovou difrakci lze využít k určení strukturní fáze, složení práškových vzorků a také k výpočtu průměrné velikosti krystalitů, kde se využívá Debye-Scherrerova rovnice (11).[133]

$$\tau = \frac{K\lambda}{B\cos\Theta} \qquad (11)$$

τ: velikost krystalitů

K: tvarový faktor

λ: vlnová délka rentgenového záření

B: šířka difrakce v poloviční výšce

θ: Braggův úhel

Hodnoty tvarového faktoru pro jednotlivé předpokládané tvary nanočástic shrnuje **Tabulka 17**.

Tabulka 17: Tvarový faktor K různých tvarů částic[134]

Tvar částice	Tvarový faktor K
Koule	0,89
Krychle	0,83–0,91
Tetraedr	0,73–1,03
Oktaedr	0,82–0,93

U nanočástic lze za určitých okolností předpokládat, že velikost krystalitu odpovídá velikosti jedné nanočástice a to především při kombinaci PXRD a TEM analýzy.

3 Experimentální část

3.1 Metodika

Cílem práce bylo připravit a charakterizovat nanočástice slitiny Cu/Ag. Pozoroval jsem vliv změny výchozích látek a jejich poměru na výsledné vlastnosti nanočástic. Především jsem se zaměřil na stanovení jejich velikosti různými technikami a srovnání jednotlivých výsledků. Dalšími sledovanými faktory bylo složení výsledných nanočástic, povrchová plasmonová rezonance, teplota tání a povrch nanočástic. Snažil jsem se experimentálně potvrdit vypočítaný fázový diagram této nanoslitiny.

Příprava byla prováděna v bezvodém prostředí pod inertní atmosférou na vakuové lince za pomocí Schlenkových nádob.

Pro analýzu výchozích látek a produktů byly využity fyzikálně-chemické metody za použití těchto přístrojů.

Dynamický rozptyl světla

Vážený průměr hydrodynamických průměrů částic, průměr součinitelů a index polydisperzity částic byly stanoveny pomocí přístroje Zetasiser Nano ZS za teploty 25 °C. Přístroj umožňuje měření velikostí v rozmezí 0,6 nm až 6 μm. Částice musí být dispergovány v rozpouštědle. Jakákoliv nečistota při měření může způsobit zásadní zkreslení výsledků analýzy. Všechny vzorky byly před analýzou přefiltrovány pomocí filtrů Syringe 30 mm, PTFE, 0,45 μm.

Uváděné hodnoty v tabulce jsou průměrem tří měření stejného vzorku. Pro kontrolu stability a rychlosti sedimentace větších částic či nečistot byly některé vzorky uchovány v kyvetě přímo v přístroji a měřeny opět druhý den. Symbol „*“ v řádcích D_z a Pdi označuje vzorky za nevhodné ke stanovení průměru součinitelů a polydisperzního indexu. Takto označené vzorky nebyly dále zahrnuty do výpočtu průměru ve sloupci označeném Ø.

Prášková rentgenová difraktometrie

Práškové rentgenové difraktogramy byly získány pomocí zařízení Bruker D8 Advance s Cu anodou ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,54184 Å) a variabilními divergenčními clonami v úhlové oblasti 6–80° úhlu 2Θ při Θ-Θ reflexní Bragg-Brentano parafokusační geometrii. Vzorek byl rovnoměrně nanesen na křemíkovou destičku, a poté byl charakterizován v reflexním módu.

V transmisním módu byly naměřeny difraktogramy na přístrojích Stoe-Cie difraktometr STADI P. Zdrojem rentgenového záření byla Co lampa ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,788965 Å) s napětím 40 kV a elektrickým proudem 25 mA Součástí přístroje byl také Ge(111) monochromátor. Difraktované záření bylo analyzováno PSD detektorem.

Práškové rentgenové difraktogramy byly také získány pomocí přístroje SmartLab Rigaku. Zdrojem rentgenového záření byla Cu lampa fine focus ($\lambda_{K\alpha1}$ = 1,54060 Å, $\lambda_{K\alpha2}$ = 1,54443 Å a $\lambda_{K\beta}$ = 1,39225 Å) s napětím 40 kV a elektrickým proudem 30 mA. Měření bylo prováděno v parallel beam uspořádání v transmisním módu kde byl primární svazek fixní a pohyboval se detektor o daný úhel. Difraktované záření bylo analyzováno bodovým detektorem s rozsahem 5–80°, krok

0,02° s rychlostí 4° min^{-1}. Vzorek byl manuálně rozmělněn v achátové třecí misce s tloučkem a pomocí indulony uchycen mezi dvě fólie.

Maloúhlový rozptyl rentgenového záření

Měření maloúhlového rozptylu rentgenového záření bylo provedeno na přístroji Rigaku Biosaxs 1000 za teploty 25 °C po dobu 10 minut. Vlnová délka použitého rentgenového záření byla λ = 1,54 Å. Jako detektor sloužil PILATUS 100K, Dectris Ltd. Všechny vzorky byly charakterizovány jako koloidní roztoky v hexanu, buď v originálních kapilárách dodaných výrobcem nebo v zatavených kapilárách z borosilikátového skla.

Transmisní a skenovací elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie byla provedena pomocí elektronového mikroskopu Philips CM 12 TEM/STEM s EDAX Phoenix EDS, a také pomocí JEOL JEM2010 a 3010 vybavenými EDX detektory a CCD kamerami s rozlišením 1024x1024 pixelů.

Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie byla provedena na přístroji TEM JEOL JEM-2100F s možným bodovým rozlišením 0,23 nm a s analyzátorem Oxford Instruments pro EDX analýzu. Jako detektor byl použit X-Max 80 mm^2.

Skenovací elektronová mikroskopie byla provedena pomocí přístroje LYRA 3 XMU FEG/SEM-SIB od firmy Tescan s analyzátorem Oxford Instruments pro EDX a EBSD analýzu.

Ultrafialovo-viditelná spektroskopie

UV-VIS spektra byla naměřena za pomoci dvoupaprskového skenovacího spektrofotometru Unican UV4 (Chromspec). Zdrojem záření je deuteriová a wolframová lampa. Přístroj je také vybaven monochromátorem s vysokým rozlišením, polovodičovou fotodiodou a fotonásobičem, který funguje jako detektor. Vzorky byly charakterizovány v křemenných kyvetách v rozmezí vlnových délek 220–800 nm. Jako blank byl vždy použit hexan. U vzorků nebyla blíže specifikována koncentrace nanočástic.

Diferenční skenovací kalorimetrie

Termická analýza byla provedena přístrojem STA409 CD/3/403/5/G Netzsch s rychlostí ohřevu 10 K min^{-1} v inertní atmosféře Ar6N rychlostí průtoku 70 cm^3 min^{-1} a zirkoniovým getrem. Přibližně 5 mg vzorku bylo umístěno do čistého korundového kelímku a přikryto korundovým víčkem. Pro tuto analýzu byly dispergované nanočástice v hexanu přefiltrovány filtrem Syringe 33 mm, PTFE 0,45 μm a pod inertní atmosférou vysušeny do formy lepivé tmavé hmoty.

Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena metodou opticko-emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem na přístroji iCAP 6500 Duo (Thermo). Příkon přístroje dosahuje maximálně hodnoty 1350 W a je generovaný polovodičovým zdrojem na frekvenci 27,12 MHz. Spektrální rozsah přístroje je 166–847 nm. Ke stanovení množství mědi byly použity čáry 324,7 nm nebo 327,3 a v případě stříbra 328,0 nm nebo 338,2 nm.

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla naměřena za pomocí přístroje FTIR Bruker Tensor 27 (měřicí oblast 4000–400 cm^{-1}, rozlišení 2 cm^{-1}). Vzorky byly měřeny v KBr tabletě připravené promícháním 150 mg KBr a asi 2 mg vzorku. Tato směs byla následně slisována na ručním lisu.

Hmotnostní spektrometrie – přímý vstup

Hmotností spektrometrie s přímým vstupem byla provedena za pomocí spektrometru SQ Quantum XLS vybaveným DIP sondou od firmy Thermo Scientific. Teplotní program DIP sondy byl 30 s drženo 30 °C, následně zahříván až na teplotu 450 °C s rychlostí ohřevu 100 °C min^{-1}, poté byl vzorek udržován 30 s při teplotě 450 °C. Charakterizované nanočástice byly třikrát promyty směsí methanol + hexan, a poté alespoň 12 hodin vysušovány pod inertní atmosférou

3.2 Použité chemikálie

Dusičnan stříbrný p. a., Mr = 169,87 g mol^{-1}, CAS číslo: 7761-88-8

Acetonitril ≥ 99,9 %, Sigma Aldrich, Mr = 41,05 g mol^{-1}, CAS číslo: 75-05-8

Dodecylamin 98 %, Sigma Aldrich, Mr = 185,35 g mol^{-1}, Tt = 27–29 °C, CAS číslo: 124-22-1

Oleylamin 80–90 %, Sigma Aldrich, Mr = 267,49 g mol^{-1}, T_v = 348–350 °C, CAS číslo: 112-90-3, sušeno sodíkem za přítomnosti benzofenonu, destilováno za sníženého tlaku

Oktadec-1en 90 %, Sigma Aldrich, Mr = 252,48 g mol^{-1}, T_v = 314,4±5,0 °C, CAS číslo: 112-88-9, sušeno sodíkem za přítomnosti benzofenonu, destilováno za sníženého tlaku

Ethanol technický, Mr = 46,07 g mol^{-1}, CAS číslo: 64-17-5

Methanol p. a., Mr = 32,04 g mol^{-1}, CAS číslo: 67-56-1

Hexan čistý, Mr = 86,18 g mol^{-1}, CAS číslo: 110-54-3

Pentan-2,4-dionát měďnatý = bis(acetylacetonáto) měďnatý komplex 97 %, Sigma Aldrich, Mr = 261,76 g mol^{-1}, CAS číslo: 13395-16-9

Octan sodný trihydrát, Mr = 136,08 g mol^{-1}, CAS číslo: 6131-90-4, krystalová voda odstraněna sušením přes noc v sušárně při 110 °C

Malonát sodný čistý, Mr = 148,03 g mol^{-1}, CAS číslo: 141-95-7

Oleát sodný čistý, Mr = 304,44 g mol^{-1}, CAS číslo: 143-19-1

Dusičnan měďnatý trihydrát, Mr = 241,60 g mol^{-1}, CAS číslo: 10031-43-3

3.3 Příprava výchozích látek

Dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný

$AgNO_3$ (11,05 g, 65,03 mmol) byl rozpuštěn v 50 cm^3 acetonitrilu. Vytvořil se čirý roztok, ke kterému byl přidán kalný roztok dodecylaminu (24,10 g, 130,0 mmol) v 300 cm^3 acetonitrilu. Okamžitě se vytvořila bílá sraženina. Celá směs byla tři hodiny míchána za laboratorní teploty. Poté byla na Büchnerově nálevce za sníženého tlaku bílá sraženina odfiltrována, třikrát promyta acetonitrilem a vysušena za nepřístupu světla. Výtěžek reakce: 88,45%. Reakce probíhá dle rovnice (12).[105]

$$AgNO_3 + 2\,CH_3(CH_2)_{11}NH_2 \longrightarrow [Ag(CH_3(CH_2)_{11}NH_2)_2]NO_3 \qquad (12)$$

Analýza produktu (M_r = 540,68 g mol^{-1})

IR (KBr tableta [ν] = cm^{-1}): 834 (ν NO_3^-), 1383 (ν_{as} NO_3^-), 2850 (ν CH), 2919 (ν_{as} CH_2), 2955 (ν_{as} CH_3), 3269, 3325 (ν_{as} NH_2),

ICP-OES: obsah stříbra: 19,9 %, čistota: 99,7 %

Octan stříbrný

Octan sodný (342,6 mg, 4,177 mmol) jsem rozpustil v 10 cm^3 vody. Vznikl nažloutlý roztok ke kterému jsem za stálého míchání pomalu přikapával roztok dusičnanu stříbrného $AgNO_3$ (682,7 mg, 4,019 mmol) v 10 cm^3 vody. Po přidání veškerého $AgNO_3$ se objevila bílá sraženina, která byla po uplynutí jedné hodiny za sníženého tlaku odfiltrována na Büchnerově nálevce. Sraženina byla promyta vodou a vysušena za nepřístupu světla. Rozpustnost octanu stříbrného ve 100 cm^3 vody při teplotě 25 °C je 1,111 g, výtěžek reakce byl 67,12 %. Reakce probíhá dle rovnice (13).

$$AgNO_3 + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOAg + NaNO_3 \qquad (13)$$

Analýza produktu (M_r = 166,91 g mol^{-1})

IR (KBr tableta [ν] = cm^{-1}): 624 w, 651 m, 925 w, 1019 w, 1385 m (δ_s CH_3), 1410 s (ν_{as} COO^-), 1571 s (ν_{as} COO^-), 2853 w (ν_s CH_3), 2925 w (ν_{as} CH_3)

ICP-OES: obsah stříbra: 63,4 %, čistota: 98,1 %

Malonát stříbrný

$AgNO_3$ (1035,9 mg, 6,0982 mmol) byl rozpuštěn v 10 cm^3 vody. Malonát sodný 436,3 mg, 2,948 mmol) byl rozpuštěn v 20 cm^3 vody. Oba roztoky byly slity a míchány za laboratorní teploty jednu hodinu. Výsledná suspenze byla přefiltrována na Büchnerově nálevce za sníženého tlaku a získaná bílá sraženina byla promyta vodou, a vysušena v exsikátoru, který byl zakryt proti procházejícímu světlu. Výtěžek reakce byl 806,2 mg, což činí 86,00 %. Reakce probíhá dle rovnice (14).

$$2\,AgNO_3 + CH_2(COONa)_2 \longrightarrow CH_2(COOAg)_2 + 2\,NaNO_3 \qquad (14)$$

Analýza produktu (M_r = 317,78 g mol^{-1})

IR (KBr tableta [ν] = cm^{-1}): 589 w, 613 w, 701 w, 816 w, 938 w, 956 w, 1190 w, 1268 w, 1370 m, 1402 m (ν_{as} COO^-), 1435 m (δ CH_2), 1548 s, 1586 s (ν_{as} COO^-), 1645 w, 2852 w (ν_s CH_2), 2924 w (ν_{as} CH_2)

ICP-OES: obsah stříbra: 66,1 %, čistota: 97,4 %

Oleát stříbrný

Oleát stříbrný byl připravený smícháním 10 cm^3 roztoku $AgNO_3$ (500,3 mg, 2,945 mmol) a 10 cm^3 roztoku oleátu sodného (896,0 mg, 2,943 mmol). Po smíchání se objevila bílá sraženina. Reakce byla míchána jednu hodinu, a poté byla tato sraženina za sníženého tlaku odfiltrována na Büchnerově nálevce. Sraženina byla promyta vodou a v Petriho misce obalená alobalem umístěna do exsikátoru, kde byla za nepřístupu světla vysušena. Výtěžek reakce byl 81,73 %. Reakce probíhá dle rovnice (15).

$$AgNO_3 + CH_3(CH_2)_7(CH)_2(CH_2)_7COONa \longrightarrow CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOAg + 2\ NaNO_3 \quad (15)$$

Analýza produktu (M_r = 389,32 g mol^{-1})

IR (KBr tableta [ν] = cm^{-1}): 721 m, 1385 m (δ_s CH_3), 1411 s (ν_{as} COO^-), 1465 m, 1561 s (ν_{as} COO^-), 1637 m–s, 2853 w (ν_s CH_3), 2924 w (ν_{as} CH_3), 2955 m, 3007 w (ν CH)

ICP-OES: obsah stříbra: 25,66 %, čistota: 107,98 %

Oleát měďnatý

Oleát měďnatý byl připravený obdobným postupem jako oleát stříbrný. 30 cm^3 roztoku $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (2017,7 mg, 8,3514 mmol) byl smíchán s 60 cm^3 roztoku oleátu sodného (5033,0 mg, 16,532 mmol). Okamžitě se objevila zelená sraženina. Reakce byla míchána jednu hodinu a poté byla sraženina za sníženého tlaku přefiltrována na Büchnerově nálevce. Vzniklý oleát měďnatý se nalepil na stěny reakční nádoby a bylo obtížné ho z nich odstranit. Tato zelená látka vykazovala hygroskopické vlastnosti a byla sušena v sušárně jeden den za teploty 60 °C. Výtěžek reakce byl 89,05 %. Reakce probíhá dle rovnice (16).

$$\begin{aligned} Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O + 2\ CH_3(CH_2)_7(CH)_2(CH_2)_7COONa \longrightarrow \\ (CH_3(CH_2)_7(CH)_2(CH_2)_7COO)_2Cu + 2\ NaNO_3 \end{aligned} \quad (16)$$

Analýza produktu (M_r = 626,45 g mol^{-1})

IR (KBr tableta [ν] = cm^{-1}): 395 w, 670 m, 723 m, 966w, 1179 w, 1314 w, 1416 m (δ_s CH_3), 1435 m (ν_{as} COO^-), 1467 m, 1510 w, 1589 vs (ν_{as} COO^-), 1702 w, 2852 m (ν_s CH_2), 2924 w (ν_{as} CH_2), 2957 m (ν_{as} CH_3), 3008 w (ν CH)

ICP-OES: obsah mědi: 10,2 %, čistota: 100,7 %

3.4 Solvotermální příprava Cu/Ag

Nanočástice slitiny Cu/Ag byly připraveny obdobnou solvotermální reakcí jako slitina Cu/Ni.[121] Prekurzory obou kovů v požadovaném poměru a celkovém množství 2 mmol byly pod inertní atmosférou rozpuštěny ve Schlenkově nádobě ve 2 cm^3 oleylaminu. V závislosti na použitých prekurzorech vzniká různě zbarvený roztok, nejčastěji zeleno-modrý. Kombinace jednotlivých prekurzorů uvádí **Tabulka 18**.

Tabulka 18: Reakční podmínky a použité prekurzory pro přípravu slitiny Cu/Ag

Reakce	Reakční teplota $[T_r]$ = °C	Prekurzory Cu	Prekurzory Ag
1	230	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný
2	240	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný
3	160	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný
4	240	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Octan stříbrný
5	230	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Octan stříbrný
6	230	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Dusičnan stříbrný
7	230	Oleát měďnatý	Oleát stříbrný
8	230	Oleát měďnatý	Oleát stříbrný
9	230	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Malonát stříbrný
10	230	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Dusičnan stříbrný
11	230	Pentan-2,4-dionát měďnatý	Dusičnan stříbrný

8 cm^3 oleylaminu a 10 cm^3 oktadec-1-enu bylo smícháno v trojhrdlé baňce. Tato směs byla evakuována a za stálého míchání zahřívána a udržována při teplotě 140 °C po bodu 20 minut k odstranění zbytkové vody a kyslíku. Poté bylo evakuování ukončeno a pod inertní atmosférou byla teplota této směsi zvýšena na 230 °C.

Při této teplotě byl do horké směsi injektován roztok prekurzorů. Reakční směs prakticky okamžitě změnila barvu na hnědo-černou. Reakce byla nadále udržována při 230 °C po dobu 10 minut. Poté bylo zahřívání ukončeno a reakční směs byla pomocí vodní lázně ochlazena na laboratorní teplotu.

K zvýšení výtěžku je nyní možné nanočástice srazit přidáním ethanolu. Ty jsou získány odstředěním rychlostí 6000 otáček min^{-1} po dobu 10 minut. Usazenina, v závislosti na použitých prekurzorech, mívá stříbřitý lesk a lze ji dispergovat v hexanu. K lepší rozpustnosti bývá využívána ultrazvuková lázeň. Tento koloidní roztok je poté trojnásobným množstvím methanolu sražen a opět odstředěn. Celý postup se třikrát opakuje.

Výsledná sraženina je dispergována v hexanu a použita k analýzám, popřípadě vysušena pod inertní atmosférou. Pro stanovení jejich hydrodynamického průměru metodou DLS nesmí být nanočástice během odstřeďování sraženy. Promývají se pouze dvakrát hexanem.

IR spektra připravených nanočástic reakcemi 1–10

1. **$Cu(acac)_2$ + $[Ag(DDA)_2]NO_3$ T_r: 230 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 475 w, 537 w, 669 w, 721 m (γ CH_2), 804 w, 1090 m (ν CN), 1384 m (δ_s CH_3), 1463 m (δ CH_2), 1618 m (δ NH_2), 2852 m–s (ν CH_2), 2922 s (ν_{as} CH_2), 2955 m–s (ν_{as} CH_3), 3005 vw (ν CH)

2. **$Cu(acac)_2$ + $[Ag(DDA)_2]NO_3$ T_r: 240 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 616 m, 699 w, 701 m (γ CH_2), 802 w, 875 w, 1032 m, 1110 m (ν CN), 1261 m, 1384 m (δ_s CH_3), 1457 m (δ CH_2), 1635 m (δ NH_2), 2853 m–s (ν CH_2), 2923 s (ν_{as} CH_2), 2957 m–s (ν_{as} CH_3)

3. **$Cu(acac)_2$ + $[Ag(DDA)_2]NO_3$ T_r: 160 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 402 w, 477 w, 702 w (γ CH_2), 803 s, 866 w, 1024 s, 1096 s (ν CN), 1261 s, 1384 m (δ_s CH_3), 1460 m (δ CH_2), 1631 m (δ NH_2), 1736 w, 2853 m–s (ν CH_2), 2923 s (ν_{as} CH_2), 2961 m–s (ν_{as} CH_3), 3002 vw (ν CH)

4. **$Cu(acac)_2$ + AgOAc T_r: 240 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 721 w (γ CH_2), 803 m, 909 w, 1022 m, 1097 m (ν CN), 1261 m, 1384 m (δ_s CH_3), 1465 m (δ CH_2), 1576 w, 1640 m (δ NH_2), 2853 m–s (ν CH_2), 2923 s (ν_{as} CH_2), 2957 m–s (ν_{as} CH_3), 3001 vw (ν CH)

5. **$Cu(acac)_2$ + AgOAc T_r: 230 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 535 w, 669 w, 721 w (γ CH_2), 802 m, 876 w, 1032 m–s, 1094 m–s (ν CN), 1261 m, 1386 m (δ_s CH_3), 1437 m, 1457 m (δ CH_2), 1559 m, 1653 m (δ NH_2), 2852 m–s (ν CH_2), 2923 s (ν_{as} CH_2), 2956 m–s (ν_{as} CH_3), 3005 w (ν CH)

6. **$Cu(acac)_2$ + $AgNO_3$ T_r: 230 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 459 w, 538 w, 670 w (γ CH_2), 802 w, 969 w, 1031 m (ν CN), 1095 m, 1156 w, 1261 m, 1315 w, 1377 m (δ_s CH_3), 1458 m (δ CH_2), 1560 m, 1617 m (δ NH_2), 2852 m–s (ν CH_2), 2922 s (ν_{as} CH_2), 2955 m–s (ν_{as} CH_3), 3003 vw (ν CH)

7. **$Cu(OOle)_2$ + Ag(OOle) T_r: 230 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 465 w, 534 w, 720 w (γ CH_2), 802 m, 874 w, 1028 m (ν CN), 1096 m, 1261 m, 1383 m (δ_s CH_3), 1463 m–s (δ CH_2), 1630 m (δ NH_2), 2852 m–s (ν CH_2), 2923 s (ν_{as} CH_2), 2956 m–s (ν_{as} CH_3), 3006 w (ν CH)

8. **$Cu(OOle)_2$ + Ag(OOle) Core/shell T_r: 230 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 398 w, 472 w, 539 w, 720 w (γ CH_2), 802 m–s, 876 w, 1023 m–s (ν CN), 1095 m–s, 1261 m–s, 1398 m–s (δ_s CH_3), 1458 m–s (δ CH_2), 1507 m, 1575 m–s, 1636 m (δ NH_2), 2851 m–s (ν CH_2), 2922 s (ν_{as} CH_2), 2957 m–s (ν_{as} CH_3), 3004 w (ν CH)

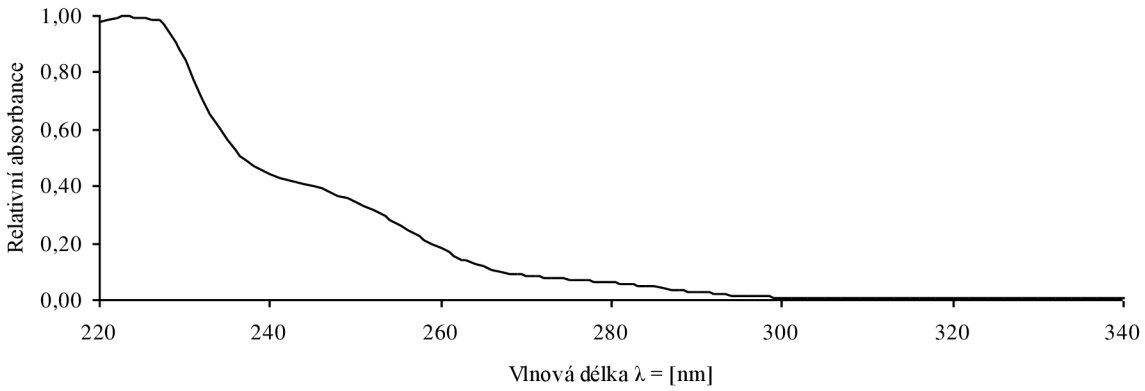
9. **$Cu(acac)_2$ + $Ag_2(OMal)$ T_r: 230 °C**

IR (KBr tableta, [ν] = cm^{-1}): 398 m, 470 m, 535 w, 620 m, 699 w (γ CH_2), 801 m, 876 w, 1025 s (ν CN), 1095 s, 1261 s, 1385 s (δ_s CH_3), 1421 s (δ CH_2), 1560 m, 1636 m (δ NH_2), 2852 m (ν CH_2), 2923 m (ν_{as} CH_2), 2962 m (ν_{as} CH_3), 3005 w (ν CH)

10. $Cu(acac)_2$ + $AgNO_3$ T_r: 230 °C

IR (KBr tableta, [v] = cm^{-1}): 398 w, 627 vs (ν CuO), 699 w (γ CH_2), 801 m, 876 w, 1021 m (ν CN), 1091 m, 1260 m, 1375 m (δ_s CH_3), 1457 m (δ CH_2), 1559 m, 1647 w (δ NH_2), 2850 m (ν CH_2), 2919 m (ν_{as} CH_2), 2955 m (ν_{as} CH_3),

UV-VIS spektrum oleylaminu:

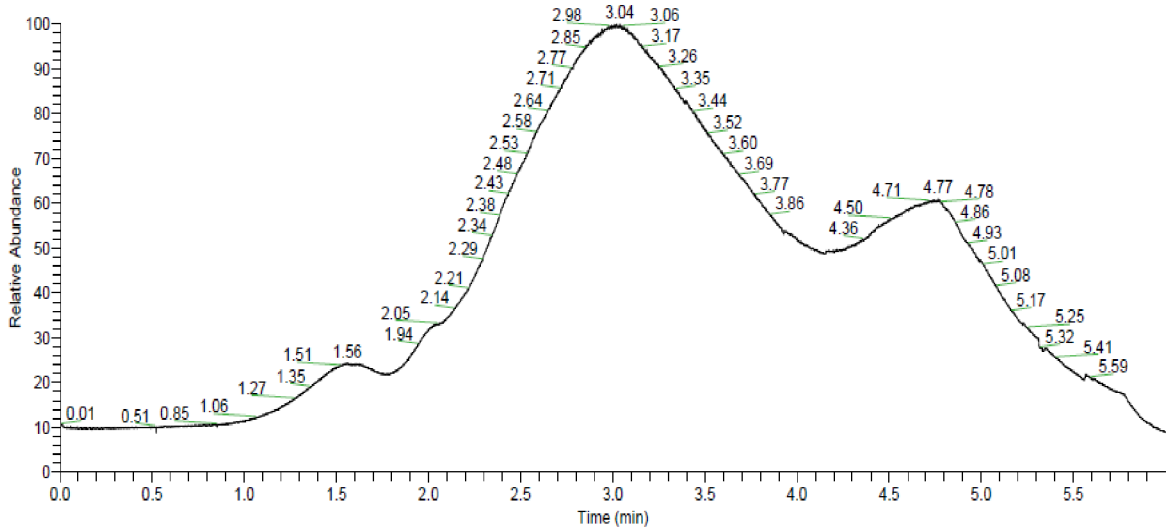


Graf 2: UV-VIS spektrum oleylaminu

λ_{max} = 222–224 nm

Oleylamin absorbuje v rozmezí 220–294 nm, což odpovídá hodnotám z literatury.[142]

DIP-MS připravených nanočástic



Obr. 19: DIP-MS připravených nanočástic

V termogramu lze nalézt tři lokální maxima. První lokální maximum bylo naměřeno při retenčním čase okolo 1,5 minut, kde byly určeny hmoty: m/z: 40,2; 43,3; 57,1; 69,2; 83,3; 97,1; 111,1; 125,2, 252,4.

Dle databáze NIST se jedná o oktadecen. Byl pozorován molekulový pík m/z 252,4.

Druhé lokální maximum při retenčním čase okolo 3,0 minut. Zde byly identifikovány hmoty m/z: 32,2; 41,2; 44,3; 55,1; 69,2; 81,1; 95,1; 98,9; 114,1; 140,2; 154,2; 168,2; 182,2; 196,3; 210,3; 224,3; 238,4; 267,3.

Dle databáze NIST se jedná o oleylamin. Byl pozorován molekulový pík: 267,3.

Třetí lokální maximum při retenčním čase okolo 4,8 minut. Zde byly identifikovány hmoty m/z: 32,2; 43,4; 55,1; 69,2; 83,2; 95,1; 96,1; 97,1; 110,2; 122,1; 136,2; 154,2; 207,1; 208,2; 209,2; 267,2; 281,1.

Dle databáze NIST se jedná o oktadekan-14-al. Byl pozorován molekulový pík: 267,3.

4 Výsledky a diskuze

Výsledky jednotlivých syntéz jsou shrnuty v tabulkách podle kombinace výchozích látek a reakčních teplot. V tabulce u každé reakce jsou srovnány velikosti částic dle různých technik charakterizací, PXRD, absorpční maximum a výsledky DSC a elementární analýzy. Průměr částic z PXRD difraktogramů je stanoven pomocí Debye-Scherrerovy rovnice.

4.1 Eutektické složení

1. Pentan-2,4-dionát měďnatý + dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný, T_r: 230 °C

V malém množství oleylaminu rozpuštěná směs $Cu(acac)_2$ + $[Ag(DDA)_2]NO_3$ vytváří zeleno-modrý roztok, který je třeba chránit před světelným zářením, protože při delším působení světla dochází k předčasné redukci stříbra a celý roztok výrazně tmavne. Při postupném rozpouštění dochází k ztuhnutí celé směsi způsobené dusičnanem bis(dodecylamin)stříbrným. Opětovného zkapalnění je dosaženo opatrným zahřátím směsi, protože při delším zahřívání dochází opět k předčasné redukci stříbra.

Vzorky 20, 24, 36 a 46 byly připraveny standardně. Oba prekurzory byly rozpuštěny a vstříknuty do horké směsi oleylaminu + oktadec-1-enu současně. Vzorek 22 byl připraven jako Core/shell, to znamená, že oba prekurzory byly předrozpuštěny odděleně a do horké směsi byl nejprve vstříknut roztok dusičnanu bis(dodecylamin)stříbrného a po 5 minutách byl přidán roztok pentan-2,4-dionátu měďnatého.

Ke zjištění velikosti hydrodynamického průměru nanočástic byla zvolena metoda DLS. Tato metoda ke stanovení velikosti částic je velice výhodná. Jedná se o rychlou a jednoduchou metodu stanovení průměru částic. Vzorek po přípravě je prakticky okamžitě připravený pro stanovení hydrodynamického průměru částic, tedy průměru kovové částice s organickou obálkou, která je na nanočástici adsorbována. Tento rozměr musí být z povahy měření větší než u většiny jiných metod stanovení velikostí částic. Sledovanými výstupy měření jsou vážený průměr hydrodynamických průměrů částic, průměr součinitelů a index polydisperzity. Software dodávaný k zetasizeru vyhodnocuje, zda měřený vzorek byl vhodný pro DLS analýzu a zda kvalita stanoveného průměru součinitelů a index polydisperzity je dostačující. Pokud tyto hodnoty nebyly označeny za vyhovující, nebylo s nimi dále počítáno. V případě váženého průměru hydrodynamického průměrů částic je uvažován pouze rozměr menších částic. Metoda DLS může být zatížena velikou nepřesností, pokud vzorek není ideálně monodisperzní či obsahuje-li malé množství velkých částic, které figurují jako nečistoty. Veliké částice rozptylují záření mnohonásobně více než částice malé a v krajních případech se může stát, že malé částice nejsou vůbec zaznamenány. O přítomnosti větších částic ve vzorku může vypovídat veliký rozdíl mezi váženým průměrem hydrodynamických průměrů částic a průměrem součinitelů. Z tohoto důvodu byl v některých případech vzorek ponechán přímo v zetasizeru do druhého dne a poté opět měřen. Velmi často docházelo k výrazným změnám získaných hodnot průměrů součinitelů a indexů polydisperzity, kdy z naměřených dat vymizely větší částice a index polydisperzity se značně zmenšil, často až pod hodnotu 0,1, která je hraniční mezi poly- a monodisperzními vzorky. Vzorek s indexem polydisperzity pod hodnotou 0,1 může být považován za monodisperzní. U výsledků vzorků vyhovujících již první den a měřených i druhý den k výrazným změnách nedocházelo.

Posun naměřených hodnot k menším průměrům součinitelů a nižšímu indexu polydisperzity a současně označení za vyhovující vzorek až druhý den je pravděpodobně způsobený sedimentací větších, a tedy i těžších částic na dno kyvety a jejich nezaznamenání procházejícím laserem. Průměry součinitelů a indexy polydisperzity v případě vzorků 20, 24 a 36, nebyly první den uznány za vhodné pro DLS analýzu. Druhý den došlo k výraznému poklesu hodnoty průměru součinitelů a indexů polydisperzity a vzorky byly uznané za vhodné pro DLS analýzu. Index polydisperzity ve všech případech klesl pod hodnotu 0,1, což svědčí o monodisperzitě vzorku, což potvrzuje také vzorek 46, jehož index polydisperzity ihned po přípravě dosahoval hodnoty 0,101. Výrazně také klesl průměr součinitelů, což je způsobeno nezaznamenáním sedimentovaných nečistot ve vzorku. Vážený průměr hydrodynamických průměrů se druhý den příliš nelišil. Z naměřených hodnot vážených průměrů hydrodynamických průměrů výrazněji vybočuje pouze vzorek 22, který byl připravený mírně odlišným způsobem. Ostatní hodnoty vážených průměrů nejsou od sebe příliš odlišné, což ukazuje na dobrou reprodukovatelnost výsledků.

Výsledky DLS dobře korelují s výsledky ostatních charakterizací velikostí částic. Při porovnání výsledků DLS a SAXS analýzy vzorků 36 a 46 je vidět stejný trend. Velikost dle SAXS je menší než průměr součinitelů dle DLS. Tento výsledek je v dobré shodě s očekáváním, protože rentgenové záření, využívané při SAXS analýze je výrazně citlivější na atomy s větším počtem elektronů a nemá tedy dostatečnou citlivost na organickou obálku obklopující kovové nanočástice. Z naměřených dat pomocí SAXS analýzy může být vymodelována průměrná částice. Vzorek 36 se dle SAXS analýzy jevil být monodisperzní a nanočástice téměř kulaté. **Obr. 23** znázorňuje model tohoto vzorku dle SAXS analýzy.

Na **Obr. 20** je znázorněný výsledek TEM analýzy vzorku 20. Tyto snímky ukazují částice ve velikostním rozmezí 5–40 nm, což nevypovídá o monodisperzitě vzorku. Tento nesoulad může být způsobený uběhnutím delší doby mezi přípravou a TEM charakterizací tohoto vzorku. Také při ozáření vzorku paprskem elektronů, může docházet ke spojování nanočástic do větších útvarů.

Další možností ke stanovení velikostí částic je PXRD. Tato metoda byla použita pro vzorek 22. Z difraktogramu byla pomocí Debye-Scherrerovy rovnice vypočítána velikost krystalitu, která dle TEM analýzy souhlasí s velikostí částic, protože ty jsou tvořené jednou doménou. V difraktogramu jsou velice špatně viditelné difrakce mědi, což je zřejmě způsobené malým množstvím mědi ve výsledných nanočásticích a také nižší citlivostí rentgenového záření na ně. Z přítomnosti difrakcí obou prvků můžeme usuzovat, že nebyl připraven tuhý roztok a nedošlo k výrazné změně rozpustnosti mědi ve stříbře či opačně. Vypočítaná velikost byla v obou případech 12 nm. Tato oproti DLS menší hodnota je způsobena nezaznamenáním organické obálky na povrchu nanočástic. Srovnání naměřených difraktogramů vzorků 20 a 22 nabízí **Obr. 24**.

Při DSC analýze vzorku 22 byla při prvním běhu naměřena teplota tání 770,6 °C. Druhý a třetí běh byly dosti podobné a naměřená teplota tání dosahovala hodnoty 774,7 respektive 774,6 °C. Rozdíl tedy činí 4,0 °C, což ovšem nevypovídá o depresi bodu tání. Intenzita tohoto píku nebyla dostačující, proto hodnota může být zkreslená. Nesrovnalost je však s naměřenou teplotou tání během druhého a třetího běhu. Teplota totiž neodpovídá teplotě tání kompaktní slitiny Cu/Ag. Tato odlišnost je zřejmě způsobena přítomností kyslíku. Dle práce[(140)], která zkoumá teplotní transformace směsi Cu/Ag/O mohla vzniknout eutektická směs o složení 53,73%Ag-45,84%Cu-0,43%O, u níž je dosaženo fázového přechodu při teplotě 776 °C. DSC analýza byla také

provedena u vzorku 20, kde naměřená teplota tání během prvního běhu dosahovala hodnoty 779,1 °C, což odpovídá teplotě tání kompaktního materiálu. Během druhého a třetího běhu se objevil endotermní pík při teplotě 776,8 respektive 776,6 °C. Tento endotermní efekt odpovídá fázovému přechodu systému 53,73%Ag-45,84%Cu-0,43%O.[140] Během DSC analýzy vzorku 24 se neobjevil žádný pík svědčící o fázové přeměně. Tento jev se objevoval i při analýze jiných vzorků a je pravděpodobně způsobený velmi malým signálem v důsledků malého množství vzorku.

Nenaměření deprese bodu tání je pravděpodobně způsobené sintrací nanočástic stříbra[105] a slitin stříbra.[135] Vzorek 22 byl po DSC analýze dále studován pomocí SEM. Na **Obr. 22** můžeme vidět detail tohoto vzorku. Vzorek je tvořený lamelární strukturou, která je typická pro eutektické složení částic. Odlišné zabarvení ukazuje na přítomnost různých druhů kovů.

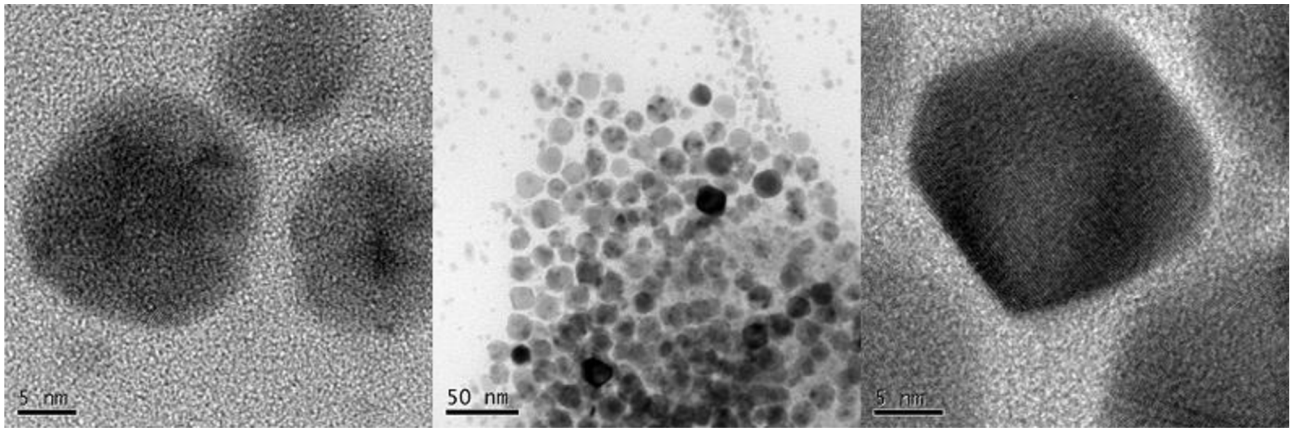
Koloidní roztok nanočástic slitiny Cu/Ag v hexanu má tmavě hnědou barvu s červeným nádechem. Při UV-VIS analýze se objevují dvě maxima. První maximum je v UV oblasti a patří oleylaminu, viz **Graf 2**. Druhé maximum u vzorků 24, 36 a 46 dosahovalo hodnoty 410, 420 respektive 417 nm. V souvislosti s velikostí nelze vyčíst žádný trend, ten ovšem lze vidět po elementární analýze připravené slitiny. S rostoucím množstvím stříbra se povrchová plasmonová rezonance posouvá ke kratším vlnovým délkám, což odpovídá informacím z literatury.[34],[37]

Složení připravených nanočástic bylo vždy analyzováno metodou ICP-OES. Jedině u vzorku 22 došlo k redukci téměř veškerého množství prekurzorů a poměr obou kovů v produktu byl prakticky stejný jako výchozí poměr v reakční směsi. Tento závěr nepotvrzuje kvantitativní analýza z práškových difraktogramů Tato nesrovnatelnost je zřejmě způsobena nízkou kvalitou difraktogramů, která je způsobena nedostatečným množstvím vzorku. U ostatních vzorků došlo k velikému nárůstu množství stříbra v připravených nanočásticích. Tento posun je zřejmě způsobený snazší redukcí stříbra. Přítomnost obou kovů dobře dokládá EDS analýza, jejíž výsledky jsou na **Obr. 21**. U vzorků 20 a 24 byla také provedena elementární analýza po DSC analýze. Výsledky se dobře shodují s elementární analýzou před DSC analýzou.

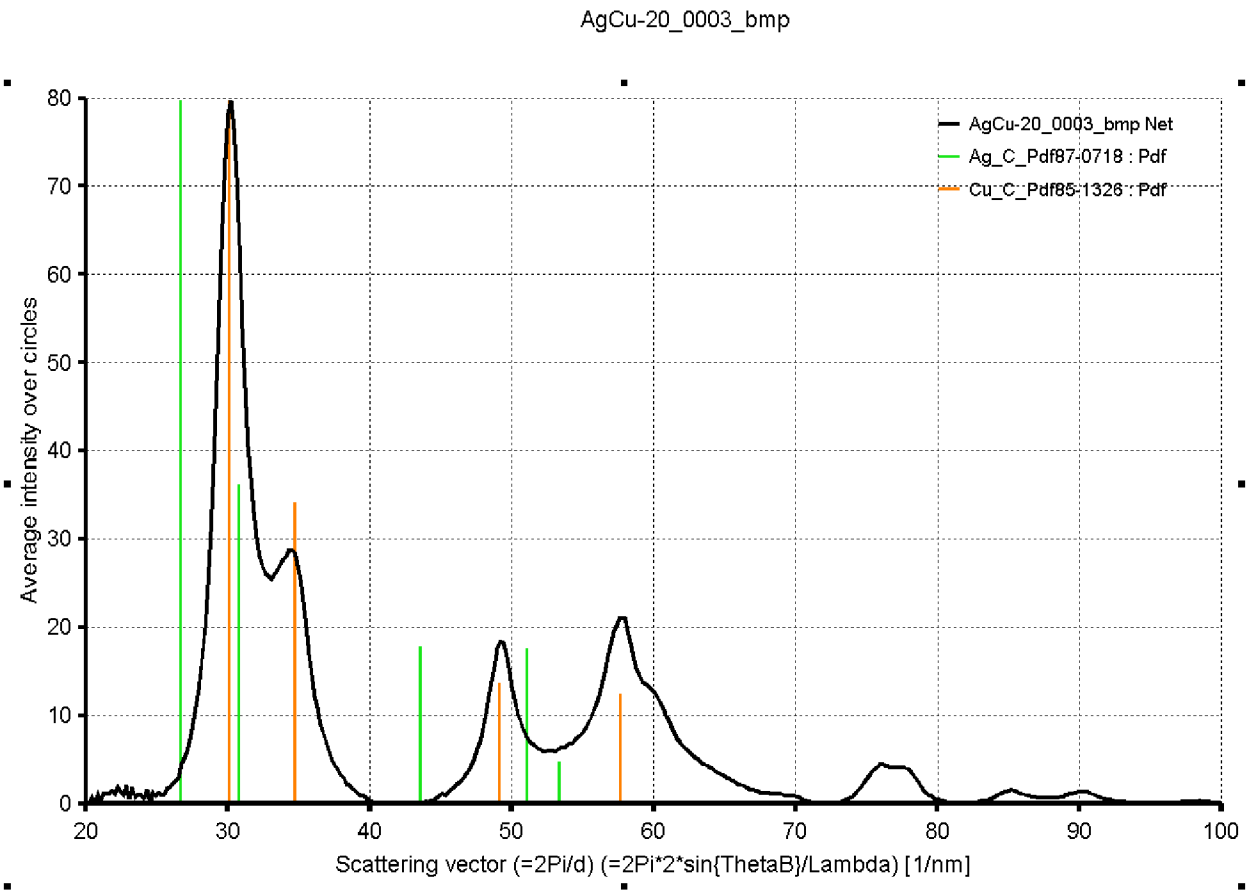
IR spektra získaných nanočástic byla u všech reakcí téměř identická a dokládají přítomnost organické obálky. Tato obálka je pravděpodobně tvořená oleylaminem, což dokládají vibrační pásy 1384 cm^{-1} m (δ_s CH_3), který patří CH_3 skupině[136][137] 1463 cm^{-1} m může být (δ CH_2) [136] nebo podle jiných zdrojů (δ_{as} CH_3)[137]. Důležitá je přítomnost vibračního pásu 1618 cm^{-1} m (δ NH_2), který patří NH_2 skupině.[137][138] Typické tři pásy 2852 cm^{-1} m–s (ν CH_2), 2922 cm^{-1} s (ν_{as} CH_2), 2955 cm^{-1} m–s (ν_{as} CH_3) můžeme přiřadit k CH_2 respektive CH_3 skupinám a vibrační pás 3005 cm^{-1} vw (ν CH) patří vazbě CH=CH.[136] Také výsledek DIP-MS analýzy potvrzuje přítomnost organické obálky a je znázorněný na **Obr. 19**, kde můžeme vidět termogram se třemi lokálními maximy. První lokální maximum patří oktadecenu, druhé oleylaminu a třetí oktadekan-14-alu. Oktadeka-14-al pravděpodobně vzniká během měření, protože pomocí IR analýzy nebyl zaznamenán.

Tabulka 19: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

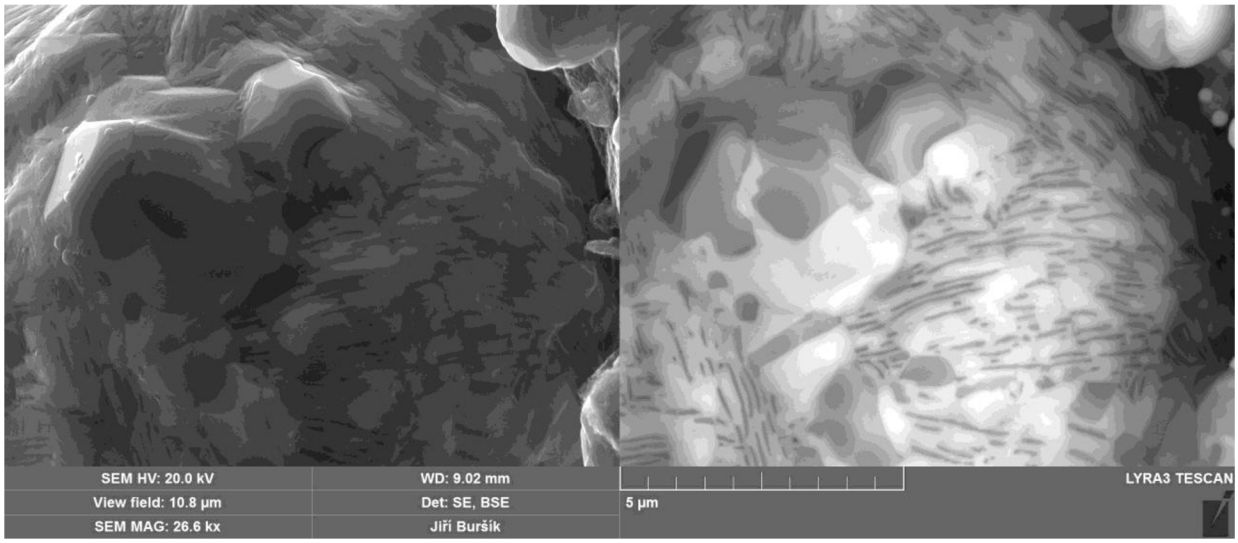
Metoda			Vzorek					
			20	22	24	36	46	Ø
DLS	$\bar{x}$ [d] = nm		33	20	30	28	34	29
	2. den $\bar{x}$ [d] = nm		30	29	30	28		29
	D_z [d] = nm		83*	195*	76*	72*	31	-
	2. den D_z [d] = nm		28	100*	28	26		27
	Pdi		0,065*	0,093*	0,555*	0,775*	0,101	-
	2. den Pdi [d] = nm		0,053	0,106*	0,053	0,030		0,045
PXRD	Označení v databázi PDF	Ag	-	01-1164	-	-	-	
		Cu		04-0836				
	[d] = nm	Ag	-	12	-	-	-	-
		Cu		15				
	Složení (mol%)	Ag	-	86,7	-	-	-	-
		Cu	-	13,3	-	-	-	-
SAXS [d] = nm			-	-	-	22,6	26,8	24,7
TEM [d] = nm			5–40	-	-	-	-	
UV-VIS [λ_{max}] = nm			-	-	410	420	417	416
DSC Teplota tání [T_t] = °C	1. běh		779,1	770,6	-	-	-	
	2. běh		776,8	774,7	-	-	-	
	3. běh		776,6	774,6	-	-	-	
Elementární analýza	Navážka (mol%)	Ag	58,5	60,2	60,1	58,5	60,3	
		Cu	41,5	39,8	39,9	41,5	39,7	
	ICP-OES (mol%)	Ag	76,2	59,3	88,3	73,8	75,7	
		Cu	23,8	40,7	11,7	26,2	24,3	
	ICP-OES po DSC (mol%)	Ag	76,8	-	91,2	-	-	
		Cu	23,2	-	9,8	-	-	



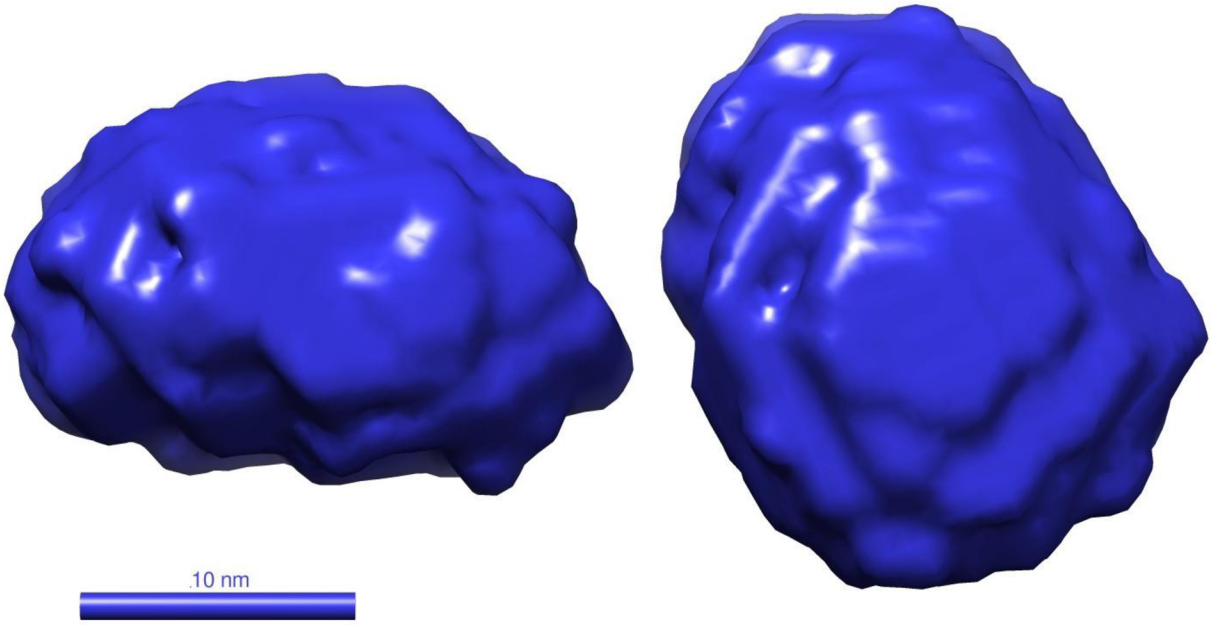
Obr. 20: TEM snímek vzorku 20



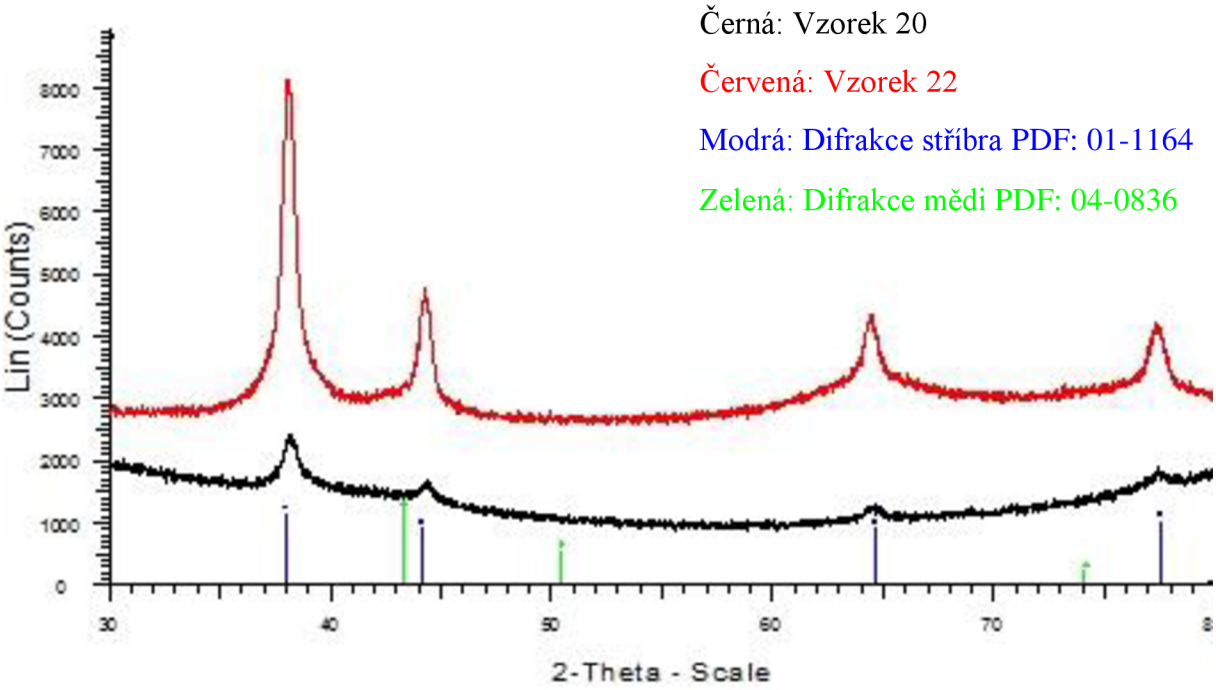
Obr. 21: EDS spektrum vzorku 20



Obr. 22: SEM snímek vzorku 22



Obr. 23: SAXS model částic vzorku 36



Obr. 24: Srovnání výsledků PXRD analýzy vzorků 20 a 22

2. Pentan-2,4-dionát měďnatý + dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný, při 240 °C

Tato reakce je velice podobná jako předešlá. Jediný rozdíl je v reakční teplotě, která v tomto případě byla 240 °C. Vzorek 2 nebyl vhodný k DLS analýze, vzorek 4 ano. Distribuce velikostí

částic je širší než u předešlého vzorku, částice jsou také větší, což potvrzuje i PXRD analýza, kde v difraktogramu byly vidět pouze difrakce stříbra.

U vzorku 2 byla provedena DSC analýza. I přes opakované evakuování systému a profoukávání inertním plynem se během zahřívání při teplotě asi 500 °C objevil široký exotermní pík, který svědčil zřejmě o oxidaci mědi, protože se poté neobjevil žádný pík dokládající roztátí slitiny Cu/Ag. Během dalších běhů již nebyl zaznamenaný žádný signál. Po analýze byl kelímek prakticky prázdný. Pro eliminaci oxidace byl poté přístroj osazen Zr getrem, který velmi výrazně snižuje parciální tlak kyslíku.

Zajímavá je elementární analýza připravených nanočástic. I přes navážku odpovídající eutektickému poměru obou kovů (Ag/Cu = 60,1/39,9) byl obsah stříbra v nanočásticích minimální.

IR spektrum získaných nanočástic dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic. 1384 cm^{-1} m (δ_s CH_3),lze přiřadit CH_3 skupině[136][137] 1457 cm^{-1} m může být (δ CH_2) [136] nebo podle jiných zdrojů (δ_{as} CH_3).[137] Přítomnost vibračního pásu 1635 cm^{-1} m (δ NH_2), dokládá NH_2 skupinu.[137][138] Typické tři pásy 2853 cm^{-1} m–s (ν CH_2), 2923 cm^{-1} s (ν_{as} CH_2), 2957 cm^{-1} m–s (ν_{as} CH_3) můžeme přiřadit k CH_2 respektive CH_3. [136][139] Na rozdíl od minulé reakce zde chybí vibrační pás v oblasti okolo 3000 cm^{-1}, který by dokládal přítomnost skupiny CH=CH. Tato odlišnost může být způsobena nízkou kvalitou naměřeného spektra.

Tabulka 20: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

Metoda			**Vzorek**		
			2	4	Ø
DLS	$\bar{x}$ **[d] = nm**		112	35	-
	D_z [d] = nm		2595*	34	-
	Pdi		0,701*	0,208	-
PXRD	**Označení v databázi PDF**		-	Ag: 7-783	
	[d] = nm		-	Ag: 24	-
DSC Teplota tání [T_t] = °C	**1. běh**		Oxidace	-	
	2. běh		Oxidace	-	
	3. běh		Oxidace	-	
Elementární analýza	**Navážka (mol%)**	**Ag**	59,5	60,7	
		Cu	40,5	39,3	
	ICP-OES (mol%)	**Ag**	-	3,8	
		Cu	-	96,2	

3. Pentan-2,4-dionát měďnatý + dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný, při: 160 °C

Tato reakce probíhala obdobně jako dvě předešlé. Rozdílná byla opět reakční teplota, která byla pouze 160 °C. Vzorek 3 byl vhodný pro DLS analýzu. Vážený průměr hydrodynamických průměrů dosahoval hodnoty 26 nm, průměr součinitelů 23 nm a index polydisperzity 0,121, což

svědčí o relativně úzké distribuci velikostí částic. Vzorek 5 nebyl vhodný pro DLS analýzu. Vážený průměr hydrodynamických průměrů se ovšem příliš neliší od vzorku 3. Vzorek 5 má však širší distribuci velikostí částic a hlavně výrazně vyšší průměr součinitelů, což je zřejmě způsobené nečistotami či přítomností velkých částic ve vzorku.

Vzorek 5 byl také analyzován pomocí PXRD. Difraktogram potvrdil pouze přítomnost stříbra. Difrakce byly velice úzké a vypočítaná hodnota průměru nanočástic vůbec nekoreluje s naměřenými daty. Je možné, že nanočástice během PXRD analýzy či před ní zesintrovaly nebo kvalita pořízeného difraktogramu nebyla příliš dobrá.

Nanočástice obou vzorků mají prakticky totožné složení. Poměr kovů je téměř opačný jako je tomu u předešlé reakce. Množství stříbra dosahuje hodnoty 89,4 respektive 89,3 mol%.

Vliv reakční teploty na výslednou velikost nanočástic připravených reakcí $Cu(acac)_2$ + $[Ag(DDA)_2]NO_3$ shrnuje **Graf 12**. V podkapitole „Vliv reakční teploty“ jsou také srovnány indexy polydisperzit jednotlivých reakcí a také složení získaných částic.

Naměřené IR spektrum připravených nanočástic je prakticky identické jako předešlé. Vibrační spektrum takto připravených nanočástic navíc obsahuje slabý vibrační pás 1736 cm^{-1} a slabý vibrační pás 3002 cm^{-1}, který dokládá přítomnost CH=CH skupiny. [136]

Tabulka 21: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

Metoda			**Vzorek**		
			3	5	Ø
DLS	$\bar{x}$ **[d] = nm**		26	34	30
	D_z [d] = nm		23	182*	-
	Pdi		0,121	0,199*	-
PXRD	**Označení v databázi PDF**		-	Ag: 7-783	-
	[d] = nm		-	Ag: 93	-
Elementární analýza	**Navážka (mol%)**	**Ag**	60,1	59,6	
		Cu	39,9	40,4	
	ICP-OES (mol%)	**Ag**	89,3	89,4	
		Cu	10,7	10,6	

4. Pentan-2,4-dionát měďnatý + octan stříbrný, při: 240 °C

Namísto $[Ag(DDA)_2]NO_3$ byl pro přípravu nanoslitiny Cu/Ag použit Ag(OAc). Reakční teplotu jsem zvolil 240 °C. Po rozpuštění obou prekurzorů vznikl zeleno-modrý roztok, který bylo nutné chránit před světlem. Při použití octanu stříbrného dochází k redukci stříbra světlem ještě rychleji než při použití dusičnanu bis(dodecylamin)stříbrného.

Vážené průměry všech vzorků jsou blízké, to svědčí o reprodukovatelnosti přípravy. Po usazení do druhého dne nedochází k velikým změnám. Průměr součinitelů a index polydisperzity byl jen v případě vzorku 8 uznán za nevhodný, nicméně i v případě vzorku 41 byl veliký rozdíl

mezi váženým průměrem a průměrem součinitelů a i hodnota indexu polydisperzity při měření první den byla vysoká, což svědčí o přítomnosti větších částic či nečistot. Po usazení se naměřené hodnoty u jednotlivých vzorků prakticky shodují. Nanočástice vzorku 41 dle DLS dosahují druhý den velice úzké distribuce velikostí částic. Výsledek této analýzy znázorňuje **Obr. 25**.

Výsledky DLS analýzy dobře korelují s ostatními metodami stanovení velikosti nanočástic. Dle SAXS nanočástice vzorku 41 mají rozměr 24,0 nm, což odpovídá výsledkům DLS charakterizace. Na **Obr. 26** můžeme vidět TEM snímek vzorku 6, kde je patrné výrazné bimodální rozdělení částic. Na snímku můžeme najít 5 nm částice, ale také nanočástice s průměrem asi 300 nm. Hodnoty nekorespondují s DLS výsledkem. Tato neshoda může být způsobena delším časovým úsekem mezi oběma analýzami, a také možnou sintrací nanočástic slitiny Cu/Ag při ozáření elektronovým paprskem. Na snímku můžeme také vidět, že větší částice nejsou tvořené jednou doménou. Tento fakt potvrzuje PXRD. Z naměřeného difraktogramu vzorku 6 byla vypočítána velikost krystalitu 39 nm. **Obr. 27** a **Obr. 28** znázorňují nanočástice vzorku 8. **Obr. 27** představuje užší distribuci velikostí částic, ale vzorek není zcela monodisperzní. Výsledky TEM analýzy do určité míry korespondují s DLS analýzou. Velikost krystalitu vzorku 8 byla vypočítána 26 nm, což odpovídá **Obr. 28**, kde lze vidět větší částice, které pravděpodobně vznikly agregací menších částic. Výsledky PXRD vzorků 6 a 8 mohou být značně ovlivněné nízkou kvalitou difraktogramů, protože byly přítomny pouze difrakce stříbra. Vzorek 41 byl také podroben PXRD analýze, získaný difraktogram dosahoval vyšší kvality, přítomny byly i difrakce mědi. Hodnota velikosti krystalitu s použitím parametrů pro slitinu Cu/Ag obsahující 4 mol%Cu byla vypočítána 12 nm v případě použití parametrů pro Cu 7 nm. Tyto hodnoty velikostí jsou nižší než výsledky DLS analýzy, protože velikost není ovlivněná organickou obálkou.

U vzorku 8 byla provedena DSC analýza. Naměřená teplota tání se u jednotlivých všech běhů příliš neliší a nebyla tedy naměřena žádná deprese bodu tání. Teplota tání byla ovšem o 10 °C nižší než bylo odečteno z fázového diagramu. Tato nesrovnalost je zřejmě způsobena kontaminací jinou látkou a bude nadále studována. Nenaměření deprese bodu tání a nepotvrzení vypočítaného fázového digramu nanoslitiny Cu/Ag (**Obr. 16**) je zřejmě způsobeno snadnou sintrací nanočástic stříbra[105] a slitin stříbra.[135]

Povrchová plasmonová rezonance byla u vzorku 41 dosažena při λ = 404 nm. Průběh UV-VIS absorbance u vzorků připravených z octanu stříbrného je velice specifický, protože po dosažení absorpčního maxima absorbance klesá, ale neklesne na úplné minimum. Pás je protažený a k nejnižší hodnotám klesá až při λ ~ 580 nm, což může dokládat přítomnost většího množství nanočástic mědi, jejichž povrchová plasmonová rezonance je dosažena při vlnových délkách v rozmezí 572–582 nm.[37] Vzorek také absorbuje u UV oblasti, což dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic viz **Graf 2**.

Elementární analýza nanočástic vzorku 6 a 8 je velice podobná. Připravené nanočástice obsahují asi 80 mol% Ag. Elementární analýza vzorku 41 je odlišná a s předešlými vzorky vůbec nekoresponduje. Obsah stříbra je 35,2 mol%. Tento výsledek nesouhlasí s elementární analýzou pomocí PXRD, podle něhož je obsah stříbra 67 mol%.

IR spektrum je obdobou předešlých spekter. Vibrační spektrum připravených nanočástic opět neobsahuje charakteristické pásy pro výchozí látky. Přítomny jsou 1384 cm^{-1} m (δ_s CH_3),který patří CH_3 skupině,[136][137] 1465 cm^{-1} m může být (δ CH_2)[136] nebo podle jiných zdrojů (δ_{as}

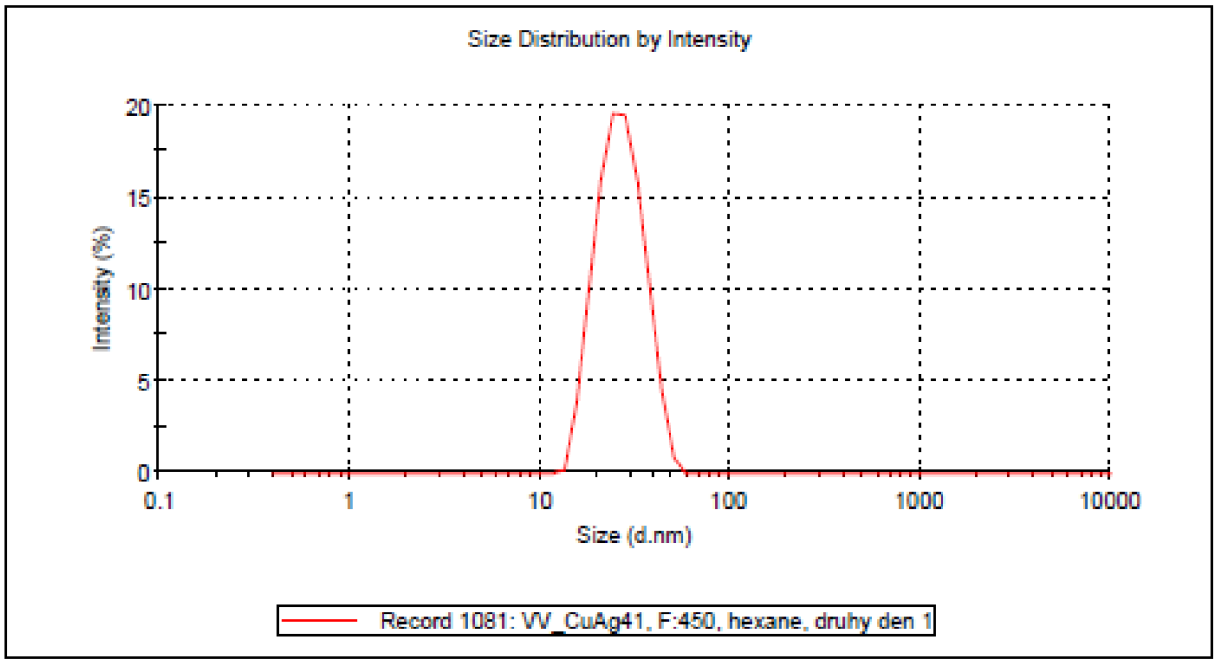
CH_3).[137][139] Nechybí i vibrační pás 1640 cm^{-1} m (δ NH_2), který dokládá přítomnosti NH_2 skupiny. Charakteristické tři pásy 2853 cm^{-1} m–s (ν CH_2), 2923 cm^{-1} s (ν_{as} CH_2) a 2957 cm^{-1} m–s (ν_{as} CH_3) patří CH_2 respektive CH_3 skupinám a velmi slabý vibrační pás 3001 cm^{-1} vw (ν CH) dokládá skupinu CH=CH.[136][139]

Tabulka 22: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

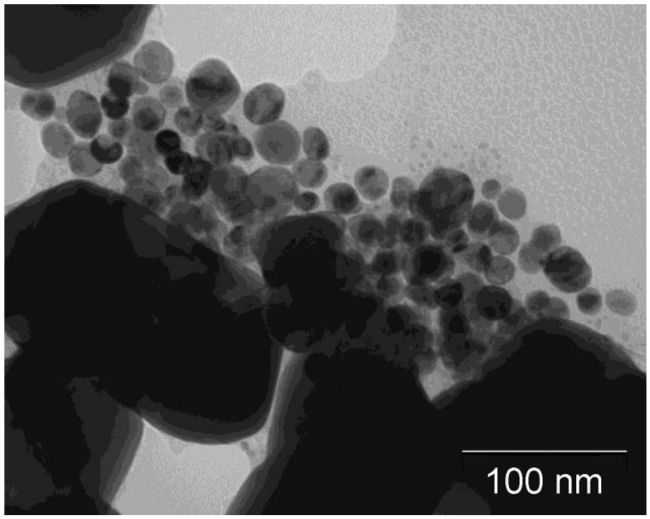
Metoda			**Vzorek**			
			6	8	41	Ø
DLS	**$\bar{x}$ [d] = nm** **2. den $\bar{x}$ [d] = nm**		25	26 26	28 27	26 27
	D_z [d] = nm **2. den D_z [d] = nm**		23	26* 24	39 26	31 25
	Pdi **2. den Pdi [d] = nm**		0,141	0,222* 0,132	0,422 0,051	0,282 0,092
PXRD	**Označení v databázi PDF**	**Ag**	7-783	7-783	$Ag_{3,88}Cu_{0,12}$: 4-003-1315	
		Cu	-	-	4-0836	
	[d] = nm	**Ag**	39	26	$Ag_{3,88}Cu_{0,12}$: 12	
		Cu	-	-	7	
	Složení (mol%)	**Ag**	-	-	67,0	
		Cu	-	-	33,0	
SAXS [d] = nm			-	-	24,0	-
TEM [d] = nm			5–300	5–130	-	-
UV-VIS [λ_{max}] = nm			-	-	404	-
DSC Teplota tání [T_t] = °C	**1. běh**		-	768,5	-	
	2. běh		-	769,8	-	
	3. běh		-	770,0	-	
Elementární analýza	**Navážka (mol%)**	**Ag**	58,9	58,3	58,8	
		Cu	40,2	41,7	41,2	
	ICP-OES (mol%)	**Ag**	79,5	81,0	35,2	
		Cu	20,5	19,0	64,8	

Results

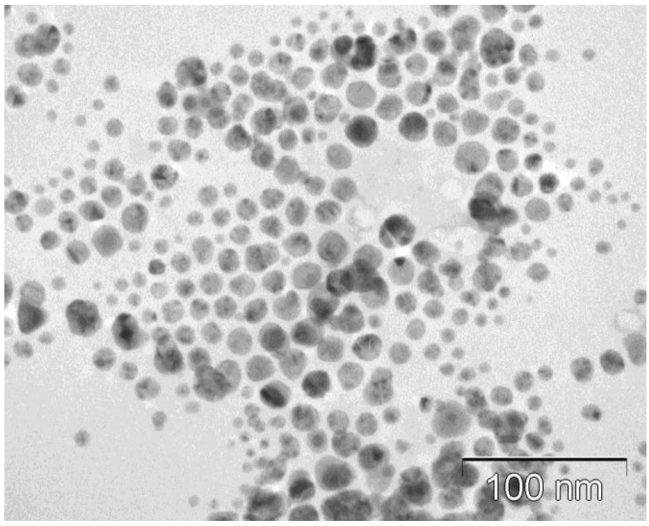
			Size (d.n...	% Intensity	Width (d.n...
Z-Average (d.nm):	25,73	Peak 1:	27,38	100,0	7,385
PdI:	0,042	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept:	0,916	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality	Good				



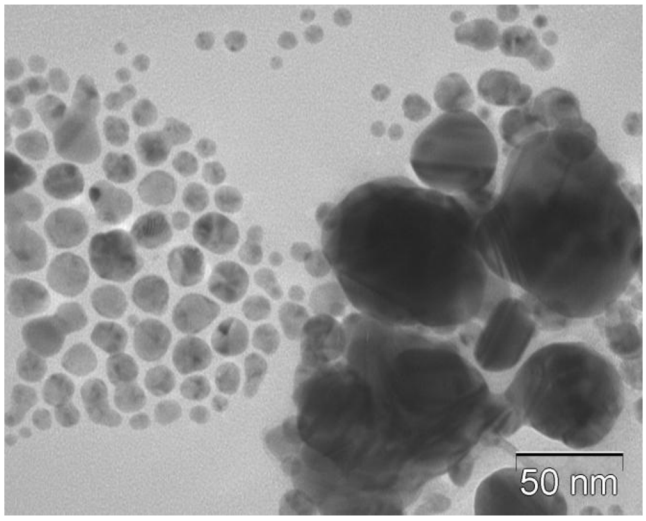
Obr. 25: DLS nanočástic vzorku 41 druhý den



Obr. 26: TEM snímek vzorku 6



Obr. 27: TEM snímek vzorku 8



Obr. 28: TEM snímek agregovaných částic vzorku 8

5. Pentan-2,4-dionát měďnatý + octan stříbrný, při: 230 °C

Reakce je obdobná jako předešlá, ale reakční teplota byla zvolena 230 °C. DLS analýzu ihned po přípravě jednotlivých vzorků provázely komplikace a žádný vzorek nebyl uznaný za vhodný. Dokonce i analýza druhý den, tedy po sedimentaci větších částic nebyla vždy ideální a pouze vzorky 18 a 37 byly uznané za vhodné. Vážený průměr hydrodynamických průměrů byl až na vzorek 37 vždy velmi podobný a pohyboval se okolo hodnoty 25 nm. Vzorek 37 je specifický, protože po sedimentaci a DLS analýze druhý den po syntéze došlo k nárůstu indexu polydisperzity, vzorek byl ale vždy uznaný za vyhovující. V ostatních případech index polydisperzity vždy klesnul, ale u vzorků 38 a 39 došlo ke zvýšení hodnoty průměrů součinitelů, což může svědčit o nízké stabilitě nanočástic a nedostatečné ochraně proti agregaci. V těchto případech vzorky ani druhý dne nebyly uznané za vyhovující pro DLS analýzu. Průměry nanočástic dle SAXS analýzy vzorků 37, 38 a 39 jsou podobné a dosahují hodnoty 26,0, 24,5 respektive 27,0 nm. V relativní shodě jsou hodnoty vzorku 37, kdy průměr nanočástic dle SAXS je menší než průměr součinitelů. V případě vzorků 38 a 39 nelze výsledky SAXS analýzy porovnávat s průměry součinitelů, protože ty nemají dostatečnou validitu a vážené průměry hydrodynamických průměrů dosahují menší hodnoty než průměry dle SAXS, což nekoresponduje s předešlými výsledky. Tato nesrovnalost může být způsobená již zmíněnou nestabilitou částic, protože mezi DLS a SAXS analýzou uběhly 4 dny.

U vzorků 18, 37 a 39 byla provedena DSC analýza ovšem během měření se neobjevil žádný endotermní pík svědčící o bodu tání. Důvodem mohlo být nedostatečné množství analyzovaného vzorku.

Zajímavý průběh měla UV-VIS analýza, která velice připomínala vzorek 41 předešlé reakce. Ve spektrech lze nalézt tři lokální maxima. Lokální maximum v UV oblasti spektra, dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic viz **Graf 2**. Nanočástice také výrazně absorbují okolo hodnot 390 nm a 560 nm, což může ukazovat na přítomnost dvou druhů nanočástic. Stříbrné nanočástice obohacené o malé množství mědi a měděné, obohacené o malé množství stříbra. Absorpční maximum nanočástic stříbra připravené z octanu stříbrného je při λ = 411 nm. Tyto nanočástice dle DLS dosahují váženého průměru 12 nm. Nanočástice slitiny Cu/Ag vzorku 38 mají vážený průměr 22 nm a absorpční maximum 394 nm. Podle[33] s rostoucím průměrem roste vlnová délka při níž nastává povrchová plasmonová rezonance a z práce[39] vyplývá, že povrchová plasmonová rezonance nanočástic slitin kovů je lineárně závislá na poměru obou kovů. Absorpční maxima vzorků 38 a také 39 s těmito fakty korespondují jen omezeně. Absorpční maximum okolo 390 nm tomuto neodpovídá, ale okolo 560 nm ano.

Složení připravených nanočástic je u všech vzorků podobné až na vzorek 39, který obsahuje 44,8 mol% stříbra. Ostatní vzorky obsahují nejvíce 22,25 mol% stříbra. U vzorků 37 a 39 byla provedena elementární analýza i po DSC charakterizaci. U vzorku 37 kleslo množství mědi, u vzorku 39 kleslo množství stříbra.

Srovnání reakcí $Cu(acac)_2$ + Ag(OAc) při reakčních teplotách 230 a 240 °C bude uvedeno v podkapitole „Vliv reakční teploty“.

IR spektrum je prakticky identické jako u předešlé reakce a potvrzuje přítomnost oleylaminu na povrchu připravených nanočástic.

Tabulka 23: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

Metoda			Vzorek				
			18	37	38	39	Ø
DLS	$\bar{x}$ [d] = nm		25	155	29	26	27
	2. den $\bar{x}$ [d] = nm		25	36	22	25	27
	D_z [d] = nm		54*	120	112*	108*	-
	2. den D_z [d] = nm		24	34	165*	167*	29
	Pdi		0,544*	0,229	0,728*	0,622*	-
	2. den Pdi [d] = nm		0,042	0,261	0,154*	0,137*	0,152
SAXS [d] = nm			-	26,0	24,5	27,0	25,8
UV-VIS [λ_{max}] = nm			-	- 572	394; 562	385; 564	390; 566
DSC Teplota tání [T_t] = °C	1. běh		-	-	-	-	
	2. běh		-	-	-	-	
	3. běh		-	-	-	-	
Elementární analýza	Navážka (mol%)	Ag	60,9	52,4	60,2	60,9	
		Cu	39,1	47,6	39,8	39,1	
	ICP-OES (mol%)	Ag	22,3	10,7	14,6	44,8	
		Cu	77,7	89,3	85,4	55,2	
	ICP-OES po DSC (mol%)	Ag	-	16,9	-	40,7	
		Cu	-	83,1	-	59,3	

6. Pentan-2,4-dionát měďnatý + dusičnan stříbrný, při: 230 °C

Reakce probíhá obdobně jako předešlé s výjimkou zahřívání směsi $Cu(acac)_2$ + $AgNO_3$ na teplotu 65 °C v oleylaminu pro úplné rozpuštění $AgNO_3$. Po rozpuštění vznikl zeleno-modrý roztok, který byl vstříknut do směsi oktadec-1-en + oleylaminu vyhřáté na teplotu 230 °C.

Vážené průměry nanočástic slitiny Cu/Ag vzorků 54 a 55 se shodují. Průměry součinitelů a indexy polydisperzit se liší výrazněji, ale výsledky obou vzorků byly uznané za vhodné pro DLS analýzu. DLS výsledky vzorku 56 pořízené ihned po přípravě jsou odlehlé a pro DLS analýzu není tento vzorek vhodný, ale výsledky průměru součinitelů z druhého dne se shodují se vzorkem 54, index polydisperzity byl druhý den dokonce nižší.

Rozdíl mezi průměrem součinitelů dle DLS a průměru částic dle SAXS analýzy jsou výraznější než u předešlých reakcí. Při srovnání průměrů součinitelů jednotlivých vzorků s výsledky SAXS analýzy nenajdeme obdobný trend. Dle DLS nejmenších rozměrů dosahuje vzorek 54 a vzorek 56 druhý den. Vzorek 55 obsahuje největší částice. Dle SAXS největší částice obsahuje vzorek 56.

Výsledky UV-VIS v sobě neodráží žádný trend posunu polohy absorpčního maxima v závislosti na změně velikosti částic jak ze SAXS analýzy, tak i z DLS. Vzorky také absorbují v UV oblasti spektra, což dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic, viz **Graf 2**.

DSC analýza byla provedena u vzorku 54. Při prvním běhu byl zaznamenán endotermní efekt při teplotě 765,8 °C, během druhého a třetího při teplotě 776,9 respektive 775,1 °C. Tento rozdíl zřejmě nelze označit jako depresi bodu tání, protože pík představující endotermní efekt během prvního běhu nebyl dostatečně výrazný, a proto hodnota teploty tání během prvního běhu může být nepřesná. Nenaměření deprese bodu tání je zřejmě způsobeno sintrací nanočástic stříbra[105] a slitin nanočástic stříbra.[135] Během druhého a třetího běhu zahřívání se okolo hodnot 556, 579 a 594 °C objevily malé píky znázorňující endotermní reakci. Tyto píky se nepodařilo přiřadit žádnému fázovému přechodu. U vzorku 54 nebyla provedena PXRD analýza, ale u obdobně připravených vzorků ano a všechny prokázaly přítomnost Ag a Cu_2O nikoli Cu. Autoři práce[140], zkoumají fázové rovnováhy Ag, CuO a Cu_2O a uvádějí fázovou přeměnu systému 53,73%Ag-45,84%Cu-0,43%O při teplotě 776 °C. Nižší teplotu fázové přeměny neuvádějí. Fázové přeměny při teplotách 765,8, 556, 579 a 594 °C budou nadále studovány.

Výsledky elementární analýzy jsou u všech vzorků velice podobné a vždy dochází k výraznému nárůstu množství stříbra ve výsledných nanočásticích.

IR spektra jsou téměř identická jako u předešlých reakcí a potvrzují přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic. Naopak nepřítomnost vibračního pásu okolo 630 cm^{-1}, patřící vazbě Cu–O poukazuje, že došlo k úplné redukci $Cu(acac)_2$ nebo nedošlo k oxidaci Cu a ve vzorku není přítomen Cu_2O.[141]

Tabulka 24: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

Metoda			**Vzorek**			
			54	55	56	Ø
DLS	**$\bar{x}$ [d] = nm** **2. den $\bar{x}$ [d] = nm**		37	37	250 53	37 -
	D_z [d] = nm **2. den D_z [d] = nm**		41	54	2964* 41	48 -
	Pdi **2. den Pdi [d] = nm**		0,340	0,436	0,737* 0,201	0,388 -
SAXS [d] = nm			24,2	26,5	28,6	26,4
TEM [d] = nm			-	-	-	
UV-VIS [λ_{max}] = nm			420	421	418	420
DSC Teplota tání [T_t] = °C	**1. běh**		765,8	-	-	
	2. běh		776,9	-	-	
	3. běh		775,1	-	-	
Elementární analýza	**Navážka (mol%)**	**Ag**	60,2	57,9	58,8	
		Cu	39,8	42,1	41,2	
	ICP-OES (mol%)	**Ag**	79,4	79,0	84,8	
		Cu	20,6	21,0	15,2	

7. Oleát měďnatý + oleát stříbrný, při: 230 °C

Příprava z oleátů byla velmi podobná jako předešlé reakce. Oleát měďnatý se hůře rozpouštěl v oleylaminu a oleát stříbrný se jevil více stabilní proti působení světla. Rozpouštění probíhalo za laboratorní teploty. Při zahřívání docházelo k redukci stříbra. Po rozpuštění vznikl tmavě zelený roztok.

Všechny připravené vzorky byly uznané za vhodné pro DLS analýzu, ale průměr součinitelů vzorku 23 poskytl odlehlou hodnotu a nebyl započítán do průměru. Vážené průměry hydrodynamických průměrů byly ve všech případech stejné a dosahovaly hodnoty 27 nm. Průměry součinitelů vzorků 34 a 35 nebyly příliš odlišné, ale lišily se indexy polydisperzit. Vzorek 34 měl užší distribuci velikostí částic, která se při měření druhý den ještě zúžila. Vzorek 35 byl relativně polydisperzní.

Dle SAXS analýzy byly průměry částic vzorků 34 a 35 veliké 22,5 respektive 20,3 nm, což ovšem neopisuje průměry součinitelů těchto vzorků. Rozdíl velikostí však není veliký. Tato drobná nesrovnalost je zřejmě způsobena relativní polydisperzností vzorků.

I polohy absorpčních maxim neopisují trend jako SAXS analýza, ale dobře souhlasí s hodnotami průměrů součinitelů vzorků 34 a 35, protože s rostoucí velikostí došlo k posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám.[33] Polohy absorpčních maxim nanočástic vzorků 34 a 35 byla 377 respektive 387 nm, což z pohledu velikostí částic by mohlo souhlasit polohou absorpčního maxima stříbrných nanočástic připravených z oleátu stříbrného, protože takto připravené nanočástice dosahovaly váženého průměru hydrodynamických průměrů 34 nm, zatímco slitina Cu/Ag 27 nm, takže posun ke kratším vlnovým délkám s teoretickými hodnotami práce[33] souhlasí, ale nesouhlasí s tvrzením, že poloha absorpčního maxima je také závislá na složení nanočástic,[39] protože dle PXRD analýzy, které byly podrobeny všechny vzorky, ovšem pouze vzorek 23 byl dostatečně kvalitní a vhodný pro vyhodnocení, prokázala přítomnost stříbra i mědi. Lze tedy očekávat posun polohy absorpčního maxima k delším vlnovým délkám. Velikost krystalitu byla opět vypočítána ze vstupních parametrů pro slitinu Cu/Ag obsahující 4 mol%Cu a pro měď. Nanočástice $Ag_{3,88}Cu_{0,12}$ dosahovaly průměru 13 nm a nanočástice Cu 8 nm. Vzorky také absorbují v UV oblasti spektra, což dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic viz **Graf 2**.

DSC analýza byla provedena u vzorku 34. Endotermický efekt během prvního běhu byl zaznamenám při teplotě 763,0 °C. Při druhém a třetím při teplotě 769,6 °C. Rozdíl v těchto hodnotách je způsobený tvarem endotermního píku během prvního běhu. Nepřítomnost deprese bodu tání je zřejmě způsobena sintrací nanočástic stříbra[105] a slitin nanočástic stříbra.[135] Zaznamenaný posun endotermního efektu oproti očekávané teplotě tání 779 °C bude dále studován.

Trend složení připravených nanočástic je opačný jak u předešlých reakcí. Získané nanočástice jsou složené z menšího množství stříbra. Nanočástice vzorku 34 obsahují jen 22,4 mol% stříbra, nanočástice vzorku 23 obsahují 40,5 mol% Ag. Těmto hodnotám neodpovídá vypočítané složení z difraktogramu vzorku 23, podle něhož je molární poměr Cu/Ag = 35,6/64,4.

IR spektra neobsahují žádné odlišné vibrační pásy, a tak byla i zde potvrzena přítomnost pouze oleylaminu na povrchu nanočástic.

Tabulka 25: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

Metoda			Vzorek			
			23	34	35	Ø
DLS	$\bar{x}$ [d] = nm 2. den $\bar{x}$ [d] = nm		27	27 28	27	27 -
	D_z [d] = nm 2. den D_z [d] = nm		51	25 25	28	27 -
	Pdi 2. den Pdi [d] = nm		0,502	0,153 0,101	0,290	0,222 -
PXRD	Označení v databázi PDF	$Ag_{3,88}Cu_{0,12}$	4-003-1315	-	-	
		Cu	4-0836			
	[d] = nm	$Ag_{3,88}Cu_{0,12}$	13	-	-	
		Cu	8			
	Složení (mol%)	$Ag_{3,88}Cu_{0,12}$	67,1	-	-	
		Cu	32,9	-	-	
SAXS [d] = nm			-	22,5	20,3	21,4
UV-VIS [λ_{max}] = nm			-	377	387	382
DSC Teplota tání [T_t] = °C	1. běh		-	763,0	-	
	2. běh		-	769,6	-	
	3. běh		-	769,6	-	
Elementární analýza	Navážka (mol%)	Ag	60,6	51,7	60,3	
		Cu	39,4	48,3	39,7	
	ICP-OES (mol%)	Ag	40,5	22,4	33,6	
		Cu	59,5	77,6	66,4	

8. Oleát měďnatý + oleát stříbrný, Core–shell, při: 230 °C

Tato reakce probíhala stejně jako předešlá s tím rozdílem, že oleáty byly rozpuštěny odděleně, do reakční směsi byl nejprve vnesen roztok oleátu stříbrného a po pěti minutách roztok oleátu měďnatého. Reakce byla udržována dalších 5 minut, a poté byla ukončena, reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu, nanočástice odstředěny, promyty hexanem a charakterizovány.

DLS analýza probíhala pro všechny vzorky bez problémů. Všechny vzorky byly uznané za vhodné pro DLS analýzu, rozdíly mezi váženými průměry a průměry součinitelů nebyly velké, což značí relativně úzkou distribuci velikostí částic, to také potvrzují i hodnoty indexů polydisperzit. Nejširší distribuce velikostí částic měl vzorek 29, hodnota Pdi byla 0,217. Jednotlivé hodnoty průměrů nanočástic se mezi vzorky příliš neliší, což svědčí o reprodukovatelnosti výsledků. SAXS analýza byla provedena pouze u vzorku 28, ale dobře souhlasí s předpokladem, že velikost dle SAXS má být menší a současně rozdíl mezi velikostí dle DLS a SAXS nesmí být příliš veliký. V tomto případě jsou to pouze 2 nm.

Reprodukovatelné výsledky poskytuje také PXRD analýza vzorků 26 a 28. Z difraktogramů vypočítané průměry nanočástic Ag jsou v obou případech 9 nm a průměry nanočástic Cu 4 respektive 6 nm.

Transmisní elektronovou mikroskopií byly charakterizovány nanočástice vzorků 26 a 28. Vyhodnocení TEM snímků bylo provedeno bez použití softwaru. Šířka distribuce není příliš široká, což potvrzuje výsledky DLS analýzy, především tedy index polydisperzity. **Obr. 29** znázorňuje nanočástice vzorku 26, tento snímek lze srovnat s **Obr. 31**, na kterém je snímek téhož vzorku po 3 měsících od syntézy. Můžeme vidět mírné tendence k agregaci částic a současné rozšíření distribuce velikostí částic, nanočástice však i po 3 měsících zůstávají dobře dispergované a i přes přítomnost malého množství agregátů, zůstávají i 5 nm částice. Na **Obr. 30** můžeme vidět detail pořízený vysokorozlišovacím transmisním elektronovým mikroskopem nanočástic vzorku 26. HRTEM byly také charakterizovány nanočástice vzorku 28. Na **Obr. 32** je znázorněný detail nanočástic s pětičetnou osou symetrie, což ukazuje na možný tvar nanočástic, který by měl být ikosaedr. Tento čočkovitý tvar potvrzují také výsledky SAXS analýzy.

Výsledky UV-VIS analýzy opět neposkytují žádný trend v poloze absorpčního maxima. To se vždy pohybuje okolo hodnoty 400 nm a nelze nalézt žádnou závislost mezi velikostí částic či složením částic a polohou absorpčního maxima. Srovnání s absorpčním maximem nanočástic stříbra připravených z oleátu stříbrného je obdobné jako u předchozí reakce. Vzorky také absorbují v UV oblasti spektra, což dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic viz **Graf 2**.

Vzorek 26 a 29 byl podroben DSC analýze. Endotermický efekt u vzorku 26 proběhl u všech tří běhů prakticky při stejné teplotě okolo 765 °C. Tato teplota neodpovídá žádné fázové transformaci slitiny Cu/Ag či Cu/Ag/O a bude nadále studována. U vzorku 29 byla intenzita píku znázorňují endotermický efekt během prvního běhu velice nízká, a proto byl proveden kvalifikovaný odhad. Endotermického efektu bylo dosaženo při teplotě asi 767 °C. Po DSC analýze byly částice charakterizovány skenovacím elektronovým mikroskopem a EDX analýzou. Výsledky znázorňuje **Obr. 34**, kde můžeme vidět lamelární strukturu, typickou pro eutektické složení. Výsledky EDX analýzy shrnuje **Tabulka 27**, ke které patří **Obr. 35**. Nenaměření deprese bodu tání je zřejmě způsobeno sintrací nanočástic stříbra[105] a slitin nanočástic stříbra.[135]

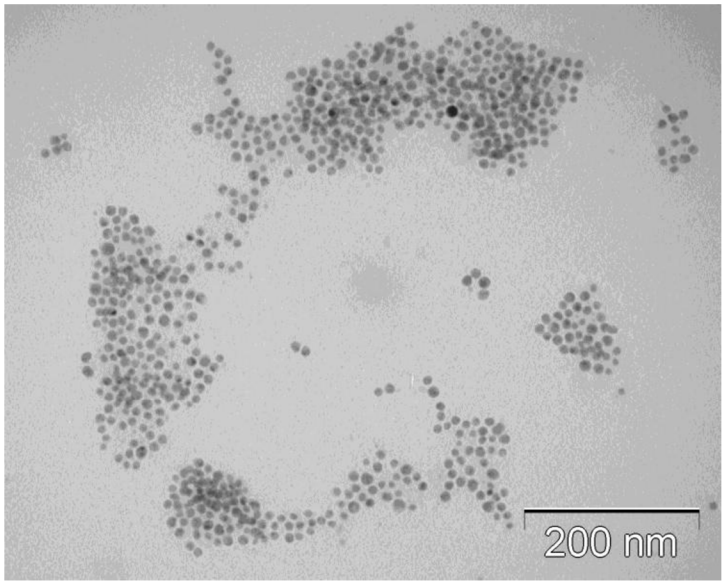
Složení částic je u jednotlivých vzorků velmi proměnlivé. Nanočástice vzorku 26 obsahují 42,0 mol% Ag, vzorku 28 51,1 mol% Ag a vzorku 29 55,4 mol%. ICP-OES analýza byla provedena u částic vzorku 26 také po DSC analýze a výsledek se značně lišil od složení připravených nanočástic. Částice po DSC obsahovali 57,0 mol% Ag.

IR spektrum je obdobné jako předešlé, obsahuje navíc středně intenzivní absorpční pás při 1575 cm^{-1}. Byla tedy opět potvrzena přítomnost oleylaminu na povrchu připravených nanočástic.

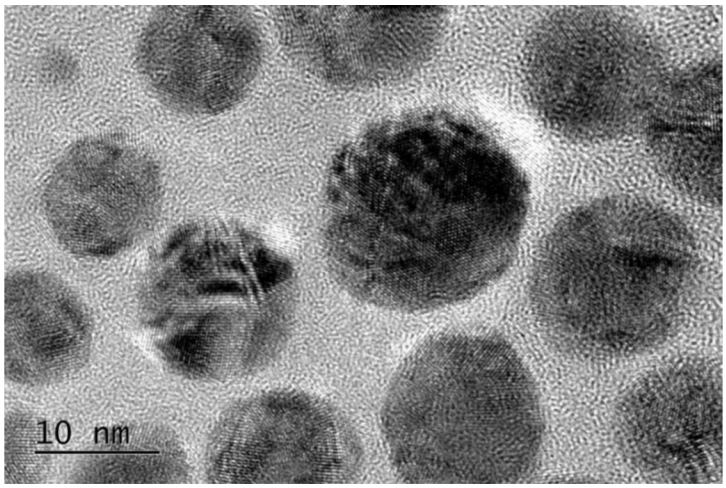
Při srovnání nanočástic připravených z roztoku oleátů obou kovů přidaných do reakční směsi současně a jako core/shell, můžeme vidět, že core/shell částice jsou dle DLS menší a polohy absorpčních maxim jsou posunuty k delším vlnovým délkám. I na teplotu tání měl způsob přípravy vliv, protože u core/shell částic byla naměřená endotermní fázová transformace při teplotě o 4 °C nižší než u částic připravených redukcí obou prekurzorů kovů současně. Elementární analýzy se od sebe značně odlišují. Průměrně core/shell částice obsahují více stříbra, což je očekávatelné vzhledem k tomu, že redukce mědi probíhala o 5 minut kratší dobu.

Tabulka 26: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

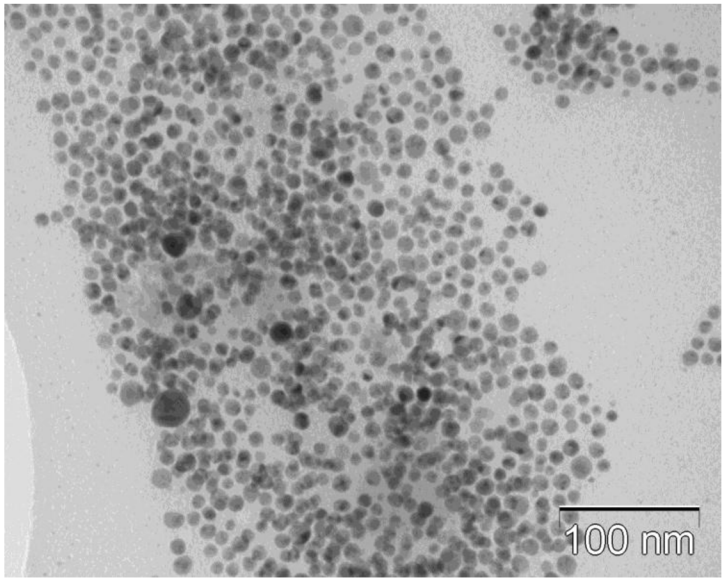
Metoda			Vzorek			
			26	28	29	Ø
DLS	$\bar{x}$ [d] = nm		25	26	22	24
	D_z [d] = nm		23	23	21	22
	Pdi		0,133	0,119	0,217	0,156
PXRD	Označení v databázi PDF	Ag	01-1164	01-1164	-	
		Cu	04-0836	04-0836	-	
	[d] = nm	Ag	9	9	-	
		Cu	4	6	-	
	Složení (mol%)	Ag	81,3	40,4	-	
		Cu	18,7	59,6	-	
SAXS [d] = nm			-	21,0	-	-
TEM [d] = nm			5–18	10–25	-	
UV-VIS [λ_{max}] = nm			394	406	396	399
DSC Teplota tání [T_t] = °C	1. běh		765,6	-	767,0*	
	2. běh		765,3	-	-	
	3. běh		766,6	-	-	
Elementární analýza	Navážka (mol%)	Ag	59,7	60,1	60,3	
		Cu	40,3	39,9	39,7	
	ICP-OES (mol%)	Ag	42,0	51,1	55,4	
		Cu	58,0	48,9	44,6	
	ICP-OES po DSC (mol%)	Ag	57,0	-	-	
		Cu	43,0	-	-	



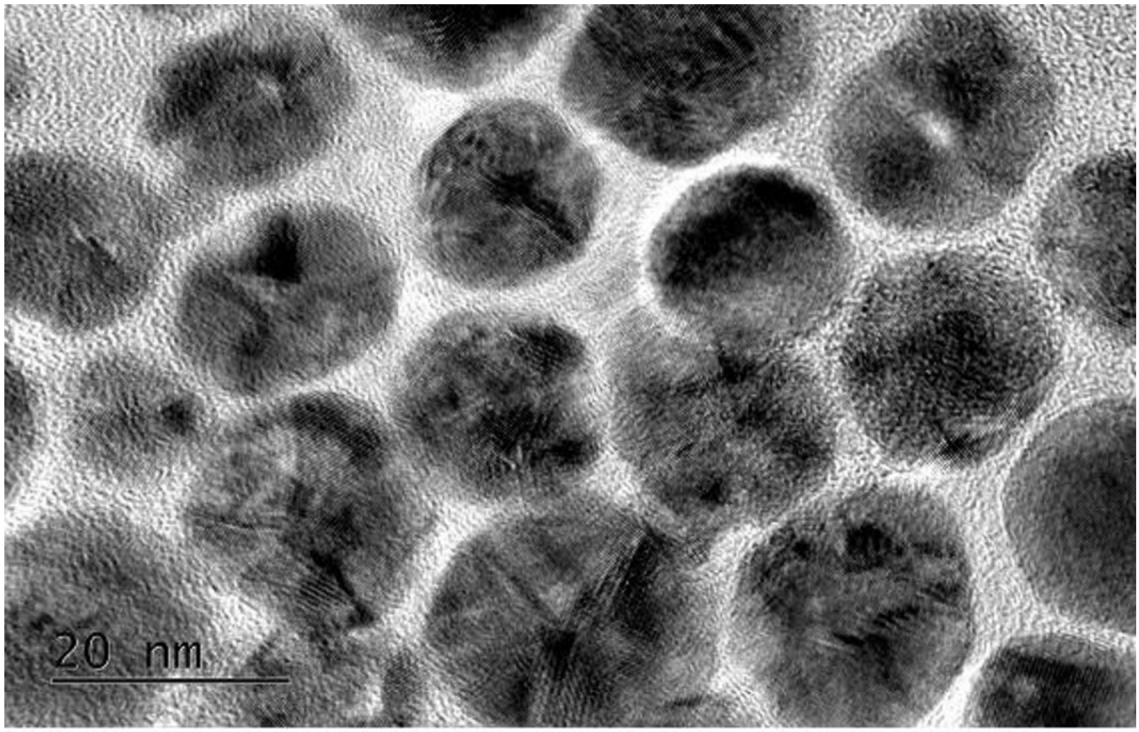
Obr. 29: TEM snímek vzorku 26



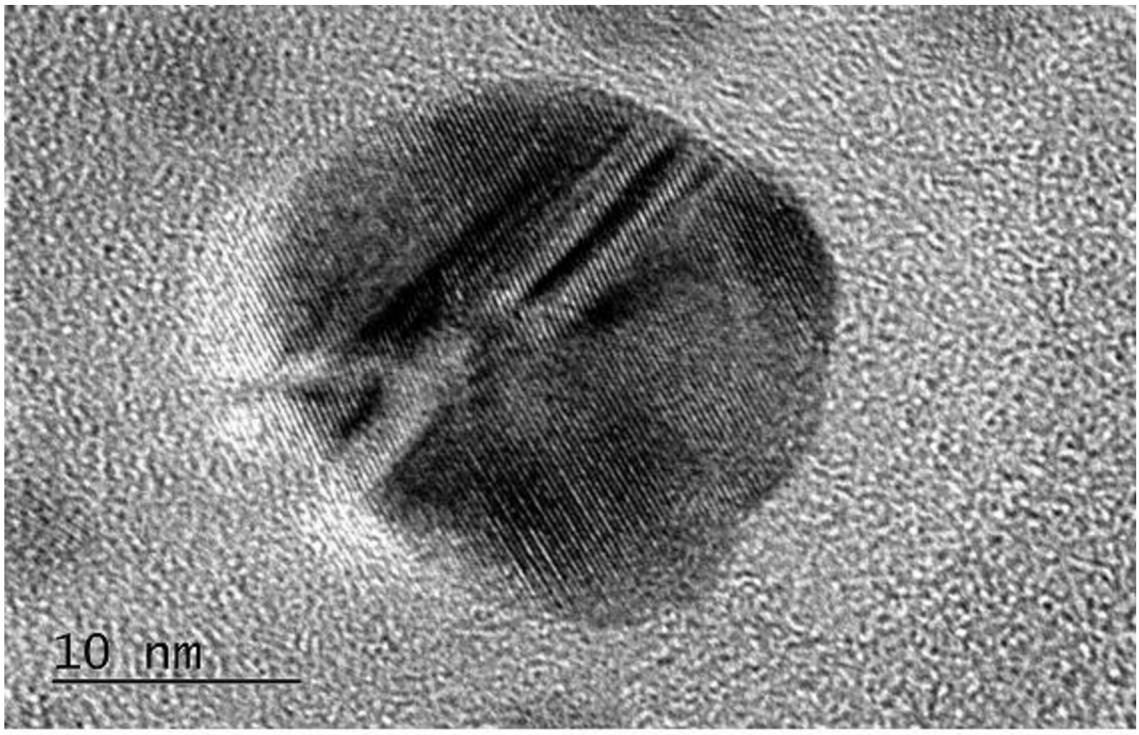
Obr. 30: HRTEM snímek vzorku 26



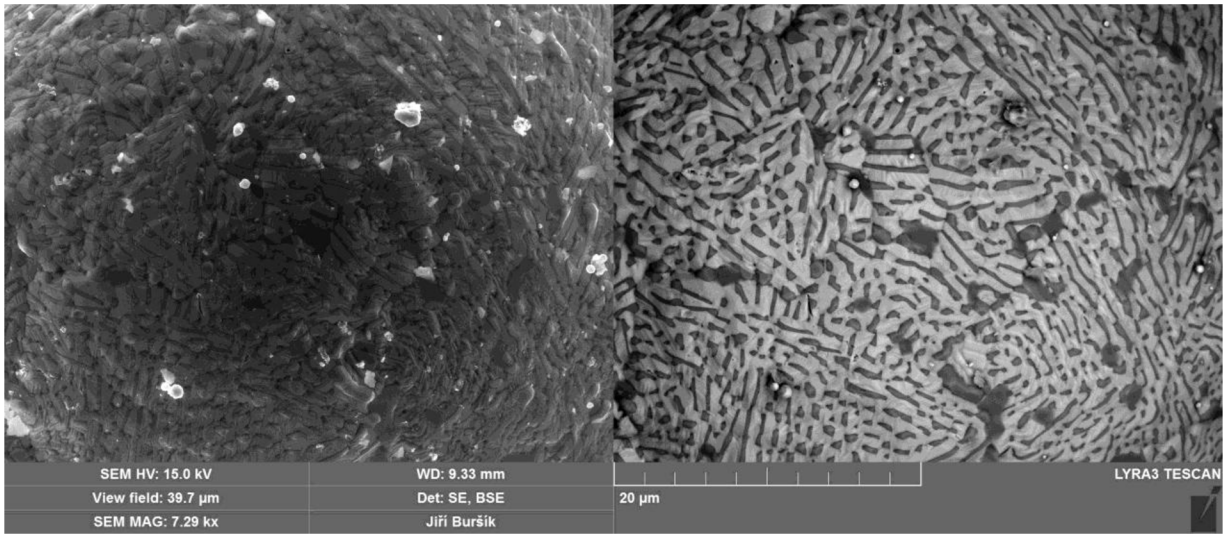
Obr. 31: TEM snímek vzorku 26 po 3 měsících od syntézy



Obr. 32: HRTEM snímek vzorku 28



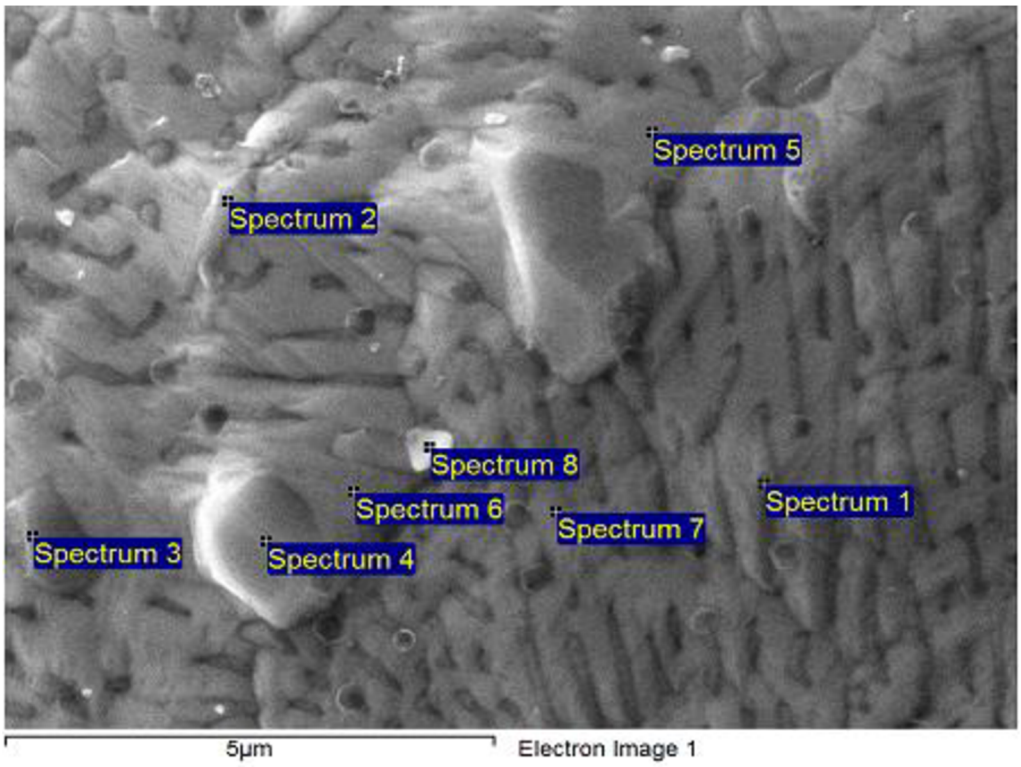
Obr. 33: HRTEM snímek vzorku 28



Obr. 34: SEM snímek vzorku 26

Tabulka 27: EDX analýza vzorku 26

Spektrum	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu (mol%)	79,01	84,80	94,01	97,92	8,91	20,89	10,50	66,41
Ag (mol%)	20,99	15,20	5,99	2,08	91,09	79,11	89,50	33,59



Obr. 35: SEM snímek vzorku 26 s EDX analýzou

4.2 Neeutektické složení

9. Pentan-2,4-dionát měďnatý + malonát stříbrný, při: 230 °C

Tato reakce je specifická, protože Ag_2(OMal) se špatně rozpouští v oleylaminu. I při zahřívání směsi $Cu(acac)_2$ + Ag_2(OMal) s malým množstvím oleylaminu na vyšší teplotu se Ag_2(OMal) nerozpustil, vznikala bílá suspenze. Při zastavení míchání, bílý malonát stříbrný rychle sedimentoval a nad ním zůstával zeleno-modrý roztok $Cu(acac)_2$. Ovšem při vstříknutí rozmíchané suspenze do horké směsi oktadec-1-en + oleylamin se bílá látka prakticky okamžitě rozpustila a celá reakční směs ztmavla, což svědčí o proběhnuvší reakci.

DLS analýzu bylo nutné vždy provádět i druhý den po sedimentaci větších částic. Reakce pravděpodobně poskytují částice s průměrem okolo 20 nm, ale také 100 nm částice, což dokládá TEM snímek vzorku 43 na **Obr. 36**. Velikosti mohou být zkreslené delší dobou od přípravy k TEM analýze, během níž mohlo dojít ke spojení částic do větších útvarů. Pouze částice vzorku 33 byly prohlášeny za vhodné pro DLS analýzu ihned po syntéze. Výsledek však neukazoval na přítomnost menších částic. Větší částice zřejmě překryly v analýze částice menší. Pouze vzorky 40 a 44 byly druhý den prohlášeny za vhodné pro DLS analýzy. Výrazně u nich klesl index polydisperzity i průměr součinitelů, jehož hodnota se přiblížila hodnotě váženého průměru hydrodynamických průměrů částic. V ostatních případech došlo k poklesům indexů polydisperzit, tento pokles však nebyl dostačující či docházelo k jiných pochodům ve vzorku a ostatní vzorky nebyly označené za vyhovují pro DSL analýzu. Hodnoty vážených průměrů jsou však ve všech případech, až na vzorky 33 a 40 první den, se kterými nebylo dále počítáno, velice podobné a pohybují se okolo 25 nm, což dokládá dobrou reprodukovatelnost přípravy nanočástic z těchto prekurzorů. Vážené průměry souhlasí i s hodnotami průměrů součinitelů vzorků 40 a 44 charakterizovanými druhý den. Index polydisperzit druhý den poklesl pod hodnotu 0,1, což značí monodisperzní vzorek, ale ze čtyř měření druhý den po usazení, byla pouze polovina uznaná za vyhovující.

SAXS analýza poskytla úzké spektrum velikostí analyzovaných vzorků. Charakterizované byly vzorky 31, 40 a 44, přičemž velikosti nanočástic vzorků 31 a 44 byly úplně stejné a nanočástice vzorku 40 se lišily pouze o 1 desetinu nanometru. Částice dle SAXS byly agregované. SAXS analýza také nezaznamenala částice s průměrem nad 100 nm.

Velikost potvrzuje i PXRD analýza. Vypočítaná velikost nanočástic s výchozími parametry a difrakcemi stříbra byla 40 nm pro měď 12 nm. Tyto hodnoty souhlasí s naměřenými velikostmi dle SAXS a DLS, ale příliš nesouhlasí s TEM analýzou. Na **Obr. 37** a **Obr. 38** jsou nanočástice vzorků 43 respektive 44. Tyto snímky byly vyhodnoceny pomocí softwaru Atlas od firmy TESCAN pro zpracování obrazů. Software umožňuje velice přesně změřit velikosti částic a spočítat četnost těchto velikostí. Zpracováním výsledků můžeme získat vážený průměr velikostí částic. Z **Obr. 37** vyplývá, že vážený průměr velikostí částic vzorku 43 je 13,7 nm a z **Obr. 38** vzorku 44 vážený průměr činí 14,4 nm. Tyto hodnoty jsou ve vzájemné shodě, což opět ukazuje na reprodukovatelnost výsledků. Příliš dobře nekorelují s výsledky PXRD analýzy, protože poskytují menší hodnoty. Tato nesrovnalost je zřejmě způsobená malým množstvím analyzovaných částic, a také výběrem snímků k obrazové analýze.

Ve velice dobré shodě jsou, až na vzorek 33, výsledky UV-VIS analýzy. Povrchová plasmonová rezonance nastává při $\lambda \sim 400$ nm, což téměř přesně odpovídá hodnotě povrchové

plasmonové rezonance nanočástic stříbra připravených z malonátu stříbrného. Vzorky také absorbují v UV oblasti spektra, což dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic viz **Graf 2**.

Ve stejně dobré shodě jsou i výsledky DSC analýzy, kde nebyla zaznamenána žádná deprese bodu tání a endotermní transformace nastávala ve všech případech okolo teploty 769 °C. Vzorek 33 byl také charakterizován metodou DSC, ale během měření se neobjevil žádný pík značící fázovou transformaci. Bylo to způsobeno pravděpodobně malým množstvím vzorku. Nenaměření deprese bodu tání je zřejmě způsobeno sintrací nanočástic stříbra[105] a slitin nanočástic stříbra.[135]

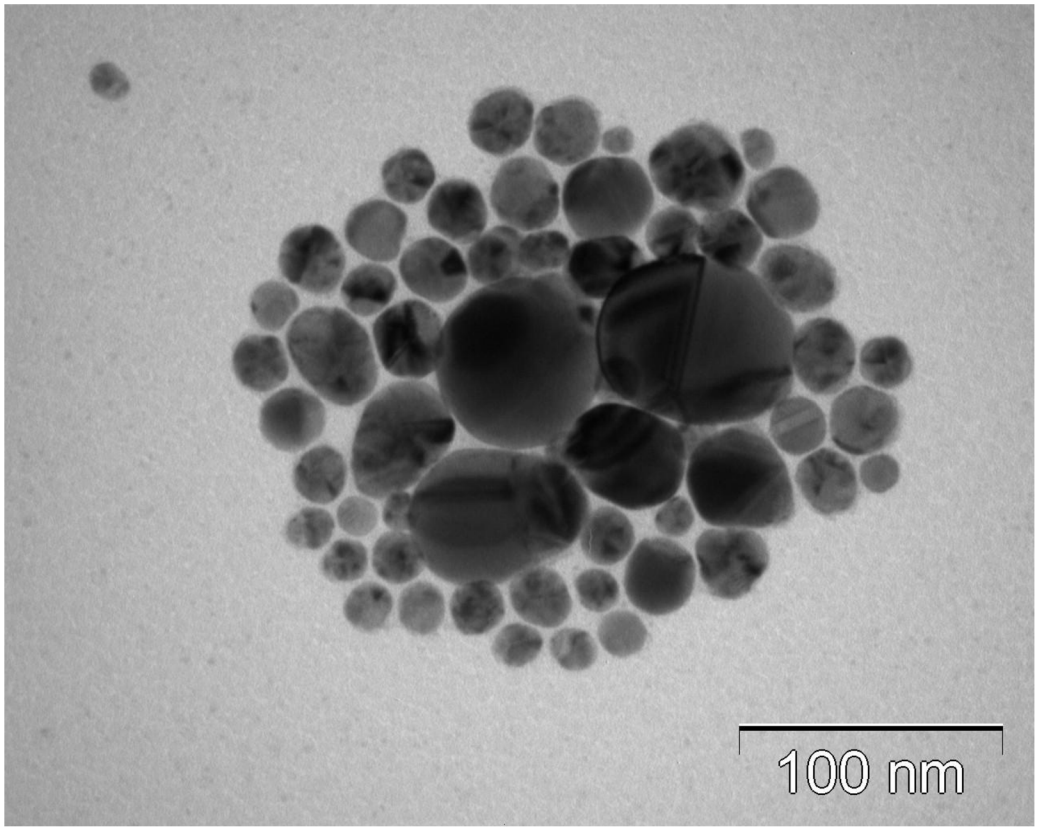
Sintraci dokládají SEM snímky vzorku 44. Téměř vysušené nanočástice byly rovnoměrně naneseny na kruhový niklový plíšek a poté pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem s EDX analýzou. Na **Obr. 39** můžeme pozorovat souvislou vrstvu tvořenou těsně uspořádanými částicemi slitiny Cu/Ag. K SEM snímku patří **Tabulka 29**. Tento vzorek nebyl zahříván a přesto se vytvořila relativně kompaktní vrstva slitiny Cu/Ag. Při větším zvětšení **Obr. 40** můžeme vidět, že kompaktní vrstva je tvořena menšími kulovitými částicemi.

Výsledky elementární analýzy prozrazují, že dochází k úplné redukci obou prekurzorů. Poměr obou kovů se na rozdíl od předešlých reakcí prakticky nezměnil. Poměr kovů v získaných nanočásticích byl prakticky totožný s naváženým poměrem. Tyto výsledky potvrzuje i EDX analýza vzorku 44, podle které je složení různých částí vzorků prakticky totožné a rovná se poměrů obou kovů dle ICP-OES. Těmto výsledkům neodpovídá vzorek 33, kde se poměr obou kovů po reakci změnil, ovšem ne tak výrazně jako u předešlých reakcí.

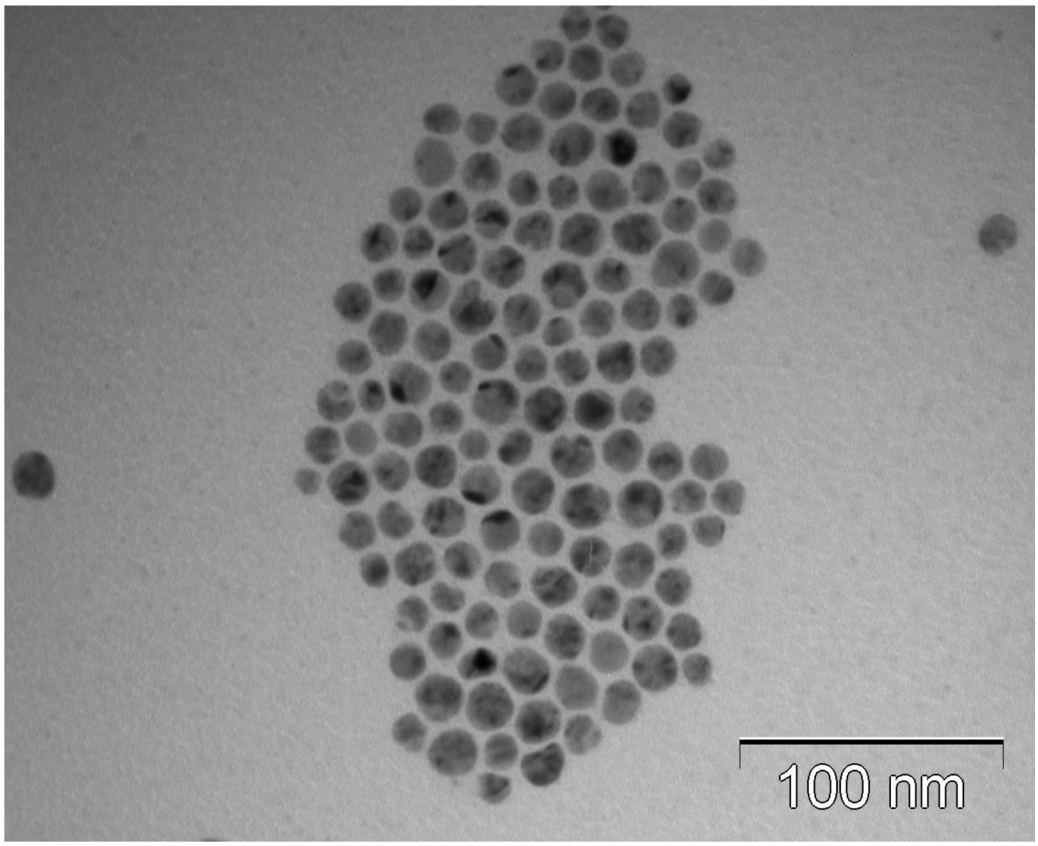
Výsledky IR analýzy jsou obdobné jako u předešlých reakcí. Ve spektrech se nenacházejí žádné jiné vibrační pásy než u předešlých reakcí. Lze tedy opět prohlásit, že povrch nanočástic je pokrytý oleylaminem.

Tabulka 28: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

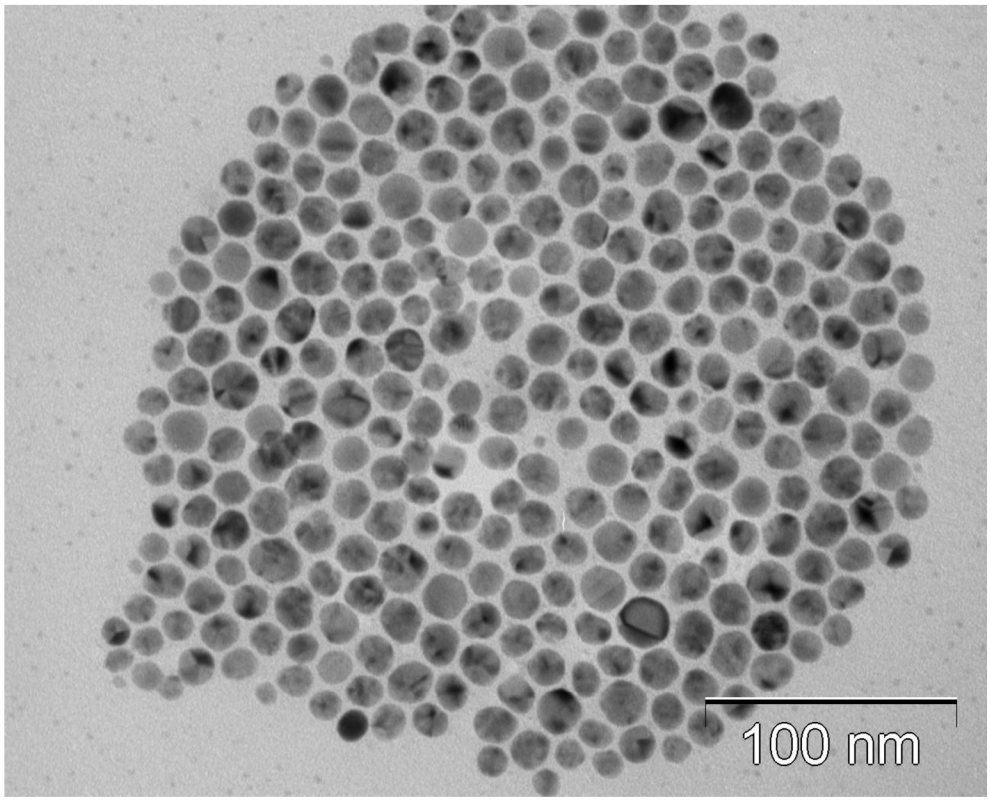
Metoda			Vzorek						
			27	31	33	40	43	44	Ø
DLS	$\bar{x}$ [d] = nm		24	28	340	421	25	24	25
	2. den $\bar{x}$ [d] = nm		21	25		28		24	25
	D_z [d] = nm		149*	257*	299	455*	71*	123*	-
	2. den D_z [d] = nm		303*	304*		26		22	24
	Pdi		0,221*	0,443*	0,279	0,266*	0,604*	0,483*	-
	2. den Pdi [d] = nm		0,141*	0,311*		0,163		0,033	0,098
PXRD	Označení v databázi PDF	Ag	01-1164	-	-	-	-	-	
		Cu	04-0836						
	[d] = nm	Ag	20	-	-	-	-	-	
		Cu	12						
	Složení (mol%)	Ag	79,9						
		Cu	20,1						
SAXS [d] = nm			-	20,2	-	20,3	-	20,2	20,3
TEM $\bar{x}$ [d] = nm			-	-	-	-	13,7	14,4	
UV-VIS [λ_{max}] = nm			403	399	410	404	399	399	402
DSC Teplota tání [T_t] = °C	1. běh		769,2	768,4	ŽS	-	-	-	
	2. běh		768,5	769,7	ŽS	-	-	-	
	3. běh		769,6	769,7	ŽS	-	-	-	
Elementární analýza	Navážka	Ag	74,9	74,6	74,3	74,8	73,4	75,4	
		Cu	25,1	25,4	25,7	25,2	26,6	24,6	
	ICP-OES	Ag	75,0	74,9	84,0	76,5	73,2	76,5	
		Cu	25,0	25,1	16,0	23,5	26,8	23,5	
	ICP-OES po DSC (mol%)	Ag	77,5	76,6	86,8	-	-	-	
		Cu	22,5	23,4	13,2	-	-	-	



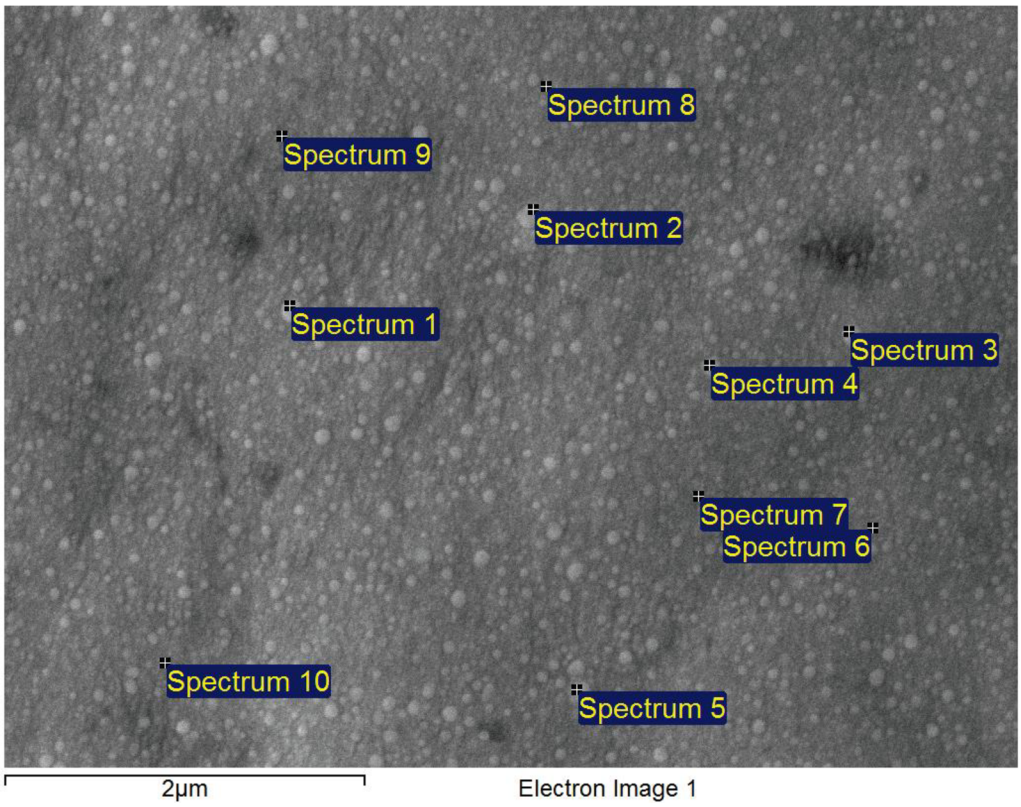
Obr. 36: TEM snímek polydisperzních částic vzorku 43



Obr. 37: TEM snímek vzorku 43 – obrazová analýza



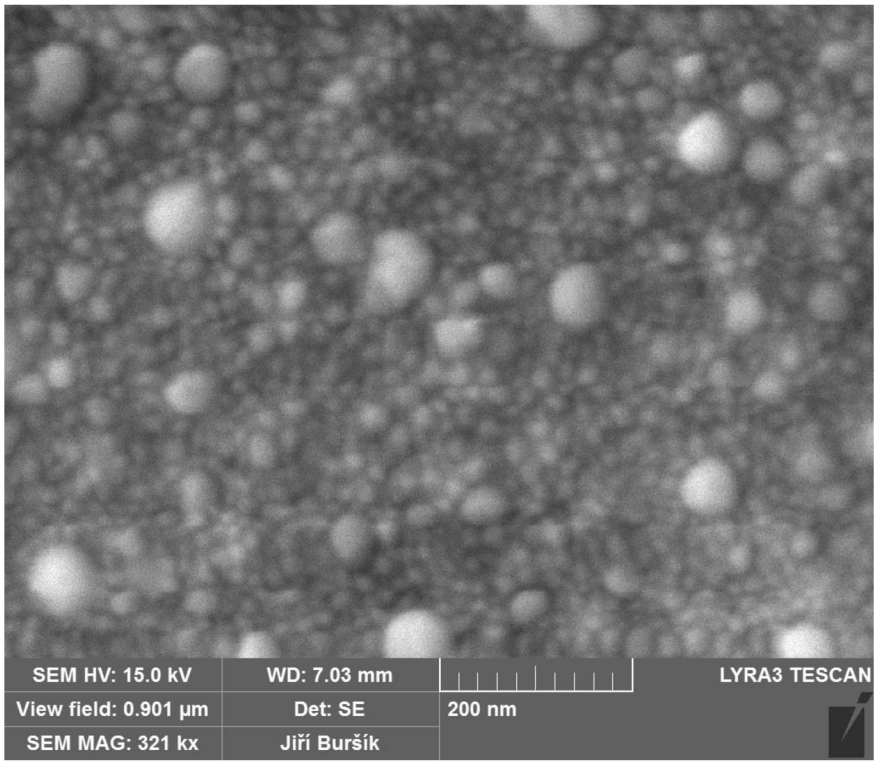
Obr. 38: TEM snímek vzorku 44 – obrazová analýza



Obr. 39: SEM snímek vzorku 44 s EDX analýzou

Tabulka 29: EDX analýza vzorku 44

Spektrum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu (mol%)	34,11	19,99	22,07	22,07	22,81	27,13	27,88	25,67	22,54	28,69
Ag (mol%)	65,89	80,01	77,93	77,93	77,19	72,87	72,12	74,33	77,46	71,31



Obr. 40: SEM snímek vzorku 44

10. Pentan-2,4-dionát měďnatý + dusičnan stříbrný, při: 230 °C

Reakce je obdobou reakce číslo 6 a 11. Průběh byl naprosto totožný, jediný rozdíl je v poměru výchozích látek. V tomto případě byl poměr Cu/Ag fixní na hodnotě 60/40 a nebyl zkoumán vliv změny složení na výsledné vlastnosti jako je tomu u reakce 11.

Výsledky DLS analýzy jednotlivých vzorků poskytují velmi podobné hodnoty velikostí částic i indexů polydisperzit. Z těchto trendů vyčnívá vzorek 52. Nanočástice tohoto vzorku jsou větší asi o 10 nm a je také širší distribuce částic. I přesto s výsledky vzorku 52 bylo dále počítáno. Vážený průměr hydrodynamických průměrů dosahuje vždy hodnoty okolo 36 nm, průměr součinitelů se pohybuje okolo 33 nm a index polydisperzit až na zmíněný vzorek 52 je vždy pod hodnotou 0,1, což svědčí o úzké distribuci velikostí částic. Výsledky spolu velmi dobře

korespondují, což potvrzuje reprodukovatelnost výsledků. SAXS analýza byla provedena pouze u vzorku 52 a je v dobré shodě s DLS výsledky.

Jak bylo již u reakce 6 uvedeno analýza PXRD prokázala přítomnost stříbra a oxidu měďného namísto elementární mědi. Přítomnost Cu_2O může být způsobena nedostatečnou redukcí $Cu(acac)_2$ za přítomnosti $AgNO_3$, což by ovšem nesouhlasilo s reakcemi 1, 2 a 3, kdy byl jako výchozí látka stříbra použit dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný. Mohlo také dojít k oxidaci vzniklé mědi vzdušným kyslíkem v průběhu sušení či skladování na vzduchu, což by se ovšem vymykalo předešlým zkušenostem, protože se všemi vzorky bylo vždy zacházeno stejně. Všechny vzorky byly sušeny plynným dusíkem a žádný nebyl skladován pod inertní atmosférou. Vypočítané velikosti dle PXRD jsou u jednotlivých vzorků velmi podobné a souhlasí s výsledky DLS analýzy.

Polohy absorpčních maxim dle UV-VIS analýzy jednotlivých vzorků se již dobře neshodují. Ač vzorky 48 a 49 mají výsledky DLS analýzy téměř identické vlnové délky povrchové plasmonové rezonance se liší o 7 nm. Vzorek 50 obsahuje nanočástice dle DLS nejmenší a SPR nastává při nejkratší vlnové délce, což odpovídá[33], ale z tohoto trendu se opět vymyká vzorek 52. I přes největší nanočástice nenastává povrchová plasmonová rezonance při nejdelší vlnové délce. Vzorky také absorbují v UV oblasti spektra, což dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic viz **Graf 2**.

Výsledky elementární analýzy potvrdily předešlé trendy. U získaných nanočástic dochází k nárůstu množství stříbra. U vzorku 52 se poměr kovů v získaných nanočásticích změnil nejvíce oproti naváženému množství. Vzorek 50 tento trend neopisuje. Množství stříbra v připravených nanočásticích byl dokonce nižší než navážené množství. Tyto hodnoty nesouhlasí s elementární analýzou dle PXRD, podle níž je množství stříbra v jasném nadbytku.

IR spektrum se od předešlých liší. Obsahuje vibrační pás o velmi silné intenzitě při 627 cm^{-1} (ν CuO), který lze přiřadit vazbě Cu–O.[141] Jinak je spektrum totožné jako předešlá a lze tedy prohlásit, že i zde se na povrchu nanočástic nachází oleylamin.

Tabulka 30: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

Metoda			Vzorek				
			48	49	50	52	Ø
DLS	$\bar{x}$ [d] = nm		36	36	35	44	38
	D_z [d] = nm		33	33	31	48	36
	Pdi		0,050	0,060	0,097	0,325	0,133
PXRD	Označení v databázi PDF	Ag	4-0783	4-0783	4-0783		
		Cu_2O	5-0667	5-0667	5-0667		
	[d] = nm	Ag	9	7	7		
		Cu_2O	9	10	11		
	Složení (mol%)	Ag	65,5	66,2	56,7		
		Cu_2O	34,5	33,8	43,3		
SAXS [d] = nm			-	-	-	32,1	-
UV-VIS [λ_{max}] = nm			433	440	423	437	433
Elementární analýza	Navážka	Ag	39,2	38,9	40,4	41,9	
		Cu	60,8	61,1	59,6	58,1	
	ICP-OES	Ag	44,9	44,5	38,5	57,9	
		Cu	55,1	55,5	61,5	42,1	

11. Pentan-2,4-dionát měďnatý + dusičnan stříbrný, při: 230 °C

U této reakce byl zkoumán vliv změny výchozího složení na vlastnosti a především složení výsledných částic. Ve výsledcích DLS nelze nalézt žádný trend. Při poměru Cu/Ag = 66,4/33,6 byl vážený průměr hydrodynamických průměrů roven 39 nm, průměr součinitelů 36 nm a Pdi 0,080, což značí úzkou distribuci velikostí částic. Při poměru Cu/Ag 50/50 byly částice značně větší. Vážený průměr dosahoval hodnoty 392 nm, průměr součinitelů 351 nm a Pdi 0,381. Tyto hodnoty svědčí o široké distribuci velikostí částic. Je možné, že výsledky jsou zatížené chybou, protože menší částice mohly být překryté většími částicemi, a tak nebyly zaznamenány. Vzorek se bohužel nepodařilo uchovat k analýze do druhého dne. Nanočástice vzorku 53 měly navážené složení Cu/Ag = 27,5/72,5. Vážený průměr dosahoval první den hodnoty 27 nm, průměr součinitelů 27 nm a index polydisperzity 0,195. Vzorek nebyl první den označen za vhodný pro DLS analýzu, a proto byl analyzován druhý den. Vážený průměr vzrostl na hodnotu 28 nm, průměr součinitelů klesl na 26 nm a index polydisprerzity klesl na hodnotu 0,020, což značí velice úzkou distribuci velikostí částic. U tohoto vzorku byla provedena také SAXS analýza, která potvrdila výsledky DLS analýzy. Průměr nanočástic dle SAXS byl 20,0 nm.

V polohách maxim povrchové plasmonové rezonance tentokrát lze nalézt trend. S rostoucím množstvím stříbra v připravených částicích klesá hodnota vlnové délky, při níž dochází k povrchové plasmonové rezonanci, což odpovídá údajům z literatury.[39] Tato práce se nezabývá slitinou Cu/Ag, ale slitinou Au/Ag, což ovšem nevadí, protože poloha absorpčního maxima nanočástic zlata a mědi není příliš odlišná a pohybuje se okolo 550 nm. Z naměřených dat vyplývá,

že nanočástice mědi připravené z pentan-2,4-dionátu měďnatého dosahují absorpčního maxima při λ = 579 nm. Vzorky také absorbují v UV oblasti spektra, což dokládá přítomnost oleylaminu na povrchu nanočástic, viz **Graf 2**.

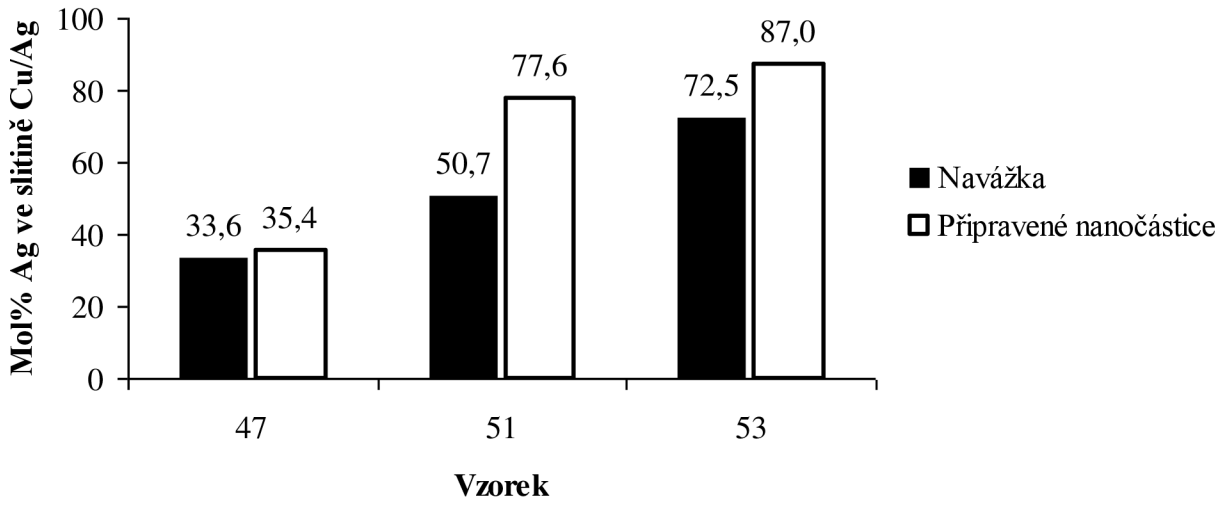
Vzorek 47 byl charakterizován pomocí DSC. Během prvního zahřívání se objevil pík značící endotermní jev při teplotě 738,1 °C při druhém a třetím běhu se během zahřívání objevil druhý pík při teplotě 769,3 °C, který by mohl být teplotou tání. Endotermní efekt při teplotě 738 °C, který se objevil během všech cyklů zahřívání neodpovídá žádné fázové transformaci slitiny Cu/Ag ani Cu/Ag/O, který by uváděla práce.[140] Tento teplotní efekt bude dále studován.

Elementární analýzu shrnuje **Graf 3**. Je zde vidět rozdíl mezi naváženým množstvím kovů a množstvím kovů v připravených nanočásticích. Mezi naváženým poměrem obou kovů a poměrem kovů ve výsledných nanočásticích neexistuje lineární závislost. K určení přesného vztahu nebyl proveden dostatečný počet reakcí a této problematice se vrátíme v budoucnu.

IR u těchto vzorků nebyla provedena, ale lze předpokládat stejný výsledek jako u předešlé reakce, protože byla prováděna identicky.

Tabulka 31: Výsledky charakterizačních technik nanočástic slitiny Cu/Ag

Metoda			**Vzorek**		
			47	51	53
DLS	**$\bar{x}$ [d] = nm** **2. den $\bar{x}$ [d] = nm**		39	392	27 28
	D_z [d] = nm **2. den D_z [d] = nm**		36	351	27* 26
	Pdi **2. den Pdi [d] = nm**		0,080	0,381	0,195* 0,020
SAXS [d] = nm			-	-	20,0
TEM [d] = nm			-	-	-
UV-VIS [λ_{max}] = nm			440	417	408
DSC Teplota tání [T_t] = °C	**1. běh**		738,1	-	-
	2. běh		738,3 769,2	-	-
	3. běh		737,9 769,3	-	-
Elementární analýza	**Navážka**	**Ag**	33,6	50,7	72,5
		Cu	66,4	49,3	27,5
	ICP-OES	**Ag**	35,4	77,6	87,0
		Cu	64,6	22,4	13,0
	ICP-OES po DSC (mol%)	**Ag**	36,3	-	-
		Cu	63,7	-	-



Graf 3: Elementární analýza nanočástic slitiny Cu/Ag po různých výchozích navážkách

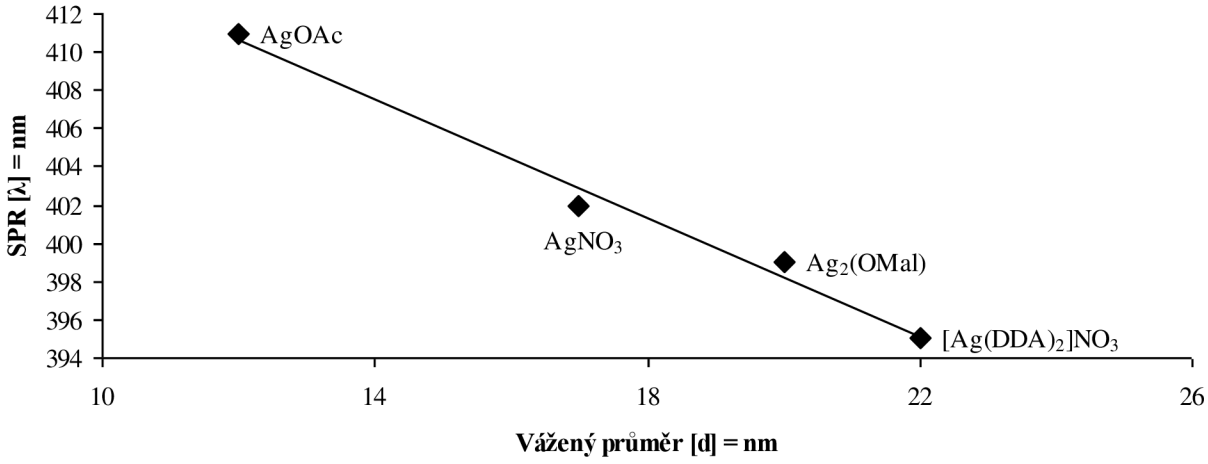
4.3 Elementární kovy

Pro srovnání byly také připraveny nanočástice stříbra a mědi u nichž byla charakterizována velikost metodou DLS a SAXS a povrchová plasmonová rezonance. Nanočástice obou kovů byly připraveny ze všech prekurzorů k porovnání jednotlivých výsledků a také k porovnání se slitinami. Výsledky shrnuje **Tabulka 32**. Výsledkem DLS analýzy je pouze vážený průměr částic, protože většina vzorků nebyla uznána vhodnými pro DLS analýzu z důvodu široké distribuce velikostí částic či přítomností velkých částic a nečistot. **Graf 4** znázorňuje závislost velikosti částic dle DLS a polohy absorpčního maxima. Z průběhu můžeme odečíst trend, že s rostoucím váženým průměrem se posouvá poloha absorpčního maxima ke kratším vlnovým délkám. Pro tuto závislost musely být vyřazeny nanočástice připravené z oleátu stříbrného. Tento trend potvrzuje i **Graf 5**, kde byly použity naměřené průměry částic metodou SAXS. Pro vyhovující závislost byly odstraněny výsledky nanočástic připravených z malonátu stříbrného a octanu stříbrného, který do trendu, že s klesajícím průměrem částic dochází k povrchové plasmonové rezonanci při delších vlnových délkách souhlasí, ale tato závislost by nebyla lineární. Naopak do grafu byly zařazeny výsledky nanočástic připravených z oleátu stříbrného. Oba trendy ovšem nesouhlasí s informacemi z literatury,[(33),(28),(29),(34)] kde je uváděný trend opačný.

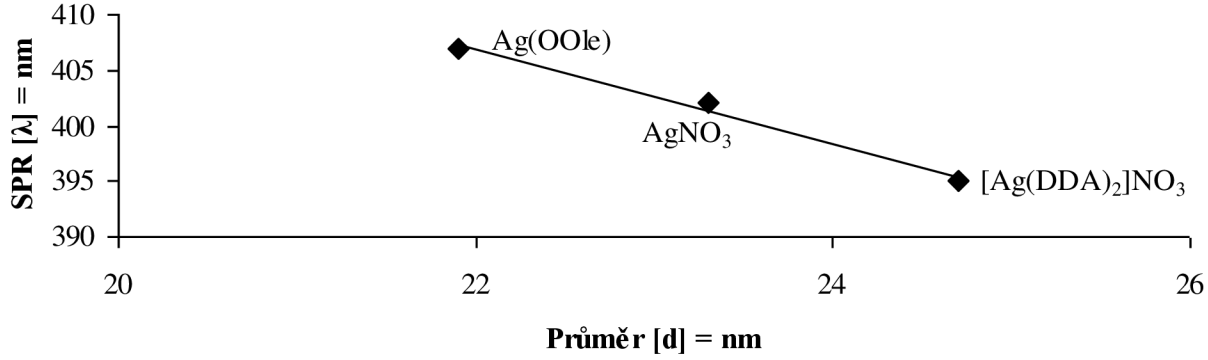
Nanočástice mědi nelze srovnávat, protože měděné nanočástice připravené z oleátu měďnatého dle DLS dosahovaly váženého průměru 228 nm, což ovšem koresponduje s ostatními výsledky, protože takto velké nanočástice nelze charakterizovat metodou SAXS a nedochází u nich k povrchové plasmonové rezonanci.[(28),(29)]

Tabulka 32: Velikost a povrchová plasmonová rezonance nanočástic stříbra a mědi v závislosti na použitých prekurzorech

Výchozí látka	DLS $\bar{x}$ [d] = nm	SAXS [d] = nm	UV-VIS [λ_{max}] = nm
Octan stříbrný	12	6,0	411
Dusičnan bis(dodecylamin)stříbrný	22	24,7	395
Oleát stříbrný	34	21,9	407
Malonát stříbrný	20	18,1	399
Dusičnan stříbrný	17	23,3	402
Pentan-2,4-dionát měďnatý	31	25,5	579
Oleát měďnatý	228	-	-



Graf 4: Závislost polohy absorpčního maxima na průměru částic Ag dle DLS



Graf 5: Závislost polohy absorpčního maxima na průměru částic Ag dle SAXS

4.4 Srovnání reakcí a metod charakterizací

V této podkapitole jsou srovnány výsledky charakterizací jednotlivých produktů reakcí.

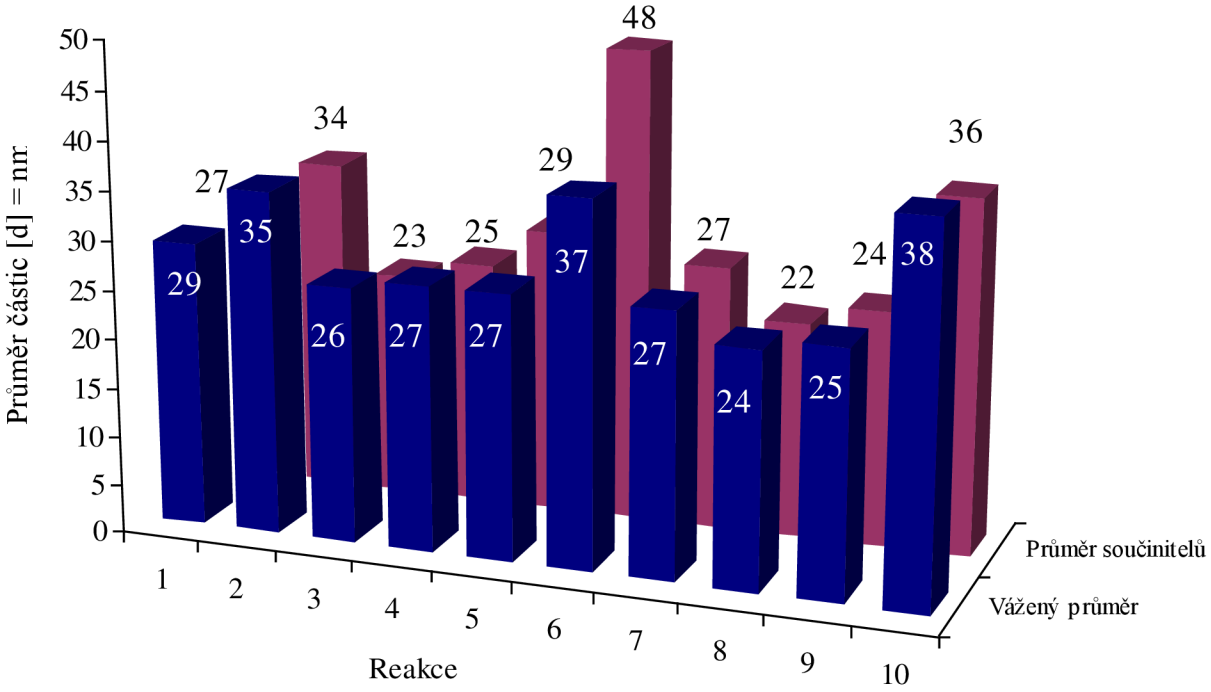
Graf 6 a **Graf 7** shrnují vážené průměry a průměry součinitelů respektive indexy polydisperzit reakcí 1–10. Reakce 11 nebyla do grafů zařazena, protože jsou u ní sledovány jiné závislosti a nelze ji srovnávat s ostatními reakcemi. U reakce 1, 4, 5 a 9 byla použita naměřená data z 2. dne. V případě reakcí 2 a 3 nebyly použity průměry naměřených hodnot, ale hodnoty vzorku 4 respektive 3.

Graf 8 srovnává hodnoty průměrů součinitelů reakcí 1 a 4–10 s průměry nanočástic stejných reakcí charakterizovaných metodou SAXS. Hodnoty vážených průměrů reakcí 1, 4, 5 a 9 byly naměřeny druhý den. U vzorků 4, 8 a 10 nebyl použit průměr velikostí dle SAXS, ale pouze hodnoty vzorků 41, 28, respektive 52.

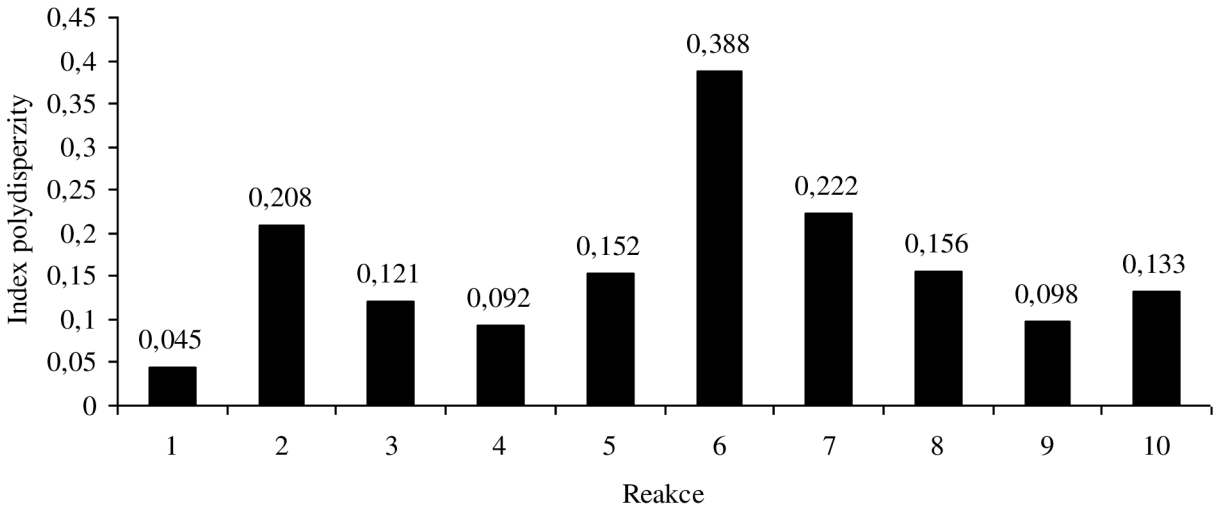
Graf 9 srovnává velikosti vážených průměrů slitin Cu/Ag připravených různými reakcemi s velikostmi vážených průměrů elementárních kovů připravených ze stejných prekurzorů. Pořadí v grafu je vždy nanočástice mědi, nanočástice slitiny Cu/Ag a nanočástice stříbra.

Graf 10 je obdobou grafu 8, ale s hodnotami dle SAXS analýzy. Kvůli nenaměření výsledků velikosti nanočástic mědi připravených z oleátu měďnatého byla z grafu vyřazena reakce 7.

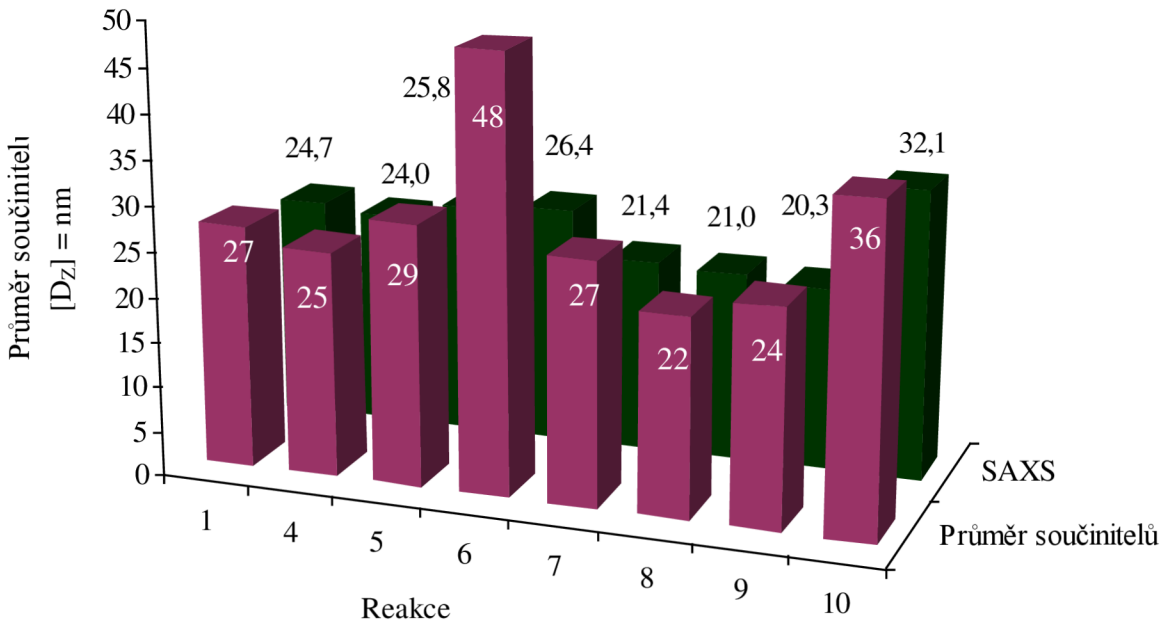
V **Graf 11** jsou seřazeny reakce podle hodnot průměrů součinitelů a je k nim přiřazena poloha absorpčního maxima. Číslo v grafu označuje číslo reakce. Do grafu nebyly zařazeny reakce 2 a 3, protože nanočástice nebyly charakterizovány metodou UV-VIS. Vzhledem k tomu, že povrchová plasmonová rezonance v případě reakce 4 byla charakterizována pouze u vzorku 41, nebyly do grafu použity průměrné hodnoty reakce 4, ale hodnoty vzorku 41. Průměry součinitelů byly použity stejné jako v případě grafu 8.



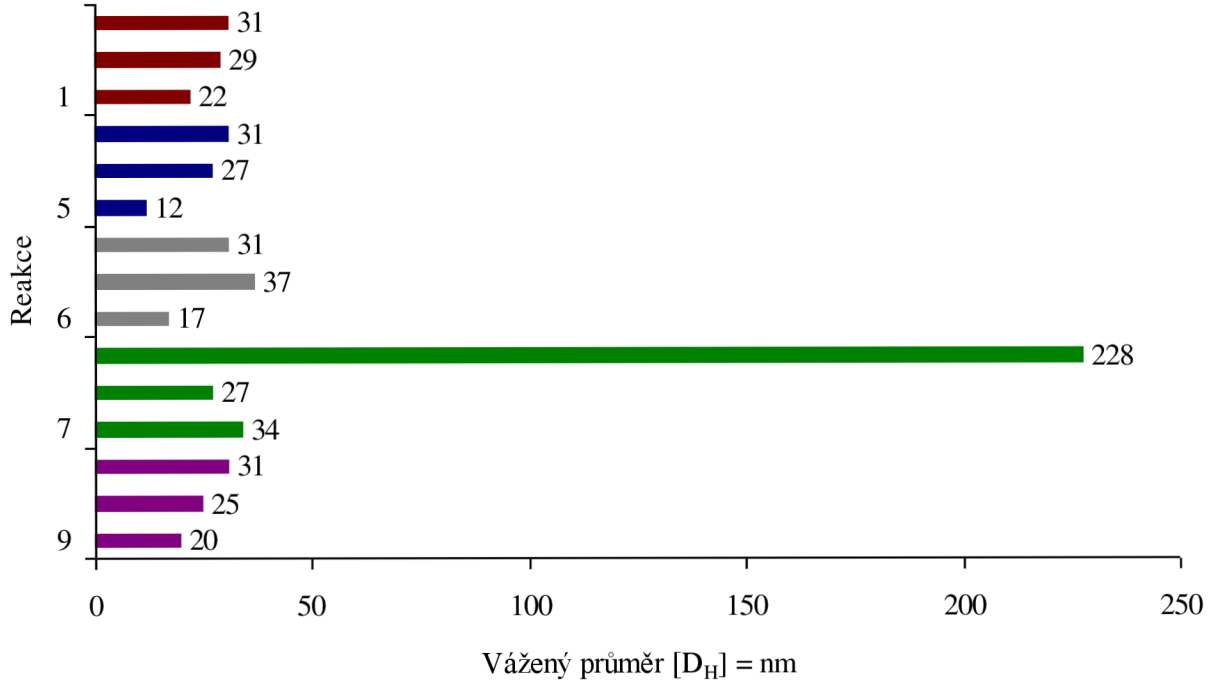
Graf 6: Srovnání vážených průměrů a průměrů součinitelů reakcí 1–10.



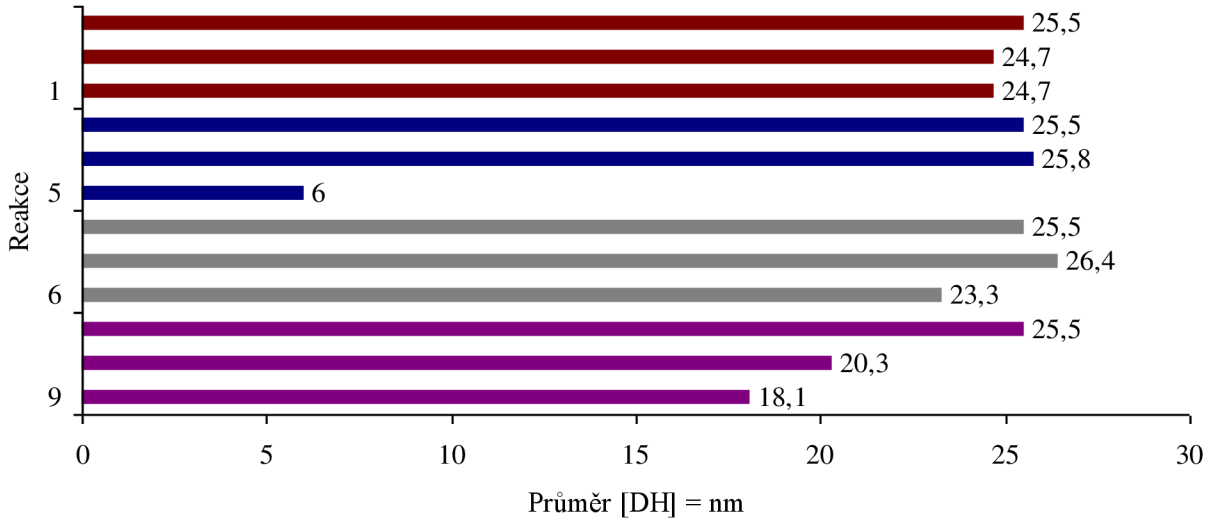
Graf 7: Indexy polydisperzit reakcí 1–10



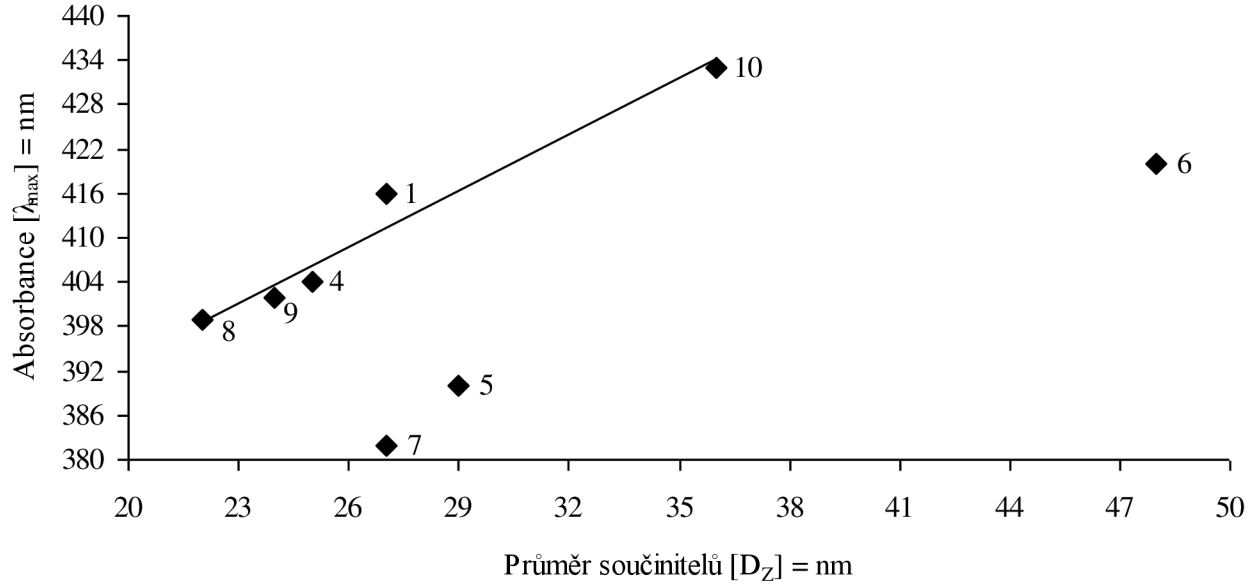
Graf 8: Srovnání průměrů součinitelů dle DLS s průměry částic dle SAXS



Graf 9: Srovnání vážených průměrů slitiny Cu/Ag a elementárních kovů



Graf 10: Srovnání průměrů částic slitiny Cu/Ag a elementárních kovů dle SAXS



Graf 11: Poloha SPR nanočástic slitiny Cu/Ag v závislosti na velikosti částic

Z **Graf 6** vyplývá, že pouze u 6. reakce je hodnota průměru součinitelů větší než hodnota váženého průměru. Tento fakt může být způsobený přítomností nečistot či velkých částic a tedy širokou distribucí velikostí částic. To potvrzuje **Graf 7**, protože 6. reakce dosahuje nejvyššího indexu polydisperzity. Nejmenší hodnoty dosahují částice reakce 1. Reakce 4 a 9 poskytují monodisperzní částice, jejich index polydisperzity byl druhý den nižší než 0,1. Úzkou distribuci velikostí částic poskytuje také reakce 3 a 10, protože ihned po reakci dosahoval index polydisperzity hodnoty 0,121 respektive 0,133. Jak již bylo řečeno hodnoty indexu polydisperzity v případě reakce 3 není průměrem, ale hodnotou jednoho vzorku a tato hodnota nebyla ověřena.

Částice s nejmenším váženým průměrem a současně s nejmenším průměrem součinitelů byly získány reakcí oleátu stříbrného s oleátem měďnatým, připravené jako core/shell. Největší vážený průměr a průměr součinitelů měly nanočástice připravené reakcí pentan-2,4-dionátu měďnatého s dusičnanem stříbrným.

Z hodnot **Graf 8** je evidentní, že podle metody SAXS jsou průměry nanočástic menší, než podle DLS. Tento fakt byl výše několikrát diskutovaný a je způsobený nižší citlivostí metody SAXS na organický obal kovových nanočástic.

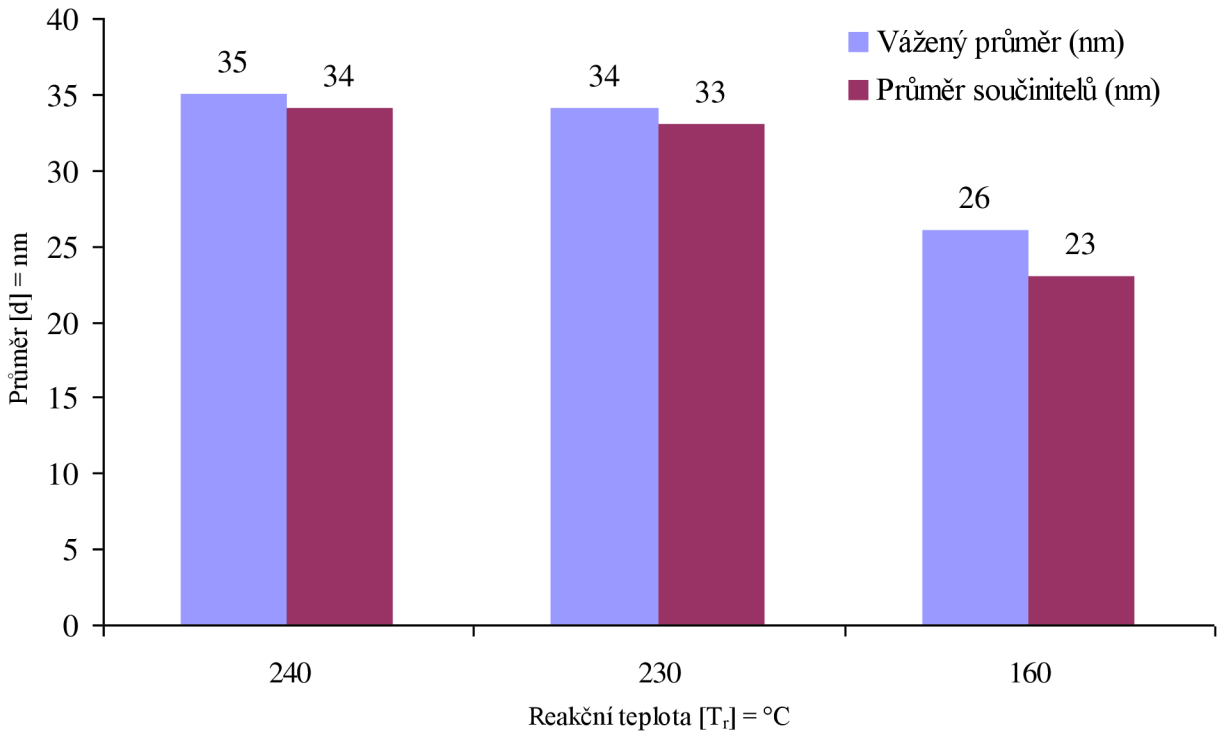
Graf 9 a **Graf 10** sledují obdobný jev. Srovnávají vážený průměr respektive průměr částic dle SAXS nanočástic slitiny Cu/Ag, připravené různými reakcemi s nanočásticemi elementárních kovů, připravených ze stejných prekurzorů a za stejných podmínek. Znázorňují možné trendy mezi jednotlivými velikostmi. Zda například velikost slitiny bude ležet v intervalu velikostí elementárních kovů. Tento trend ovšem není pravidlem a neplatí vždy. Práce[119] srovnává velikosti nanočástic Pd, Ni a jejich slitin a ve vývoji velikostí nelze nalézt žádný trend. Z **Graf 9** vyplývá, že vážený průměr slitiny Cu/Ag leží mezi hodnotami vážených průměrů elementárních kovů při reakci pentan-2,4-dionátu měďnatého s dusičnanem bis(dodecylamin)stříbrným, s octanem stříbrným a s malonátem stříbrným. U ostatních reakcí tento trend nebyl zjištěn.

Graf 10 tyto závěry potvrzuje v případě reakce pentan-2,4-dionátu měďnatého s malonátem stříbrným. Při reakci pentan-2,4-dionátu měďnatého s dusičnanem bis(dodecylamin)stříbrným dosahovaly nanočástice slitiny stejných rozměrů jako nanočástice elementárního stříbra.

Pomocí Graf **11** můžeme sledovat závislost polohy absorpčního maxima na průměru součinitelů nanočástic slitiny Cu/Ag. Jednotlivé částice byly připraveny různými metodami. Po nezapočítání reakcí 7, 5 a 6 můžeme vyčíst trend, který je dle literatury očekávatelný. S rostoucím průměrem částic se posouvá poloha absorpčního maxima k delším vlnovým délkám.[33] Tento trend je opačný, než který znázorňují **Graf 4** a **Graf 5**.

4.5 Vliv reakční teploty

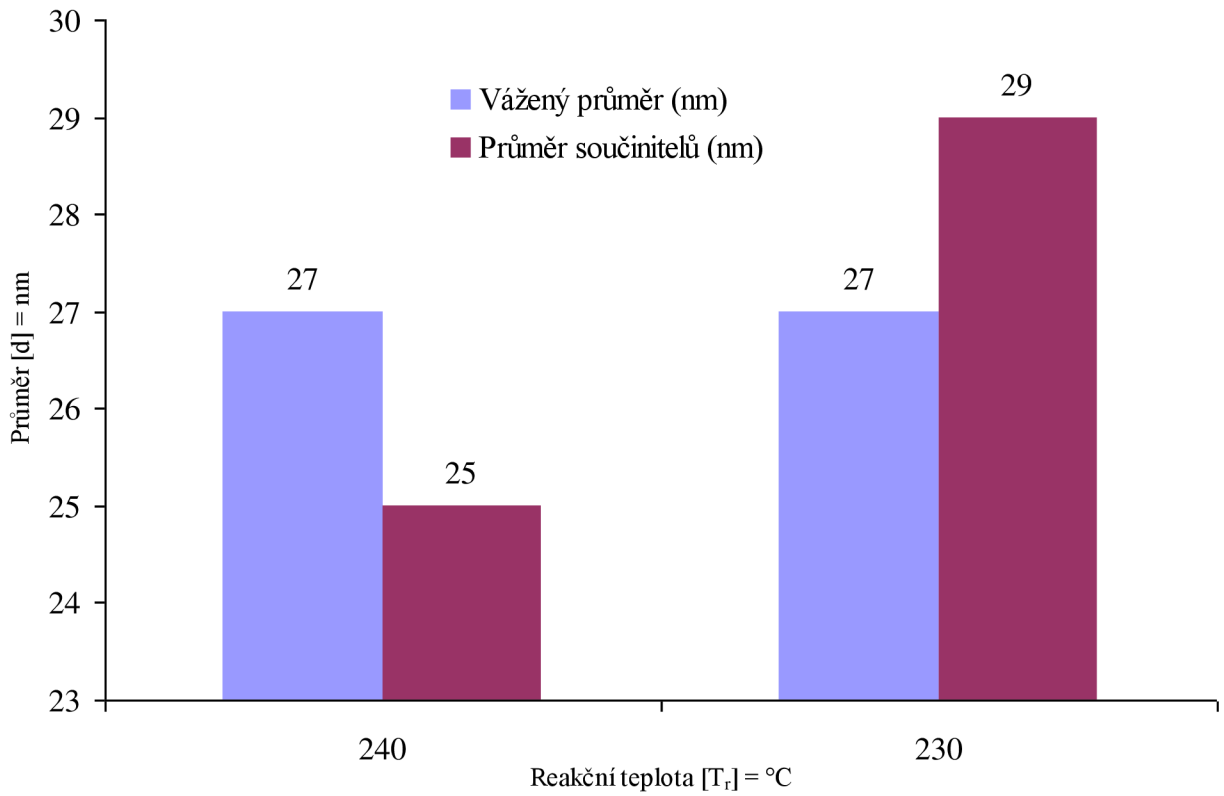
Vliv reakční teploty na velikost váženého průměru hydrodynamického průměru a velikost průměru součinitelů nanočástic slitiny Cu/Ag demonstruje **Graf 12**.



Graf 12: Vliv reakční teploty na velikost slitiny Cu/Ag připravené reakcí $Cu(acac)_2$ + $[Ag(DDA)_2]NO_3$

Na **Graf 12** je vidět trend, že s klesající teplotou klesá i velikost částic. Tento trend lze přisuzovat změně složení výsledných částic. S rostoucí teplotou narůstá množství mědi v připravených částicích. Při reakční teplotě 240 °C byl obsah mědi 96,2 mol%, zatímco při reakční teplotě 160 °C množství mědi kleslo na 10,7 mol%. Index polydisperzity tento trend neopisuje. Nejmenší a tedy i nejužší distribuce velikostí dosahoval vzorek připravený při teplotě 230 °C.

Vliv změny reakční teploty na velikost nanočástic připravených z pentan-2,4-dionátu měďnatého a octanu stříbrného znázorňuje **Graf 13**. Tento graf srovnává naměřené hodnoty druhý den, protože v případě reakční teploty 230 °C vzorek nebyl první den vhodný k DLS analýze, zřejmě kvůli většímu množství nečistot a širší distribuci velikostí částic.



Graf 13: Vliv reakční teploty na velikost nanočástic slitiny Cu/Ag připravené z Cu(acac)2 + AgOAc

Tyto rozdíly pravděpodobně nelze přisuzovat změně složení a posunu k většímu množství k některému z kovů, protože složení jednotlivých vzorků, připravených za stejných podmínek se dosti odlišuje.

5 Závěr

Nanočástice slitiny Cu/Ag byly připraveny solvotermální syntézou za použití různých kombinací prekurzorů a za měnících se reakčních teplot. U nanočástic byla charakterizována velikost a šířka distribuce velikostí částic metodou DLS, SAXS, TEM, SEM a PXRD. Výsledky jednotlivých syntéz byly mezi sebou porovnávány a vyhodnocovány. Byl zkoumán nejen vliv výchozích látek na výsledné vlastnosti, ale také rozdíly mezi výsledky charakterizace velikostí nanočástic různými metodami.

Metoda DLS ukázala, že nejmenšího váženého průměru hydrodynamických průměrů nanočástic a současně průměrů součinitelů bylo dosaženo reakcí oleátu stříbrného s oleátem měďnatým při teplotě 230 °C. Nejužší distribuce velikostí částic byla zjištěna u nanočástic připravených reakcí dusičnanu bis(dodecylamin)stříbrného s pentan-2,4-dionátem měďnatým při teplotě 230 °C. Tato hodnota byla naměřena až druhý den po syntéze, kdy větší částice mohly sedimentovat a tím zúžit distribuci velikostí částic. Ihned po syntéze byla naměřena nejužší distribuce velikostí částic u reakce mezi dusičnanem stříbrným a pentan-2,4-dionátem měďnatým při teplotě 230 °C s navážkou mimo eutektický poměr kovů. Dle SAXS byly nejmenší částice získány reakcí malonátu stříbrného s pentan-2,4-dionátem měďnatým při teplotě 230 °C s mimo eutektickým poměrem kovů. Metody TEM, SEM a PXRD doplňovaly předešlé a potvrzovaly závěry z nich vyvozené.

V souvislosti s velikostí byla prováděna charakterizace optických vlastností připravené slitiny. Důraz byl kladen na zjištění vlnové délky při níž dochází k povrchové plasmonové rezonanci. Při nezahrnutí výsledků reakcí 5, 6 a 7 byla zjištěna lineární závislost mezi polohou absorpčního maxima a velikostí částic. Trend delší vlnové délky maxima s rostoucí velikostí částic odpovídá trendům z literatury.

Zvláštní pozornost byla věnována pozorováním fázových transformací metodou DSC pro potvrzení vypočítaného fázového diagramu a deprese bodu tání. Deprese bodu tání nebyla naměřena zřejmě z důvodu sintrace nanočástic slitiny Cu/Ag před bodem tání. Při této charakterizaci byly naměřeny endotermní efekty, které budou dále studovány, protože je nebylo možné přiřadit k očekávaným fázovým přeměnám slitiny Cu/Ag.

IR analýza i DIP-MS prokázaly přítomnost organické obálky na povrchu nanočástic. Tato obálka je tvořená oktadecenem a oleylaminem a brání spojování kovových nanočástic. Přítomností organické obálky se mohou také tvořit eutektické směsi s N, C či O.

Z výsledků elementární analýzy vyplývá, že na složení výsledných částic má vliv reakční teplota i použité prekurzory kovů. K nejlepší konverzi docházelo při reakci malonátu stříbrného s pentan-2,4-dionátem měďnatým, kdy mezi naváženým poměrem kovů a poměrem kovů v nanočásticích byl jen minimální rozdíl. Reakcí dusičnanu bis(dodecylamin)stříbrného s pentan-2,4-dionátem měďnatým za různých teplot bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou roste i zastoupení mědi ve výsledných částicích.

6 Literatura

(1) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. *Gold Bull* **2007**, *40*, 270–277.
(2) Faraday, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145–181.
(3) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
(4) Graham, T. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1861**, 151, 183–224.
(5) El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257–264.
(6) Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1047–1050.
(7) Speranskaya, E. S.; Beloglazova, N. V.; Lenain, P.; De Saeger, S.; Wang, Z.; Zhang, S.; Hens, Z.; Knopp, D.; Niessner, R.; Potapkin, D. V.; Goryacheva, I. Y. *Biosens. and Bioelectron.* **2014**, *53*, 225–231.
(8) Ge, C.; Xu, M.; Liu, J.; Lei, J.; Ju, H. *Chem. Commun.* **2008**, 450–452.
(9) Wu, D.; Chen, Z.; Huang, G.; Liu, X. *Sensor. Actuat. A- Phys.* **2014**, *205*, 72–78.
(10) Kim, D. K.; Mikhaylova, M.; Zhang, Y.; Muhammed, M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1617–1627.
(11) Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18737–18753.
(12) Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. *J. Catal.* **2001**, *203*, 82–86.
(13) Zhou, X.-T.; Ji, H.-B.; Huang, X.-J. *Molecules* **2012**, *17*, 1149–1158.
(14) http://www.nanoaditiva.cz/ (12.3.2014)
(15) http://www.nanosilver.cz/ (21.2.2012)
(16) Zodrow, K.; Brunet, L.; Mahendra, S.; Li, D.; Zhang, A.; Li, Q.; Alvarez, P. J. J. *Water Research* **2009**, *43*, 715–723.
(17) www.prozdravi.cz/koloidni-stribro/?gclid=COPDnsu13bwCFdShtAodnWIAZQ (21.2.2012)
(18) http://www.telegraph.co.uk/news/uknews/1573157/Man-turns-blue.html (21.2.2012)
(19) http://www.dailymail.co.uk/news/article-2431165/Paul-Karason-Papa-Smurf-dies-Blue-man-suffers-heart-attack.html (21.2.2012)
(20) http://www.vscht.cz/ach/pub/FRVS-LO-ACH-man.pdf (23.2.2014)
(21) Mulfinger, L.; Solomon, S. D.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S. A.; Boritz, C. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 322.
(22) McFarland, A. D.; Haynes, C. L.; Mirkin, C. A.; Van Duyne, R. P.; Godwin, H. A. *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 544A.
(23) *Nanoscale materials in chemistry*; Klabunde, K. J., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001.
(24) Ozin, G. A.; Arsenault, A. C.; Cademartiri; Royal Society of Chemistry (Great Britain). *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009.
(25) Volokitin, Y.; Sinzig, J.; de Jongh, L. J.; Schmid, G.; Vargaftik, M. N.; Moiseevi, I. I. *Nature* **1996**, *384*, 621–623.
(26) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
(27) Hummel, R. E.; Wissmann, P. *Handbook of optical properties Vol. 2, Vol. 2,*; CRC: Boca Raton, Fla.; London, 1997.
(28) Horvath, H. *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **2009**, *110*, 787–799.
(29) Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
(30) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
(31) Link, S.; El-Sayed, M. A. *Int. Rev.Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409–453.

(32) Link, S.; El-Sayed, M. A. *Annu Rev Phys Chem* **2003**, *54*, 331–366.
(33) http://www.nanocomposix.eu/kb/silver/optical-properties
(34) Saion, E.; Gharibshahi, E.; Naghavi, K. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 7880–7896.
(35) Peng, S.; McMahon, J. M.; Schatz, G. C.; Gray, S. K.; Sun, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A.* **2010**, *107*, 14530–14534.
(36) Hao, E.; Schatz, G. C.; Hupp, J. T. *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 331–341.
(37) Huang, H. H.; Yan, F. Q.; Kek, Y. M.; Chew, C. H.; Xu, G. Q.; Ji, W.; Oh, P. S.; Tang, S. H. *Langmuir* **1997**, *13*, 172–175.
(38) Tilaki, R. M.; Iraji zad, A.; Mahdavi, S. M. *Appl. Phys. A* **2007**, *88*, 415–419.
(39) Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3529–3533.
(40) Gonzalez, C. M.; Liu, Y.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11861–11867.
(41) Sánchez-Ramírez J. F.; C. Vázquez-López; Pal, U. *SUPERFICIES y VACIO* **2002**, 16–18.
(42) Manikandan, D.; Mohan, S.; Nair, K. G. M. *Physica B* **2003**, *337*, 64–68.
(43) Anderson, T. S.; Magruder III, R. H.; Wittig, J. E.; Kinser, D. L.; Zuhr, R. A. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2000**, *171*, 401–405.
(44) Nanda, K. K. *Pramana - J Phys* **2009**, *72*, 617–628.
(45) Saunders, N. *CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide*; Pergamon materials series; Pergamon: Oxford ; New York, 1998.
(46) Pocza, J.; Barna, A.; Barna, P. *J. Vac. Sci. Technik.* **1969**, *6*, 472–&.
(47) Sambles, J. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1971**, *324*, 339–351.
(48) Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*; John Wiley & Sons, 2004; pp.24
(49) Lai, S. L.; Guo, J. Y.; Petrova, V.; Ramanath, G.; Allen, L. H. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 99–102.
(50) ZOU, C.; GAO, Y.; YANG, B.; ZHAI, Q. *T.Nonferr. Metal. Soc.* **2010**, *20*, 248–253.
(51) Lin, S.; Yeh, C.; Xie, W.; Liu, Y.; Yoshimura, M. *Sci Rep* **2013**, *3*, 2731.
(52) Zou, C.; Gao, Y.; Yang, B.; Zhai, Q. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2009**, *21*, 868–874.
(53) Jiang, H.; Moon, K.; Hua, F.; Wong, C. P. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4482–4485.
(54) Chukka, R. N.; Telu, S.; Nrmr, B.; Chen, L. *J. Mater. Sci-Mater. El.* **2010**, *22*, 281–285.
(55) Jiang, H.; Moon, K.-S.; Wong, C. P. In *Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th*; 2008; pp. 1400–1404.
(56) Goldstein, A. N.; Echer, C. M.; Alivisatos, A. P. *Science* **1992**, *256*, 1425–1427.
(57) Na*noparticles: from theory to application*; 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010; pp. 218-219.
(58) Gaffet, E.; Caër, G. L. In *Nanomaterials and Nanochemistry*; Bréchignac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2007; pp. 455–471.
(59) Benjamin, J. S. *MT* **1970**, *1*, 2943–2951.
(60) Fecht, H. J.; Hellstern, E.; Fu, Z.; Johnson, W. L. *MTA* **1990**, *21*, 2333–2337.
(61) Kuyama, J.; Ishihara, K. N.; Shingu, P. H. *Mater. Sci. Forum* **1992**, *88-90*, 521–528.
(62) Hewitt, S. A.; Laoui, T.; Kibble, K. K. *Int. J.Refract. Met. H.* **2009**, *27*, 66–73.
(63) Hewitt, S. A.; Kibble, K. A. *Int. J.Refract. Met. H.* **2009**, *27*, 937–948.
(64) European Materials Research Society. *Nanomaterials and nanochemistry*; Springer: Berlin ; New York, 2007; pp. 393
(65) Ma, X.-D.; Qian, X.-F.; Yin, J.; Xi, H.-A.; Zhu, Z.-K. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2002**, *252*, 77–81.
(66) Zhou, F.; Zhou, R.; Hao, X.; Wu, X.; Rao, W.; Chen, Y.; Gao, D. *Radiat. Phys.Chem.* **2008**, *77*, 169–173.
(67) Huang, H. H.; Ni, X. P.; Loy, G. L.; Chew, C. H.; Tan, K. L.; Loh, F. C.; Deng, J. F.; Xu, G. Q. *Langmuir* **1996**, *12*, 909–912.
(68) Lin, C. Y.; Mohanty, U. S.; Chou, J. H. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *501*, 204–210.

(69) Bai, Z.; Guo, Y.; Yang, L.; Li, L.; Li, W.; Xu, P.; Hu, C.; Wang, K. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6232–6237.
(70) Weiping, C.; Lide, Z. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 7257.
(71) Thomas, S.; Nair, S. K.; Jamal, E. M. A.; Al-Harthi, S. H.; Varma, M. R.; Anantharaman, M. R. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 075710.
(72) Surender Duhan; Sunita Devi. *Intl. J. basic appl. Res.* **2011**, *1*, 5–7.
(73) Krylova, G. V.; Gnatyuk, Y. I.; Smirnova, N. P.; Eremenko, A. M.; Gun'ko, V. M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50*, 216–228.
(74) Eremenko, A.; Smirnova, N.; Gnatiuk, I.; Linnik, O.; Vityuk, N.; Mukha, Y.; Kordub, A. In *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*; Cuppoletti, J., Ed.; InTech, 2011.
(75) Hu, S.-H.; Chen, Y.-Y.; Liu, T.-C.; Tung, T.-H.; Liu, D.-M.; Chen, S.-Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1776.
(76) Lee, I.; Joo, J. B.; Yin, Y.; Zaera, F. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 10208–10211.
(77) Gao, J.; Liang, G.; Cheung, J. S.; Pan, Y.; Kuang, Y.; Zhao, F.; Zhang, B.; Zhang, X.; Wu, E. X.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11828–11833.
(78) Tan, H.; Liu, B.; Chen, Y. *Plasmonics* **2013**, *8*, 705–713.
(79) Xiong, D.; Li, H. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 465502.
(80) Liu, D.; Wang, Z.; Jiang, X. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1421–1433.
(81) Ratke, L.; Voorhees, P. W. *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*; Springer, 2002.
(82) Parthasarathy, P.; Virkar, A. V. *J. Power Sources* **2013**, *234*, 82–90.
(83) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemie prvků. Sv. 1. Sv. 1.*; Informatorium: Praha, 1993.
(84) Gaehang Lee; Sang-Il Choi. *B. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1135–1138.
(85) Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albrecht, M. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1979**, *75*, 790–798.
(86) Fang, Y. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4315.
(87) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
(88) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
(89) Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17–30.
(90) Chen, S.; Kimura, K. *Langmuir* **1999**, *15*, 1075–1082.
(91) Dang, T. M. D.; Le, T. T. T.; Fribourg-Blanc, E.; Dang, M. C. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 015009.
(92) Kvitek, L.; Prucek, R.; Panacek, A.; Novotny, R.; Hrbac, J.; Zboril, R. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1099.
(93) Wang, H.; Qiao, X.; Chen, J.; Ding, S. *Colloid. Surfaře. A.* **2005**, *256*, 111–115.
(94) Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Zhong, Z.; Gates, B.; Xia, Y.; Venkateswaran, S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 522–527.
(95) Chou, K.-S.; Ren, C.-Y. *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *64*, 241–246.
(96) Larcher, D.; Patrice, R. *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 405–411.
(97) Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P.-Y.; Tekaia-Elhsissen, K. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 1277–1284.
(98) Viau, G.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1047–1053.
(99) Joseyphus, R. J.; Kodama, D.; Matsumoto, T.; Sato, Y.; Jeyadevan, B.; Tohji, K. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 2393–2395.
(100) Sun, Y.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165–168.

(101) Chokratanasombat, P.; Nisaratanaporn, E. *Engineering Journal* **2012**, *16*, 39–46.
(102) Obraztsova, I. I.; Simenyuk, G. Y.; Eremenko, N. K. *Russ. J. Appl. Chem+* **2009**, *82*, 981–985.
(103) Nakamoto, M.; Kashiwagi, Y.; Yamamoto, M. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4229–4236.
(104) Kashiwagi, Y.; Yamamoto, M.; Nakamoto, M. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2006**, *300*, 169–175.
(105) Wakuda, D.; Kim, K.-S.; Suganuma, K. *Scripta Mater.* **2008**, *59*, 649–652.
(106) Son, S. U.; Park, I. K.; Park, J.; Hyeon, T. *Chem. Commun.* **2004**, 778–779.
(107) Nasirian, A. *Int. J. Nano Dimens.* **2012**, *2*, 159–164.
(108) Salavati-Niasari, M.; Davar, F. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 441–443.
(109) Meguro, K.; Nakamura, Y.; Hayashi, Y.; Torizuka, M.; Esumi, K. *B.Chem. Soc.JPN.* **1988**, *61*, 347–350.
(110) Shiraishi, Y.; Toshima, N. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, *141*, 187–192.
(111) Frens, G. *Nat.-Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20–22.
(112) Dong, X.; Ji, X.; Wu, H.; Zhao, L.; Li, J.; Yang, W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6573–6576.
(113) Kometani, N.; Seki, M.; Yonezawa, Y. Karlsruhe/Germany, **2005**; Vol. 20.
(114) Hsiao, L.-Y.; Duh, J.-G. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J105–J109.
(115) Lin, C. Y.; Mohanty, U. S.; Chou, J. H. *J. Alloy. Compd* **2009**, *472*, 281–285.
(116) Tsuji, M.; Hikino, S.; Tanabe, R.; Matsunaga, M.; Sano, Y. *Cryst. Eng. Comm* **2010**, *12*, 3900.
(117) Toshima, N.; Wang, Y. *Langmuir* **1994**, *10*, 4574–4580.
(118) Lu, P.; Teranishi, T.; Asakura, K.; Miyake, M.; Toshima, N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9673–9682.
(119) Son, S. U.; Jang, Y.; Park, J.; Na, H. B.; Park, H. M.; Yun, H. J.; Lee, J.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5026–5027.
(120) Yamamoto, M.; Kakiuchi, H.; Kashiwagi, Y.; Yoshida, Y.; Ohno, T.; Nakamoto, M. *B. Chem. Soc. JPN.* **2010**, *83*, 1386–1391.
(121) Zhang, Y.; Huang, W.; Habas, S. E.; Kuhn, J. N.; Grass, M. E.; Yamada, Y.; Yang, P.; Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12092–12095.
(122) Sopousek, J.; Vrestal, J.; Pinkas, J.; Broz, P.; Bursik, J.; Styskalik, A.; Skoda, D.; Zobac, O.; Lee, J. *Calphad* **2014**, *45*, 33–39.
(123) Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9927–9933.
(124) Toshima, N.; Harada, M.; Yonezawa, T.; Kushihashi, K.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7448–7453.
(125) Toshima, N.; Yonezawa, T.; Kushihashi, K. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2537–2543.
(126) Harada, M.; Asakura, K.; Ueki, Y.; Toshima, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10742–10749.
(127) http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/education/sz-100/particle-size-by-dynamic-light-scattering-resources/what-is-z-average/ (10.3.2014)
(128) *Zetasizer Nano Příručka pro uživatele*; MAN0317 ed.; Malvern Instruments Ltd: Spojené království., **2007**; Vol. 3.0.
(129) Vůjtek, M.; Kubínek, R.; Mašláň, M.; Univerzita Palackého; Katedra experimentální fyziky. *Nanoskopie*; Univerzita Palackého: V Olomouci, 2012.
(130) Zhong Lin Wang. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 159–C–4.
(131) *Small angle x-ray scattering*; Glatter, O.; Kratky, O., Eds.; Academic Press: London ; New York, 1982.
(132) Vojuckij, S. S. *Kurs koloidní chemie / Sergej S. Vojuckij*; Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984., 1984; pp. 205

(133) Patterson, A. L. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978–982.
(134) http://nanosystemy.upol.cz/upload/8/difrakce.pdf (14.4.2014)
(135) Peng, Z.; Yang, H. *J.Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1546–1551.
(136) Pan, Y.; Bai, H.; Pan, L.; Li, Y.; Tamargo, M. C.; Sohel, M.; Lombardi, J. R. *J. Mat. Chem.* **2012**, *22*, 23593.
(137) Hou, X.; Zhang, X.; Yang, W.; Liu, Y.; Zhai, X. *Mat. Res. Bull.* **2012**, *47*, 2579–2583.
(138) Nisha Shukla, C. L. *J. Magn .Magn. Mater.* **2003**, *266*, 178–184.
(139) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. of Mater.* **2013**, *25*, 1465–1476.
(140) Nishiura, H.; Suzuki, R. O.; Ono, K.; Gauckler, L. J. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 2181–2187.
(141) Balamurugan, B.; Mehta, B. R. *Thin Solid Films* **2001**, *396*, 90–96.
(142) Schöttle, C.; Bockstaller, P.; Gerthsen, D.; Feldmann, C. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4547–4550.