



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Seriál – Nanočástice I

Seriál – Nanočástice I

Autor: Pavel Řezanka

Slovo úvodem

Termín nano je cím dál tím více skloňován a není proto divu, že se dostal i na stránky KSICHTu. Co tedy můžete od tohoto seriálu očekávat? V prvním dílu to bude příprava a stabilizace nanočástic. Ve druhém dílu si povíme o charakterizaci nanočástic. Třetí díl bude zaměřen na modifikaci nanočástic a ve čtvrtém dílu bude kromě tematicky zaměřené úlohy popsáno i využití nanočástic. A třešničkou na dortu bude možnost připravit si na závěrečném soustředění vlastní nanočástice!

Historie

První zmínky o nanočásticích pocházejí z pátého nebo čtvrtého století před n. l. z Egypta a Číny. Tehdy bylo objeveno „rozpuštěné zlato“, které bylo používáno jak pro estetické (výroba rubínového skla, barvení keramiky), tak pro léčivé účely (srdeční a sexuální problémy, úplavice, epilepsie a nádory a pro diagnózu syfilis).

Známé jsou tzv. Lykurgovy poháry (viz obrázek 1) pocházející asi ze 4. století našeho letopočtu, které se nacházejí v Britském muzeu v Londýně.



Obrázek 1: Lykurgovy poháry

Poháry a jím podobné artefakty se vyráběly v období Římské říše. Jev, který nás zajímá, spočívá v neobvyklých barvách poháru. Je-li pozorován v odraženém světle, např. denním, je zelený (viz obrázek 1 vlevo). Je-li však zdroj světla umístěn dovnitř poháru, pohár je červený (viz obrázek 1 vpravo).

Chemická analýza pohárů ukázala, že sklo obsahuje 73 % SiO₂, 14 % Na₂O a 7 % CaO, tedy složení podobné moderním sklům. Sklo pohárů však obsahuje malé množství zlata (cca 40 ppm) a stříbra (cca 300 ppm). Tyto kovy se ve skle nacházejí ve formě nanokrystalů o rozdílu cca 70 nm. Nanokrystaly jsou slitinou zlata a stříbra v poměru 3:7. Není známo, jakou technologii výroby těchto pohárů a podobných artefaktů rímských skla používali.

V roce 1857 Faraday oznámil získání koloidního zlata redukcí vodného roztoku tetrachlorozlatitanu. Termín koloid (z francouzského *colle*) byl vytvořen Grahamem v roce 1861. V tomto období byly také připraveny další koloidní kovy.

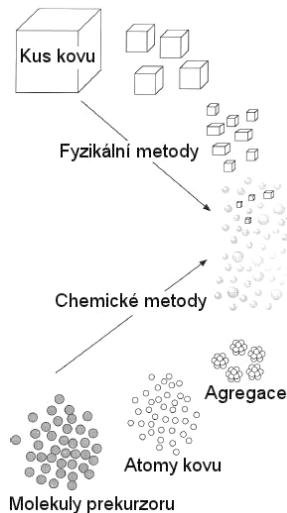
Na rozkvět si ale oblast nanotechnologie, která je pokračováním koloidní chemie, musela počkat ještě jedno století. Z té doby pochází výrok laureáta Nobelovy ceny Richarda Feynmanna: „There is plenty of room at the bottom,“ kterým navrhl směr pro rychle se rozvíjející vědeckou oblast nanotechnologie. Koncem 20. století už uměli vědci manipulovat s atomy, molekulami a klastry na površích. Miniaturizace struktur konvenční a elektronovou litografií dosahuje teoretického limitu kolem 50 nm. Pro další minituarizaci musely být vyvinuty alternativní metody. A tak vědci následující Feynmanovu vizi použili atomy a molekuly jako stavební jednotky pro kompletaci struktur v rádech nanometrů „zdola nahoru“. Unikátní elektrické vlastnosti těchto nanočastic, stejně jako jejich optické a fotofyzikální vlastnosti, jako je velikostí kontrolovaná plasmonová absorbance a fluorescence, umožňují částicím předávat elektronické a fotonové signály.

Příprava nanočastic kovů

Kovové nanočástice mohou být připraveny dvěma hlavními metodami (viz obrázek 2):

- i. mechanickým dělením kovových agregátů (fyzikální metoda) a
- ii. nukleací a růstem „zárodku“ (chemická metoda).

Fyzikální metody vedou k časticím, jejichž průměry mají velkou variabilitu. Takto připravené koloidní částice mají většinou průměr větší než 10 nm a nejsou reprodukovatelně připravitelné. Částice je možno připravit například mechanickým mletím hrudkových materiálů a stabilizací vzniklých nanočastic přidáním koloidních chránících činidel. Techniky odpařování kovu poskytovaly chemikům všeestrannou možnost pro produkci širokého rozsahu koloidů kovů na preparativní laboratorní škále. Použití techniky odpařování kovu je ale omezeno, protože je obtížné získat částice požadované velikosti.



Obrázek 2: Schematická ilustrace preparativních metod kovových nanočástic

Metoda „zdola nahoru“ je mnohem obvyklejší možnost přípravy nanočástic, umožňující kontrolovat jejich velikost. V současné době jsou na nanočástice kladený tyto požadavky:

- i. průměr od jednotek do desítek nanometrů,
- ii. dobře definované složení povrchu,
- iii. reprodukovatelná syntéza a vlastnosti,
- iv. izolovatelnost a možnost opětovného rozpuštění.

V současné době se pro přípravu nanočástic metodou „zdola nahoru“ nejvíce využívá chemická nebo elektrochemická redukce solí kovů a kontrolovaný rozklad metastabilních organometalických sloučenin. Ke kontrole růstu nanočástic a k jejich ochraně před agregací je používáno velké množství stabilizátorů, například donorové ligandy, polymery a detergenty. První reprodukovatelný standardní návod pro přípravu koloidů kovů publikoval Turkevich, který také navrhl mechanismus pro tvorbu nanočástic založený na nukleaci, růstu a agregaci, jenž je stále platný.

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

Koloidní kovy jsou obecně popisované jako monodisperzní, pokud mají směrodatnou odchylku průměrů částic menší než 15 % z průměrné hodnoty. Rozdělení průměrů s relativní směrodatnou odchylkou okolo 20 % je popisováno jako „rozdělení s malou variabilitou“. Pro přípravu nanočástic s požadovaným rozdělením se používá buď selektivní separace, nebo selektivní syntéza.

Separační metody zahrnují například chromatografii a ultracentrifugaci a poskytují monodisperzní částice, ovšem pouze v rádech miligramů.

Při selektivní syntéze, kterou jako první popsal Turkevich, je důležitým faktorem ovlivňujícím velikost částic síla kovové vazby, molární poměr soli kovu, stabilizačního a redukčního činidla, stupeň konverze, reakční čas, teplota a případně i tlak.

Kromě toho lze také použít novější metody selektivní přípravy nanočástic, jako je elektrochemická redukce, termální rozklad a nebo rozklad ultrazvukem.

Chemické metody

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

Redukce solí přechodných kovů v roztoku je nejvíce rozšířená metoda pro přípravu koloidních suspenzí kovů a je velmi jednoduchá na provedení. Vznikají při ní prakticky monodisperzní nanočástice v řádově gramových množstvích. Pro přípravu koloidních látek jsou používána různá redukční činidla, například hydrydy a soli nebo dokonce oxidovatelná činidla jako jsou alkoholy.

Klasický Faradayův způsob je redukce tetrachlorozlatitanu citrátém sodným, kterým byly připraveny nanočástice o průměru asi 20 nm používané pro histologické aplikace. Turkevitch tento postup použil pro tvorbu a studium nanočástic zlata. Pro svoji jednoduchost se stal oblíbeným i u ostatních nanotechnologií. Citrátový anion má ale tu nevýhodu, že během redukce vzniká acetondikarboxylová kyselina, která částečně znemožňuje tvorbu dobře definovaných částic.

Nejpoužívanější hydrydy pro tvorbu nanočástic kovů jsou NaBH_4 a KBH_4 . Mezi další redukční činidla patří diboran, silany, hydrazin a jeho deriváty, organohlinité sloučeniny, vínan draselný, kyselina askorbová a další. Jako stabilizační činidla se používají detergenty nebo polymery rozpustné ve vodě. Touto metodou mohou být připraveny nanočástice kovů (například Cu, Pt, Pd, Ag a Au). Nedávno byly ke stabilizaci použity dendrimery, které umožňují stabilizovat všechny výše uvedené nanočástice a navíc vedou ke vzniku téměř monodisperzních částic. Kromě výše uvedených hydridů a stabilizačních činidel se používají mnohé další.

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

Další metodou přípravy nanočástic je **odstranění ligandů z organokovových sloučenin**. Některé nulmocné organokovové sloučeniny mohou být změněny na koloidní suspenzi kovů redukcí nebo odstraněním ligandů. Například redukce některých organických sloučenin platiny ($\text{Pt}(\text{dba})_2$) a palladia ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) umožňuje připravit nanočástice těchto kovů o velikosti několika nanometrů. Kromě těchto nanočástic byly připraveny i nanočástice niklu, kobaltu, mědi a zlata.

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

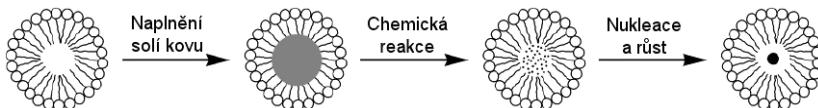
Mechanismus zahrnuje:

- i. rozpuštění anody za vzniku iontů kovu (například oxidace Pd na Pd^{2+}),
- ii. migraci iontů kovu ke katodě,
- iii. redukci iontů kovu na povrchu katody,
- iv. aggregaci částic stabilizovaných amonnými ionty okolo kovových jader,
- v. vysrážení nanočástic.

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

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

Polymerní micely používané jako nanoreaktory pro přípravu nanočástic mohou mít rozličný tvar, například kulový (viz obrázek 3) nebo tyčinkový.



Obrázek 3: Jednotlivé kroky při přípravě nanočástic uvnitř micelárního nanoreaktoru

Jako redukční činidla se většinou používají H_2 , $NaBH_4$, $LiAlH_4$, $LiBEt_3H$ a hydrazin a lze s nimi připravit nanočástice kovů (například Au, Co, Cu, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh a Zn). Kromě toho lze připravit i nanočástice oxidů a sulfidů kovů.

Fyzikální metody

Mnoho organokovových sloučenin je termicky rozložitelných na jejich nulmocné prvky. V literatuře jsou popsány například syntézy nanočastic zlata a platiny.

Fotochemická syntéza nanočastic může být provedena buď redukcí soli přechodného kovu redukčním činidlem produkovaným radiolyticky, nebo rozkladem organokovového komplexu radiolýzou. Během posledních dvaceti let byly první z uvedených možností připraveny nanočástice těchto kovů: Ag, Au, Ir, Pt, Pd a Cu.

Druhou uvedenou metodou byly připraveny nanočástice zlata, stříbra, platiny a palladia, přičemž bylo zjištěno, že UV-Vis záření poskytuje menší nanočástice s malou relativní směrodatnou odchylkou průměrů.

Velmi vysoké teploty (> 5000 K), tlak (> 20 MPa) a rychlosť ochlazování (> 107 K s $^{-1}$), které jsou dosaženy během působení ultrazvuku, dávají roztočku jedinečné vlastnosti. Tyto extrémní podmínky byly použity pro přípravu nanočastic zlata, železa a dalších.

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

Hydrotermální syntéza se provádí v prostředí superkritické kapaliny, která slouží jako rozpouštědlo. Zmíněnou metodou byly mimo jiné připraveny nanočástice niklu, kobaltu a železa.

Příprava bimetalických koloidů

Kromě běžných nanočastic lze připravit i bimetalické koloidy, které jsou složeny ze dvou různých kovů. Uvedené koloidy často vykazují lepší aktivitu a selektivitu ve srovnání s monometalickými česticemi, což je zřejmě způsobeno synergismem mezi dvěma kovy tvořícími nanočasticemi.

Jednou z možností přípravy bimetalických koloidů je současná redukce kovových prekurzorů. Princip této syntetické metody je stejný jako ten, kterým jsou připravovány monometalické nanočasticemi. Kovové prekurzory jsou redukovány za přítomnosti stabilizujícího činidla, aby se předešlo agregaci, za vzniku častic. Pro přípravu bimetalických nanočastic bylo testováno mnoho syntet-

tických metod, například byly připraveny bimetalické nanočástice těchto kovů: Fe/Pt, Pd/Pt, Au/Pd, Pt/Rh, Pt/Ru, Pd/Ru a Ag/Pd.

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

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

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

Růst zárodku nanočástice

Metoda růstu zárodku nanočástice je další populární technika užívaná po staletí. V současné době je možné připravit nanočástice s průměrem v rozsahu 5 až 40 nm (obvykle je relativní směrodatná odchylka průměru častic od 10 do 15 %). Zvětšování nanočastic krok po kroku je účinnější než jednokroková metoda růstu zárodku nanočástice, protože se zabrání sekundární nukleaci.

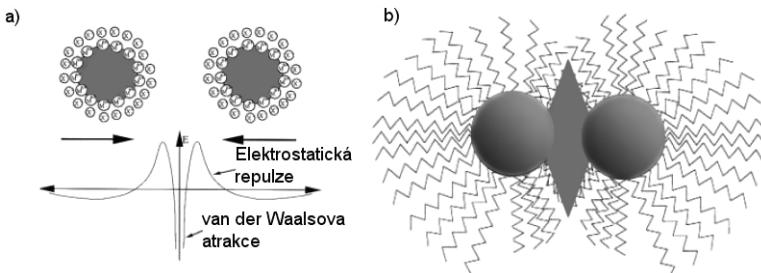
Syntéza nanočástic oxidů

Kromě přípravy nanočastic kovů lze samozřejmě získat i nanočástice jejich oxidů, jejichž využití ale není tak široké, jako v případě samotných kovů. Syntézu je možné provádět buď ve vodních roztocích, ve kterých se jako redukční činidlo používá hydrazin nebo hydroxylamin. Za těchto podmínek byly připraveny nanočástice některých oxidů (například VO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , NiO a Fe_3O_4). Další možností je redukce v nevodním prostředí, která je však méně používaná.

Stabilizace nanočastic

Jednou z hlavních charakteristik koloidních častic je jejich malá velikost. Bohužel jsou tyto kovové nanočástice nestálé z důvodu agregace, což vede ke vzniku hrudek. Ve většině případů má aggregace za následek ztrátu vlastností spojovaných s koloidním stavem těchto nanočastic. Například koagulace během katalýzy vede k podstatné ztrátě katalytické aktivity. O stabilitě koloidů a

nanoklastrů už bylo napsáno několik obecných článků. Stabilizace nanoklastru je obvykle dělena na elektrostatickou a stérickou stabilizaci (viz obrázek 4).



Obrázek 4: a) elektrostatická stabilizace, b) stérická stabilizace koloidů kovů

Další možností je definovat čtyři typy stabilizačních mechanismů, jimiž jsou:

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

Elektrostatická stabilizace

Iontové sloučeniny, jako jsou halogenidy, karboxyláty nebo polyoxoanionty rozpuštěné v roztoku (většinou vodném), mohou způsobovat elektrostatickou stabilizaci. Adsorpce těchto sloučenin a jejich odpovídající protionty na povrchu kovu vytvoří elektrickou dvojvrstvu okolo částic, což vyvolá elektrostatickou repulzi mezi částicemi. Pokud je elektrický potenciál dvojvrstvy dosatečně velký, potom elektrostatická repulze zabráňuje agregaci částic. Koloidní suspenze stabilizované elektrostatickou repulzí jsou velmi citlivé na jakékoli vlivy, které ruší dvojvrstvu, jako je třeba iontová síla nebo teplota, takže kontrola těchto parametrů je nezbytná pro zajištění účinné stabilizace koloidu.

Účinnost elektrostatické stabilizace lze jednoduše zjistit změnou iontové síly roztoku, což lze například docílit přidáváním soli. Při vytvoření takové iontové síly roztoku, která rozruší elektrostatickou repulzi, dojde k aggregaci nanočástic, která je doprovázena změnou vlnové délky plasmonové rezonance. Tento test je všeobecně rozšířen a kromě jiného slouží i k potvrzení změny elektrostatické stabilizace po modifikaci nanočástic.

Stérická stabilizace

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

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

Elektrostérická stabilizace

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

Stabilizace ligandem nebo rozpouštědlem

Termín „stabilizace ligandem“ byl vybrán proto, aby popsal použití tradičních ligandů ke stabilizaci koloidů přechodných kovů. Tato stabilizace je umožněna koordinací kovové nanočástice s ligandy jako jsou například fosfiny, thioly a jejich deriváty a aminy.

Kromě toho bylo zjištěno, že nanočástice mohou být stabilizovány samotnými molekulami rozpouštědla. Výhody stabilizace rozpouštědlem jsou:

- i. metoda je obecně aplikovatelná na soli kovů 4. až 11. skupiny periodické tabulky,
- ii. metoda poskytuje neobvykle vysoké výtěžky koloidů kovů, které jsou snadno izolovatelné jako prášky,
- iii. částice jsou téměř monodisperzní,
- iv. syntéza je vhodná pro několikagramovou přípravu a může být snadno provedena i ve větším měřítku.