

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra inženýrství pevných látek  
Obor: Inženýrství pevných látek



Nukleace a růst nanočástic pod vlivem ionizujícího záření beta, gama  
a fotonů UV-VIS různých vlnových délek

Nucleation and nanoparticle growth under the influence of ionizing  
radiation beta, gamma and UV-VIS photons of various wavelengths

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracovala: Karolína Šollová  
Vedoucí práce: Ing. Ladislav Svoboda, Ph.D.  
Rok: 2021



Název katedry

Akademický rok: rrrr/rrrr

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Jméno, Příjmení**

Studijní program: **Název programu**

Obor: **Název oboru**

Název práce česky: **Název česky**

Název práce anglicky: Name in English language

### Pokyny pro vypracování:

1. Úkol 1
2. Úkol 2
3. Úkol 3
4. Úkol 4

Insert your task scan here

**Doporučená literatura:**

[1]

[2]

[3]

[4]

[5]

[6]

[7]

[8]

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

**Supervisor Name**

Supervisor institution

Jméno a pracoviště konzultanta:

**Consultant Name**

Consultant institution

Datum zadání bakalářské práce:

Date of issue

Datum odevzdání bakalářské práce:

Deadline

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

V Praze dne : Date

Specialization supervisor Name

**Signature**

Department director Name

**Signature**

Dean Name

**Signature**

**Stamp**

Insert your specimen only  
Literature  
tasks  
scan here

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne .....

.....  
Karolína Šollová



## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Ladislavu Svobodovi, Ph.D. a konzultantovi prof. RNDr. Richardu Dvorskému, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, zprostředkování měření a obrovskou trpělivost. Dále bych chtěla poděkovat Katedře inženýrství pevných látek za pomoc s řešením administrativních záležitostí spojených s bakalářskou prací.

Karolína Šollová

*Název práce:*

**Nukleace a růst nanočástic pod vlivem ionizujícího záření beta, gama a fotonů UV-VIS různých vlnových délek**

*Autor:* Karolína Šollová

*Studijní program:* Aplikace přírodních věd

*Obor:* Inženýrství pevných látek

*Druh práce:* Bakalářská práce

*Vedoucí práce:* Ing. Ladislav Svoboda, Ph.D.

Centrum nanotechnologií, CEET, VŠB - Technická univerzita  
Ostrava

*Konzultant:* prof. RNDr. Richard Dvorsky, Ph.D.

Centrum nanotechnologií, CEET, VŠB - Technická univerzita  
Ostrava

*Abstrakt:* Bakalářská práce se zabývá studiem přípravy nanočástic pod vlivem ionizujícího záření. Cílem práce bylo syntetizovat stříbrné nanočástice na amorfní nosič ve formě silikagelu za použití viditelného, UV,  $\gamma$  a  $\beta^-$  záření. Byl připraven roztok silikagelu a  $\text{AgNO}_3$ , který byl po důkladném míchání prudce zmrazen a lyofilizován. Výsledný práškový materiál byl ozářen za sucha a ve vodě. Při ozařování suchého práškového  $\text{AgNO}_3\text{-SiO}_2$  nedošlo k formování stříbrných nanočástic ani při UV/VIS záření, ani při použití záření  $\gamma$  a  $\beta^-$ . Při ozáření vodných roztoků  $\text{AgNO}_3\text{-SiO}_2$  byly na  $\text{SiO}_2$  nosiči vytvořeny stříbrné nanočástice. Vytvoření stříbrných nanočástic potvrdila UV-VIS spektroskopie.

*Klíčová slova:* nanočástice, nukleace, ionizující záření, vlnová délka

*Title:*

**Nucleation and nanoparticle growth under the influence of ionizing radiation beta, gamma and UV-VIS photons of various wavelengths**

*Author:* Karolína Šollová

*Abstract:* The bachelor's thesis deals with the study of the preparation of nanoparticles under the ionizing radiation. The aim of this work was to synthesize silver nanoparticles on an amorphous support in the form of silica gel using visible, UV,  $\gamma$  and  $\beta^-$  radiation. A solution of silica gel and  $\text{AgNO}_3$  was prepared and freeze-dried. The resulting powder material was irradiated in a dry form and in water. Irradiation of the dry powder  $\text{AgNO}_3\text{-SiO}_2$  did not result in formation of silver nanoparticles either under UV/VIS radiation or under  $\gamma$  and  $\beta^-$  radiation. Silver nanoparticles were formed on the  $\text{SiO}_2$  support upon irradiation of aqueous solution of  $\text{AgNO}_3\text{-SiO}_2$ . The formation of silver nanoparticles was confirmed by UV-VIS spectroscopy.

*Key words:* nanoparticles, nucleation, ionizing radiation, wavelength

# Obsah

Seznam obrázků	x
Úvod	1
<b>I Teoretická část</b>	<b>2</b>
<b>1 Nanomateriály</b>	<b>3</b>
1.1 Rozdělení dle prostorové struktury	4
1.1.1 Nultá dimenze - 0D	4
1.1.2 První dimenze - 1D	4
1.1.3 Druhá dimenze - 2D	4
1.1.4 Třetí dimenze - 3D	5
1.2 Rozdělení dle typu částic	6
1.2.1 Organické nanočástice	6
1.2.2 Anorganické nanočástice	7
1.3 Metody přípravy nanomateriálů	8
1.3.1 Bottom-up	8
1.3.2 Top-down	10
<b>2 Kovové a polovodičové nanočástice</b>	<b>11</b>
2.1 Kovové nanočástice	11
2.1.1 Zlaté nanočástice	11
2.1.2 Stříbrné nanočástice	12
2.1.3 Platinové nanočástice	12
2.2 Polovodičové nanočástice kovových oxidů	13
2.2.1 Zakázaný pás	13
2.2.2 Fermiho energie	15
2.2.3 Oxid titaničitý - $\text{TiO}_2$	16
2.2.4 Oxid zinečnatý - $\text{ZnO}$	17
<b>3 Interakce záření s hmotou</b>	<b>18</b>
3.1 Ionizující záření	18
3.2 Interakce nepřímo ionizujícího záření	20
3.2.1 Interakce neutronů	20
3.2.2 Interakce fotonů	20
3.2.3 Fotony $\gamma$ záření	23
3.2.4 Fotony RTG záření	24
3.3 Interakce přímo ionizujícího záření	26
3.3.1 Interakce těžkých nabitých částic	27
3.3.2 Interakce lehkých nabitých částic	28

<b>4</b>	<b>Příprava nanočástic pod vlivem záření</b>	<b>30</b>
4.1	Radiolýza vody . . . . .	30
4.1.1	Fyzikální fáze . . . . .	31
4.1.2	Fyzikálně-chemická fáze . . . . .	31
4.1.3	Chemická fáze . . . . .	32
4.2	Mechanismy vzniku nanočástic ve vodných ozářených roztocích . . . . .	32
4.2.1	Redukce kovových iontů . . . . .	33
4.2.2	Formování kovových nanočástic . . . . .	33
4.2.3	Stabilizace . . . . .	35
4.2.4	Další faktory ovlivňující syntézu nanočástic . . . . .	35
4.3	Příprava stříbrných nanočástic pomocí záření . . . . .	36
4.3.1	Syntéza stříbrných nanočástic na křemíkový nosič s použitím $\gamma$ záření . . . . .	36
<b>II</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>Příprava Ag/SiO<sub>2</sub> nanočástic</b>	<b>41</b>
5.1	Použité chemikálie . . . . .	41
5.2	Příprava vzorků (UV/VIS LED) . . . . .	41
5.3	Rentgenová difrakce (XRD) (UV/VIS LED) . . . . .	42
5.4	Příprava vzorků (záření <sup>90</sup> Sr a <sup>60</sup> Co) . . . . .	46
5.5	Charakterizace vzorků (záření <sup>90</sup> Sr a <sup>60</sup> Co) . . . . .	46
5.5.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD) . . . . .	46
5.5.2	UV-Vis spektroskopie . . . . .	50
5.5.3	Skenovací elektronový mikroskop (SEM) . . . . .	51
	<b>Závěr</b>	<b>53</b>
	<b>Bibliografie</b>	<b>55</b>

# Seznam obrázků

1.1	Rozdělení nanomateriálů dle prostorové struktury . . . . .	3
1.2	SEM snímek 1D nanotyčinek oxidu zinečnatého. Převzato z [2] . . .	4
1.3	SEM snímek 2D grafenu a detail jeho struktury. Převzato z [2] . . .	5
1.4	3D struktura vertikálních uhlíkových grafen-nanopilířů. Převzato z [2]	5
1.5	Organické nanočástice: a) dendrimer, b) lipozom, c) micela. Převzato z [5] . . . . .	6
1.6	Uhlíkové nanočástice: a) fulleren, b) grafen, c) nanotrubička. Převzato z [5] . . . . .	7
1.7	Příklady metod přípravy nanomateriálů . . . . .	8
1.8	Příklady stabilizace nanočástic: a) elektrostatická b) sférická c) micela tvořená surfaktantem. Převzato a upraveno z [1] . . . . .	10
2.1	Pásové schéma polovodiče při teplotě 0 K, všechny stavy ve valenčním pásu jsou obsazeny, stavy ve vodivostním pásu jsou prázdné, vodivost je tedy nulová. Převzato a přepracováno z [17]. . . . .	13
2.2	Přímý optický přechod, prahová frekvence fotonu $\omega_g$ určuje šířku zakázaného pásu $E_g = \hbar\omega_g$ . Převzato a přepracováno z [17]. . . . .	14
2.3	Nepřímý optický přechod, práh absorpce nastává pro $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ , kde $\Omega$ je frekvence emitovaného fononu s vlnovým vektorem $-\vec{k}_c$ . Převzato a přepracováno z [17]. . . . .	15
2.4	Optická absorpce v polovodičích s přímým a nepřímým pásem. Pro $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ je foton pohlcen za vzniku tří částic (elektron, díra a fonon s energií $\hbar\Omega$ ). Při energii fotonu odpovídající $E_{vert}$ vzniká elektron a díra bez fononu (vertikální přechod). Převzato a přepracováno z [17]. . . . .	15
2.5	Pásová struktura izolátoru, kovu, polokovu a polovodiče s vyznačenou Fermiho energií. Převzato a přepracováno z [17]. . . . .	16
3.1	Typy záření. Převzato a přepracováno z [23] . . . . .	19
3.2	Fotoefekt. Převzato a přepracováno z [22]. . . . .	21
3.3	Comptonův rozptyl. Převzato a přepracováno z [22]. . . . .	22
3.4	Tvorba páru elektron-pozitron. Převzato a přepracováno z [22]. . . . .	22
3.5	Tři hlavní typy interakcí fotonů v závislosti na energii fotonů a protonovém čísle materiálu, kterým fotony prochází. Převzato z [25] . . .	23
3.6	Množství absorbovaného záření v závislosti na hloubce pronikání $\gamma$ a RTG záření vodou. 1 - RTG záření 200 keV. 2 - $\gamma$ záření $^{60}\text{Co}$ 1,25 MeV. 3 - Brzdné záření elektronů, energie 15 MeV. 4 - Brzdné záření elektronů, energie 35 MeV. Převzato z [25] . . . . .	24

3.7	Spektrum RTG záření z rentgenky s wolframovou anodou - brzdné záření a dva píky charakteristického záření ( $K_{\alpha 1}$ 53,9 keV a $K_{\beta 1}$ 67,2 keV). Přerušovanou čarou je znázorněno brzdné záření, které je možné pozorovat ve vakuu. Převezato z [25] . . . . .	25
3.8	Struktura elektronových slupek a možné přeskoky, při kterých je emitováno RTG záření. Převezato z [25] . . . . .	26
3.9	Rozložení dávky různých typů záření v tkáni. Převezato z [25] . . . . .	28
4.1	Nukleace a růst shluků při nízkých (a) a vysokých (b) dávkách záření bez přítomnosti chemických redukčních činidel (elektronové donory D) a (c) s přítomností elektronových donorů D. Převezato z [30] . . . . .	34
4.2	Absorpční spektrum Ag na $\text{SiO}_2$ , pH 7,4, při různých dávkách záření: (a) 0 kGy, (b) 0,12 kGy, (c) 0,24 kGy, (d) 0,36 kGy, (e) 0,54 kGy, (f) 0,66 kGy, (g) 0,78 kGy. Převezato a upraveno z [31] . . . . .	37
4.3	Absorpční spektra Ag na $\text{SiO}_2$ při hodnotách pH: (a) 4,0; (b) 2,6; (c) 8,7; (d) 9,7. Převezato a upraveno z [31] . . . . .	38
4.4	Difraktogram Ag nanočástic na $\text{SiO}_2$ . Převezato z [31] . . . . .	39
5.1	Difraktogram vzorku $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ , ozářeno 30 minut, 365 nm . . . . .	43
5.2	Difraktogram vzorku $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ , ozářeno 30 minut, 525 nm . . . . .	43
5.3	Difraktogram vzorku $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ , ozářeno 60 minut, 365 nm . . . . .	44
5.4	Difraktogram vzorku $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ , ozářeno 60 minut, 525 nm . . . . .	44
5.5	UV-VIS spektra vzorků ozářených LED . . . . .	45
5.6	Difraktogram vzorku 2 ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ) . . . . .	47
5.7	Difraktogram vzorku 3 ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ozařováno $^{90}\text{Sr}$ v suchém stavu) . . . . .	47
5.8	Difraktogram vzorku 4 ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ozařováno $^{60}\text{Co}$ v suchém stavu) . . . . .	48
5.9	Difraktogram vzorku 5 ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ozařováno $^{90}\text{Sr}$ ve vodném stavu) . . . . .	48
5.10	Difraktogram vzorku 6 ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ozařováno $^{60}\text{Co}$ ve vodném stavu) . . . . .	49
5.11	Fotografie studovaných materiálů: vlevo vzorek 6, uprostřed vzorek 5, vpravo vzorek 1 . . . . .	49
5.12	UV-VIS spektra vzorků 1-6 . . . . .	50
5.13	SEM snímek částic silikagelu (vzorek 6) . . . . .	51
5.14	SEM snímek větších částic silikagelu, které jsou obaleny menšími částicemi (vzorek 1) . . . . .	52

# Úvod

Nanomateriály nacházejí své využití v nejrůznějších odvětvích moderního výzkumu, a to především pro svou velikost, díky které získávají oproti objemovému materiálu vysoký měrný povrch. Zvětšení povrchu vede ke zvýšení adsorpční kapacity a reaktivity materiálu. Fyzikální a chemické vlastnosti nanomateriálů se tak liší od vlastností objemového materiálu stejného složení. Mezi nanomateriály se podle zavedených norem řadí materiály, které mají alespoň jeden rozměr menší než 100 nm. Tyto nanomateriály jsou nejčastěji tvořeny kovem, oxidem nebo organickým materiálem.

Nanočástice stříbra jsou studovány především pro svou antibakteriální aktivitu. Pro mikroorganismy jsou totiž velice toxické a se zmenšující se velikostí částic roste jejich reaktivita, menší nanočástice jednodušeji uvolňují stříbrné kationty, které snadněji pronikají buněčnou stěnou mikroorganismů a blokují jejich buněčné dýchání. Stříbrné nanočástice mohou být připraveny řadou fyzikálních, chemických i biologických metod. V této práci jsou stříbrné nanočástice připraveny redukcí stříbrných kationtů ve vodném prostředí pomocí ionizujícího záření v přítomnosti amorfního nosiče ve formě silikagelu.

Použitím ionizujícího záření během syntézy nanočástic se můžeme vyhnout aplikaci chemických redukčních činidel a stabilizátorů, které by mohly nepříznivě ovlivnit výsledné vlastnosti připravovaného materiálu. Ionizující záření musí mít ovšem dostatečnou energii k redukcí stříbrných kationtů  $\text{Ag}^+$  do základního stavu. Ukázalo se, že samotné ionizující záření nestačí k redukcí práškového materiálu  $\text{AgNO}_3\text{-SiO}_2$ . Pokud však přidáme vodu, dojde k radiolýze vodních molekul ionizujícím zářením, čímž vznikají velmi reaktivní radikály s vysokým redukčním potenciálem, které jsou schopny stříbrné kationty redukovat. Redukované stříbrné kationty se poté shlukují do větších celků a vytvářejí nanočástice. Přítomnost silikagelu umožňuje syntézu stříbrných nanočástic na povrch amorfního  $\text{SiO}_2$  bez přidání chemických redukčních činidel a stabilizátorů.

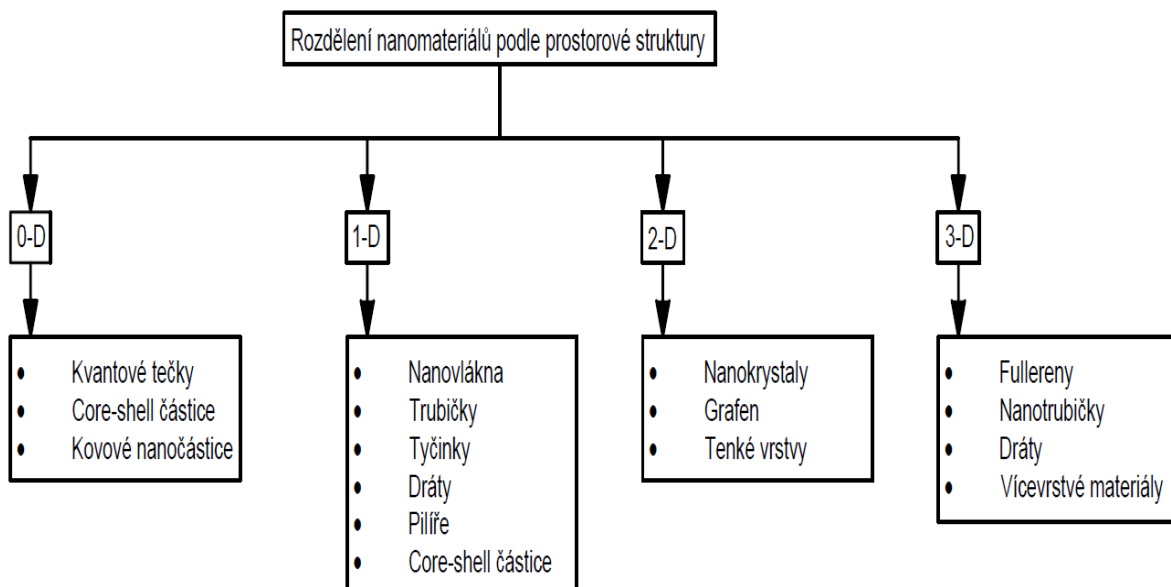


Část I  
Teoretická část

# Kapitola 1

## Nanomateriály

Označení nanomateriály lze použít pro materiály s velikostí pod 100 nm alespoň v jednom rozměru. Jejich fyzikální či chemické vlastnosti jsou v mnoha případech jiné než u stejného materiálu s většími rozměry. Tyto výjimečné vlastnosti, jako je například zvýšená reaktivita nebo zvýšená mechanická pevnost, jsou způsobeny změnou vazebné energie mezi jednotlivými atomy a rovnovážnou vzdáleností vázaných atomů. Nanočástice mají široké spektrum využití zapříčiněné svou velikostí, tvarem a velkým měrným povrchem. Mohou se skládat z uhlíku, kovů, oxidů kovů či organické hmoty. Lze je rozdělit dle různých kritérií například podle prostorové struktury, tvaru, metod přípravy či podle typu částic. Dále se nanomateriály dají rozdělit na nanokompozity a nanotekutiny. Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou či více složek pevné fáze, z nichž aspoň jednu tvoří nanočástice. Zatímco u nanotekutin je nanomateriál rozptýlen v kapalině či plynu. [1]



Obrázek 1.1: Rozdělení nanomateriálů dle prostorové struktury

## 1.1 Rozdělení dle prostorové struktury

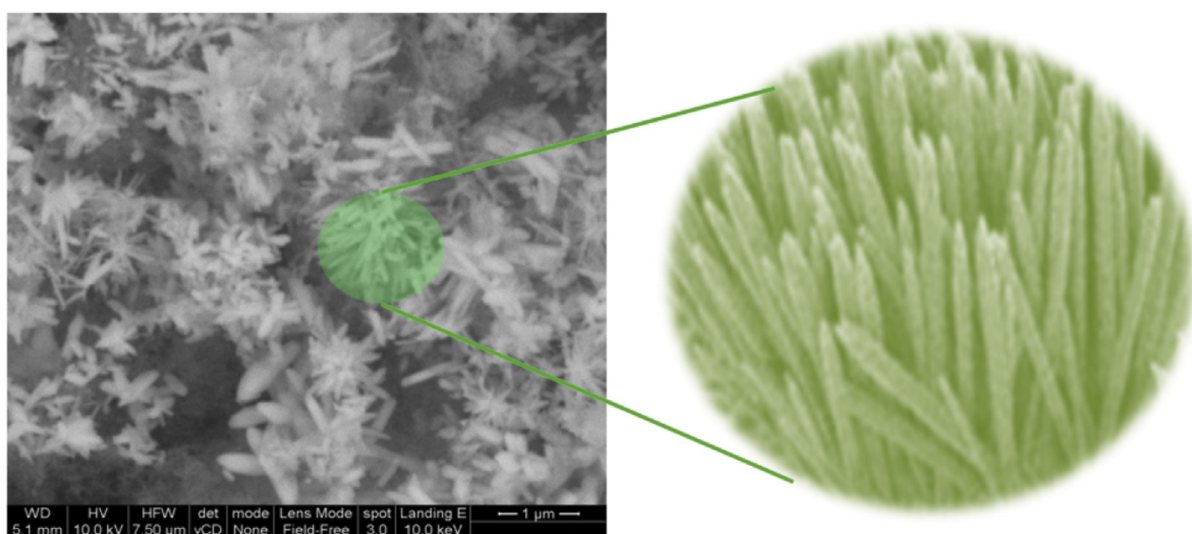
Základním kritériem pro dělení nanomateriálů je počet směrů (dimenzí), ve kterých splňují rozměry 1-100 nm, proto je lze rozdělit od nanostruktur nulté dimenze (0D) až po prostorové (3D) nanostruktury.

### 1.1.1 Nultá dimenze - 0D

0D jsou nanočástice, které mají délku a šířku v řádu jednotek nanometrů. Patří sem převážně uhlíkové kvantové tečky, ale také stříbrné nanočástice o maximálním průměru do 10 nm.

### 1.1.2 První dimenze - 1D

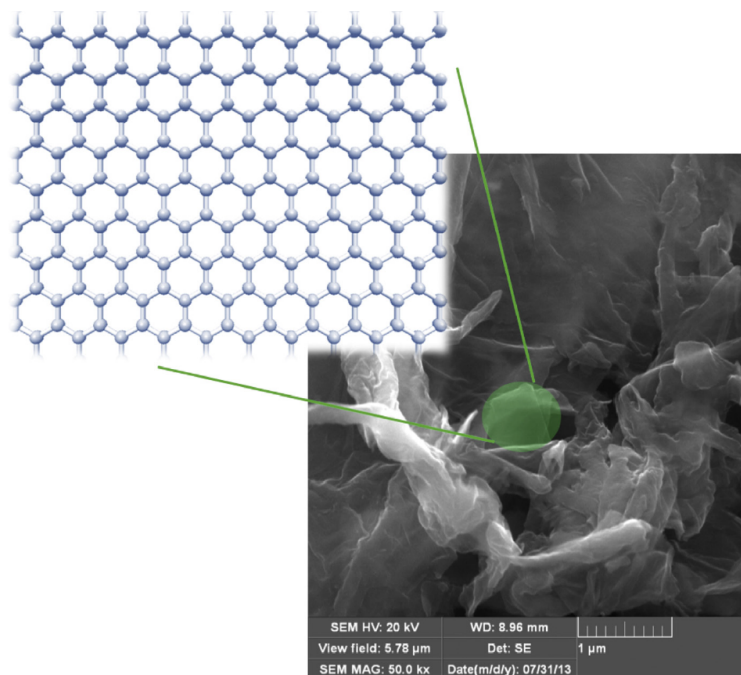
Nanomateriály první dimenze mají dva rozměry v nano oblasti (x,y), jeden rozměr je tedy větší než 100 nm. Tyto materiály mohou být amorfní či krystalické (monokrystalické i polykrystalické), mohou se vyskytovat samostatně i jako komponenty jiného materiálu. Typickými strukturami 1D nanomateriálů jsou vlákna (protáhlé nanočástice), tyčinky (přímá plná vlákna), trubice (dutá vlákna), dráty (elektricky vodivá vlákna) a pilíře (tyče nebo trubičky kolmé k povrchu základny). [1, 2]



Obrázek 1.2: SEM snímek 1D nanotyčinek oxidu zinečnatého. Převzato z [2]

### 1.1.3 Druhá dimenze - 2D

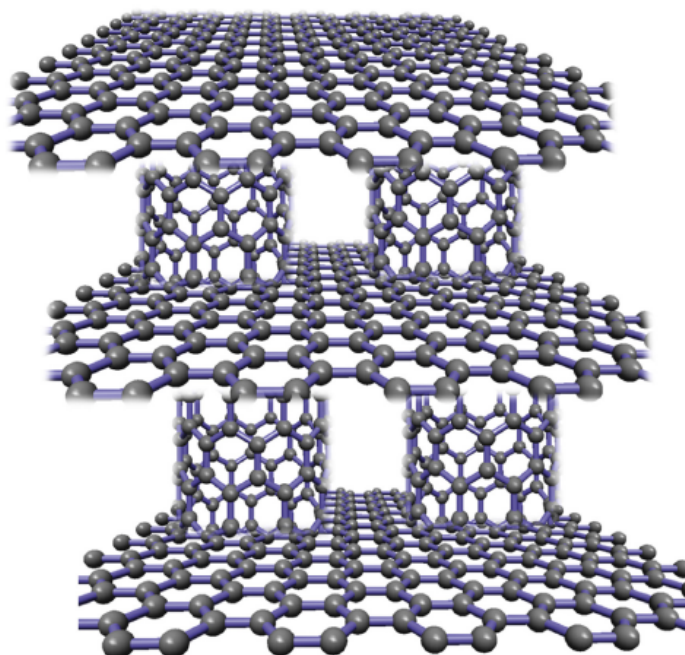
Tyto nanomateriály mají pouze jeden rozměr v rozmezí 1-100 nm a vyznačují se převážně vrstvenou strukturou. Mohou být amorfní či krystalické, jednovrstvé či vícevrstvé. Zároveň mohou být deponovány na nosiči či integrovány v krystalické mřížce. Do této kategorie patří i deskovité nanokrystaly, nanostěny (2D nanostruktury kolmé k povrchu základny) a rovinné makromolekuly jako je grafen. [1, 2]



**Obrázek 1.3:** SEM snímek 2D grafenu a detail jeho struktury. Převzato z [2]

### 1.1.4 Třetí dimenze - 3D

Materiály této kategorie mají ve všech směrech rozměry větší než 100 nm. Jedná se o makroskopické typy vícefázových materiálů složených z nanostruktur, které již rozměr  $<100$  nm splňují. Tato kategorie zahrnuje materiály složené z jednotlivých bloků - fullereny, trubičky, vlákna, vrstvené struktury, částice vnořené do krystalové mřížky. Příkladem jsou uhlíkové nanopupeny, které obsahují dvě alotropie uhlíku - fullereny a nanotrubičky. Materiál tak vykazuje vlastnosti obou modifikací, jak chemické vlastnosti fullerenů, tak vodivost a flexibilitu uhlíkových nanotrubiček. [2]

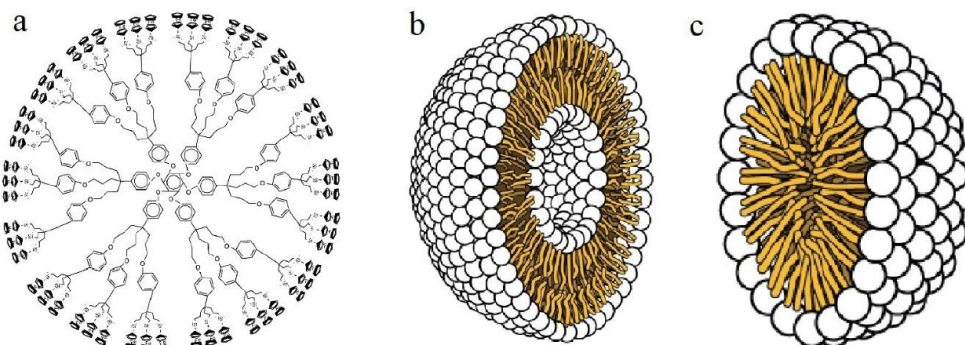


**Obrázek 1.4:** 3D struktura vertikálních uhlíkových grafen-nanopilířů. Převzato z [2]

## 1.2 Rozdělení dle typu částic

### 1.2.1 Organické nanočástice

Tento typ nanočástic je převážně používán v biomedicině k transportu léčiv a v potravinářství. V biomedicině jsou nanočástice nejčastěji připravovány z polymerů a lipidů, proto jsou často biologicky odbouratelné a netoxické. Příkladem mohou být různé typy lipozomů, micel nebo dendrimerů (Obr.1.5), které mohou ve svých prázdných jádrech obsahovat léčivou látku, což je značná výhoda oproti běžným léčivům - lék může být takto podáván přímo do postižené oblasti. U léků jako jsou chemoterapeutika, poté nedochází k poškození zdravých tkání. Mnoho polymerních nanočástic umožňuje kontrolovaně spouštět uvolňování léčiva, čímž lze také snížit poškození okolních zdravých tkání. To znamená, že nanočástice mohou být vytvořeny tak, aby neuvolnily lék, dokud nenastanou dané podmínky. Jelikož jsou organické nanočástice často citlivé na teplo a světlo, lze jako spouštěč využít elektromagnetické záření [3, 4].

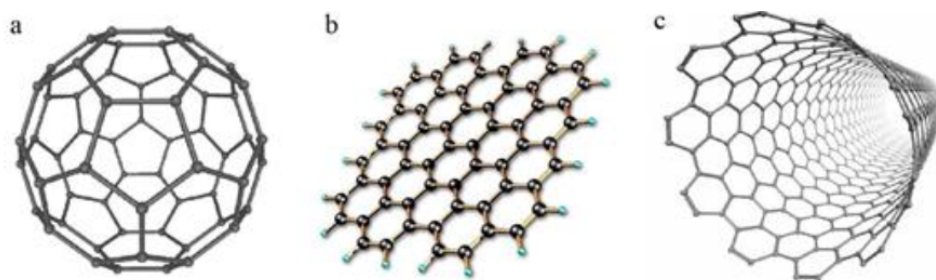


**Obrázek 1.5:** Organické nanočástice: a) dendrimer, b) lipozom, c) micela. Převzato z [5]

Do této kategorie patří i **uhlíkové nanomateriály**, které jsou tvořeny různými modifikacemi uhlíku. Patří zde například: fullereny, grafen, nanotrubičky, nanodiamanty, nanovlákná, kvantové tečky a další.

- **Fullereny** jsou uhlíkové molekuly tvořené pěti či šestiúhelníky (pláště), které jsou prostorově stočeny do uzavřeného tvaru (koule či elipsoid) s prázdným jádrem. Jádro může být vyplněno atomy či molekulami malých sloučenin. Této vlastnosti je využito zejména v lékařství při léčbě nádorových onemocnění, kdy jsou do vnitřku fullerenu uzavřeny radioaktivní prvky či jiné látky, které jsou takto dopraveny do poškozené oblasti bez interakce se zdravou tkání. Pro svou symetrii a jednoduchou přípravu je nejznámější fulleren ( $C_{60}$ ) s tvarem koule skládající se z 12 pětiúhelníků a 20 šestiúhelníků. Fullereny jsou mechanicky velice odolné a používají se pro výrobu diamantů a diamantových vrstev. Vykazují elektrofilní vlastnosti - přijímají elektrony, čehož se využívá při přenosu náboje k elektrodám v elektronice. Fullereny se připravují vypařováním grafitu za použití laseru, pyrolýzou naftalenu, plazmovými výboji, atd. [1, 6]

- **Grafen** má 2D rovinnou strukturu s šířkou menší než 1 nm složenou z šestiúhelníků. Základními vlastnostmi jsou: velký povrch, vysoká elektrická a tepelná vodivost, mechanická pevnost a netoxicity. Vlastnosti lze ovlivnit přidáním funkčních skupin. Například skupiny obsahující kyslík zvyšují rozpustnost v polárních látkách [6]. Nanotrubičky jsou grafenové fólie stočené do cylindrického tvaru s dutým vnitřkem. Vykazují velkou pevnost v tahu. Mohou být jednovrstvé či vícevrstvé [5]. Dále se vyznačují velkou mechanickou pevností, která se však velmi sníží při vakanci atomu uhlíku, což ale vede ke zvýšení elektrické vodivosti. Největší mechanické pevnosti dosahují dvouvrstvé nanotrubičky. Elektrické vlastnosti závisí na vnitřním uspořádání atomů uhlíku a na napojení grafenového listu, proto se mohou chovat jako kovy i jako polovodiče. [1]
- **Nanodiamanty** jsou 0D uhlíkové modifikace s velikostí částic menší než 10 nm. Vykazují vysokou tvrdost, odolnost vůči oděru a do 600°C i velkou tepelnou odolnost (při vyšší teplotě na vzduchu oxidují a hoří, v inertní atmosféře jsou stabilní až do 1700°C). Dají se proto použít jako plnivo polymerních, kovových a keramických nanokompozitů a k nanášení tenkých ochranných vrstev. Ve formě nanotekutin se využívají jako maziva pro stroje, jelikož snižují tření a odvádějí teplo. Nanodiamanty mají také optické vlastnosti - absorbují UV záření (používány v opalovacích krémech). Jsou vysoce biokompatibilní, proto mají široké využití v medicíně, například jako čepele skalpelů, ochranné vrstvy na implantátech či transport léčiv. Dalším širokým odvětvím využití je elektronika, nanodiamantové vrstvy vykazují vysoký měrný odpor (elektroizolační vlastnosti). Zároveň se používají také pro chlazení elektrických součástí, jelikož dobře odvádějí teplo. [1, 6]



**Obrázek 1.6:** Uhlíkové nanočástice: a) fullerén, b) grafén, c) nanotrubička. Převzato z [5]

## 1.2.2 Anorganické nanočástice

Základem anorganických nanočástic jsou kovy a kovové oxidy. Velmi používané jsou i keramické nanomateriály. Nejpoužívanější formou anorganických materiálů jsou v 1D nanodráty a trubičky a ve 2D tenké vrstvy.

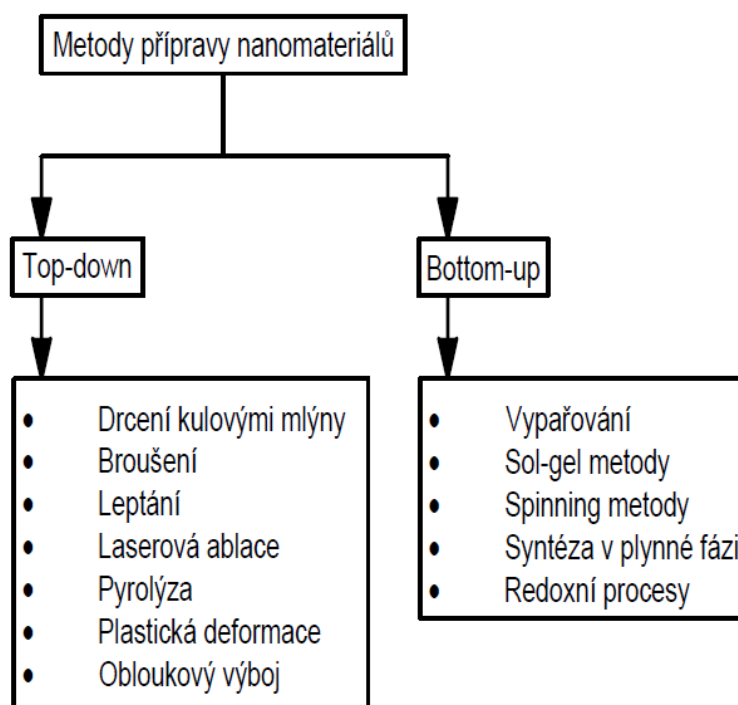
- **kovové nanočástice** - nejvíce používanými kovy pro výrobu kovových nanočástic jsou: zlato, stříbro, platina, wolfram, nikl, hliník, kadmium, kobalt, železo, olovo a zinek. Tyto nanočástice se vyznačují velikostí od 10 do 100 nm, velkým měrným povrchem, pórovitostí, katalytickými vlastnostmi, povrchovým nábojem a kulovitým tvarem. Nejčastěji jsou připravovány fyzikálními metodami, sol-gel procesy, kondenzací z plynné fáze a iontovou depozicí. [1, 5]



- **nanočástice kovových oxidů** - připravují se z kovových nanočástic za účelem modifikace určitých vlastností (reaktivita, vodivost, magnetismus, chemická stabilita). Například změnou strukturních vlastností lze značně změnit velikost zakázaného pásu, což ovlivní vodivost a chemickou aktivitu nanočástic. [7] Nejčastější oxidy kovů jsou  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , oxidy železa. Vlastnosti těchto částic zpravidla závisí na jejich velikosti, například u nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , částice s velikostí 55 nm vykazují feromagnetické vlastnosti, zatímco částice o velikostech okolo 12 nm jsou paramagnetické. [8]

## 1.3 Metody přípravy nanomateriálů

Obecně lze rozdělit přípravu nanomateriálů do dvou metod, tzv. bottom-up a top-down. Bottom-up metody tvoří nové nanočástice chemickou cestou z jednotlivých atomů a molekul. Top-down metody mají většinou fyzikální charakter, z makroskopických materiálů vytvářejí nanomateriály.



Obrázek 1.7: Příklady metod přípravy nanomateriálů

### 1.3.1 Bottom-up

Nanočástice jsou metodami bottom-up připravovány na atomární úrovni, tyto metody jsou velmi často založeny na redoxních chemických reakcích, a to v kapalných nebo plynných fázích. Při homogenní nukleaci vznikají zárodky nové fáze bez přítomnosti cizí látky (tzv. nukleačního jádra). Interval velikostí částic je však poněkud velký, částice často rostou nad požadovanou velikost a shlukují se. Jejich nadměrný

růst je možné ovlivnit snížením koncentrace molekul v jejich okolí (především u sol-gel metod), změnou termodynamického stavu systému a nebo přítomností stabilizátorů. Existuje mnoho typů bottom-up metod, jako například srážecí reakce či spinning metody pro výrobu nanovláken, mezi základní však patří:

- **Syntéza v plynné fázi - Gas Phase Synthesis**

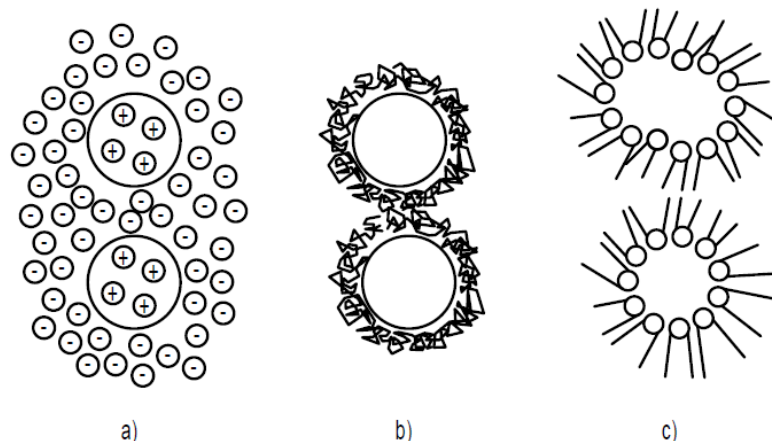
Nanočástice vznikají buď homogenní nukleací nebo koagulací (shlukování částic v důsledku vnějšího vlivu - neelastické srážky částic) v plynu při různých procesech jako je např. syntéza v plazmatu či plameni, pyrolýza či ozáření materiálu laserem, UV či RTG zářením. Ke koagulaci dochází v důsledku Brownova pohybu nebo vlivem elektrostatických sil. Nukleaci, růst a následné shlukování nanočástic lze ovlivnit změnou termodynamických parametrů (celý systém můžeme například jednoduše zchladit či ohřát nebo můžeme měnit tlak). [9]

- **Tvorba koloidních roztoků - Sol-Gel Processing**

Příprava nanočástic sol-gel metodami je v současné době velmi rozšířená, a to z důvodu snadné ovlivnitelnosti parametrů vznikajících nanočástic. Kapalina (sol - colloidal solution) je chemicky přeměněna na gel, který je následně upraven na tuhý materiál. Výhodou metod sol-gel je uniformnost struktury a její vysoká čistota, čehož lze dosáhnout při nízkých teplotách. [10] Velikost, tvar a množství nanočástic závisí na parametrech reakčního roztoku, především na typu a koncentraci prekurzoru a pomocných látkách, dále pak na teplotě, tlaku a pH roztoku [2]. Do primárních roztoků se kromě prekurzorů, účastnicích se reakce, přidávají stabilizátory, které usměrňují průběh reakce.

Jednou z nejjednodušších možností stabilizace roztoku je využitím odpuzivých sil, které působí mezi částicemi se stejným nábojem, tzv. **elektrostatická stabilizace**. Pokud se roztok nenachází v energeticky nejvýhodnějším stavu, ale v metastabilním stavu, může dojít další manipulací s roztokem k destabilizaci nanočástic. Nejčastější formou stabilizace je **sférická**, při níž jsou na povrch nanočástic adsorbovány organické molekuly rozpuštěné v roztoku. Tyto molekuly obklopují částici a brání jejímu dalšímu růstu. Tímto je zaručena lepší stabilita nanočástic než při elektrostatickém odpuzování, zároveň se jedná o vratný typ stabilizace, jelikož změnou parametrů roztoku lze stabilizovaný obal částice i úplně zrušit. Oba typy stabilizace lze využít současně - **sféricko-elektrostatická stabilizace**. Nanočástice se stabilizují sféricky pomocí surfaktantu (látka snižující povrchové napětí, která může být i nositelem elektrického náboje). Stabilizační účinky poté závisí na velikosti náboje vytvořené micely. Takto obalené nanočástice dále nerostou a jsou chráněny proti korozi. Stabilizační obal však může ovlivňovat požadované vlastnosti nanočástic. [1]





**Obrázek 1.8:** Příklady stabilizace nanočástic: a) elektrostatická b) sférická c) micela tvořená surfaktantem. Převzato a upraveno z [1]

### 1.3.2 Top-down

Tímto fyzikálním přístupem je makroskopický materiál rozbíjen různými metodami na nanočástice o velikosti i menší než 10 nm. Nejčastější metodou je drcení materiálu v kulových mlýnech (ball milling), kde je makroskopický materiál drcen kulovými tělesy. Další metody jsou například odpařování, broušení, laserová ablace, kavitační rozemílání, leptání. Nanočástice mohou být vytvářeny i v kapalině pomocí kavitace. Nevýhodou top-down metod je široká distribuce velikostí nanočástic - od několika nm až po stovky nm a nízká reprodukovatelnost přípravy ve stejném velikostním rozdělení. Takto připravené nanočástice mohou mít různé tvary. [11]

Metody top-down se využívají i k přípravě objemnějších polykrystalických nanomateriálů. Základním principem je využití metod způsobující plastické deformace původních velkých zrn, což vede k vytváření dislokací a následnému rozpadu velkých zrn (zjemnění zrn). Materiál se však musí namáhat takovým způsobem, aby nedošlo k trhlinám. Jednou z používaných metod je ECAP (Equal Channel Angular Pressing), jde o protlačování materiálu při nízkých teplotách skrz kanály svírající určitý úhel, čímž se materiál deformuje. [1]

# Kapitola 2

## Kovové a polovodičové nanočástice

### 2.1 Kovové nanočástice

V současnosti nejvíce používanými kovovými nanomateriály jsou nanočástice drahých kovů (Au, Ag, Pt) a jejich tenké vrstvy, a to z důvodu velké chemické stability a vysoké katalytické aktivity. Dále se používají i další kovy (Fe, Cu, Al, Co) a jejich slitiny, ty však nejsou tak stabilní, pro svou vysokou reaktivitu se používají především jako katalyzátory. Kovové nanočástice mají velké využití i v nanokompozitech keramických, organických i uhlíkových materiálů, kde se uplatňují jejich katalytické vlastnosti. Pro své elektromagnetické vlastnosti mají mnoho využití i v elektronice. Kovové nanočástice mohou být připraveny jak metodami bottom-up, tak metodami top-down. Nejčastějšími metodami přípravy kovových nanočástic je precipitace a chemická redukce. Velikost a tvar nanočástic závisí na typu a koncentraci prekursoru, redukčních činidlech, délce reakční doby, teplotě, tlaku, přítomnosti záření a stabilizátorech. Stabilizátory zabraňují agregaci nanočástic, ke které dochází za účelem snížení celkové energie systému a výsledného povrchu materiálu. Takové látky jsou označovány také jako "capping agent". Tvorba kovových nanočástic má dvě základní fáze: nukleaci a růst. Při nukleaci se krystalové zárodky tvoří přímo z přesyceného roztoku, a to buď vložením zárodku krystalu nebo nečistoty (nukleační jádro), anebo bez vnějšího zásahu, kdy dojde k samovolnému vzniku zárodku, toto popisuje nukleační teorie. Růst může probíhat agregací nebo Oswaldovým zráním, kdy zanikají menší zárodky ve prospěch větších. [12, 13]

#### 2.1.1 Zlaté nanočástice

Zlaté nanočástice jsou nejstarším použitým typem nanomateriálu, již za ve starověku byly používány k barvení skel. Jednou z nejpoužívanějších metod přípravy je Turkevičova redukční metoda (a její modifikace), při které je kyselina chlorozlatitá redukována ve vroucím roztoku pomocí citrátu sodného. Vznikají monodisperzní nanočástice s velikostí okolo 20 nm. Velikost částic značně závisí na typu redukčního činidla a stabilizátorech. [14] Při redukci prekursoru vznikají nukleační jádra zlatých nanočástic, která následně rostou. Touto metodou lze připravit nanočástice i dalších kovů např. Cu, Fe, Hg. Jako redukční činidla se dále používají alkoholy, diborany, tetrahydridoboritan sodný, hydrazin, silany a jiné.

Další metodou je Brust-Schiffrinova metoda, která může být použita i pro syntézu stříbrných nanočástic. Tato metoda umožňuje připravit velmi stabilní nanočástice

o velikosti 1-3 nm. Zlaté nanočástice jsou vytvářeny redukcí kyseliny chlorozlatité v organických látkách nemísitelných s vodou (např. toulén) s tetraoktylamoniumbromidem, tetrahydridoboritan sodný slouží jako redukční činidlo. Často se jako stabilizátory používají thioly. [15] Velikost a tvar nanočástic opět ovlivňuje koncentrace prekurzorů a stabilizátorů, pH roztoku, teplota a délka reakční doby. Úpravou parametrů reakce lze připravit i jiné než kulovité nanočástice, například nanotyčinky. Tvar nanočástic udává jejich optické a elektrické vlastnosti. Zlaté nanočástice se vyznačují výbornou elektrickou vodivostí, čehož se ve velké míře využívá v elektronice například k tisku elektronických obvodů a kontaktů. V medicíně jsou využívány pro své fluorescenční vlastnosti při identifikaci a lokalizaci buněk a bakterií. [1]

### 2.1.2 Stříbrné nanočástice

Stříbrné nanočástice jsou v současnosti nejpoužívanějším typem kovových nanočástic, a to z mnoha důvodů - elektromagnetické vlastnosti, katalytické vlastnosti, jednoduchá příprava, antibakteriální vlastnosti, netoxičita v přiměřených dávkách - koloidní stříbro má prokázané pozitivní účinky na imunitní systém. Stříbrné nanočástice jsou především využívány pro své antibakteriální vlastnosti, pro mikroorganismy jsou totiž velice toxické a se zmenšující se velikostí se zvyšuje jejich reaktivita. Zároveň snadněji uvolňují stříbrné kationty, které pak pronikají buněčnou stěnou mikroorganismů, ve kterých zabraňují funkci oxidačních skupin metabolických enzymů zajišťujících buněčné dýchání. Pro tuto vlastnost jsou stříbrné nanočástice přidávány do textilií, filtrů, klimatizačních zařízení, sprejů, nátěrů a čistících prostředků.

Stříbrné nanočástice lze připravit fyzikálními (elektrolýza, elektroexploze, laserová ablace), biologickými i chemickými metodami (například reakcí stříbrných solí s thiosíranem, citrany, borohydráty). Dále lze stříbrné nanočástice deponovat na různé druhy substrátů a na povrchy jiných nanočástic ( $\text{SiO}_2$ ). [1]

Redukční metody přípravy stříbrných nanočástic se dají obecně rozdělit do tří kategorií:

- redukce silnými redukčními činidly (tetrahydridoboritan sodný, hydrazin)
- ozařování stříbrných iontů ionizujícím zářením
- zahřívání roztoků stříbrných solí za přítomnosti slabých redukčních činidel (glukóza, citronan sodný, alkoholy, kyselina askorbová)

Velikost, tvar a stabilitu výsledných nanočástic lze opět ovlivnit koncentrací prekurzoru, redukčních činidel a stabilizátorů, teplotou, pH či přítomností záření. [12]

### 2.1.3 Platinové nanočástice

Platinové nanočástice se využívají například při syntéze organických kyselin a při dehydrogenaci. Pro své elektromagnetické vlastnosti jsou důležitou součástí nanoelektrod, senzorů, solárních článků a velmi silných magnetů. Platinové nanočástice lze připravit fyzikálními, chemickými a biologickými metodami. Fyzikální metody přípravy zahrnují vypařování, kondenzaci či tavení materiálu, tyto metody jsou energeticky náročné a většinou vyžadují vysoké tlaky a teploty. Jejich výhodou je uniformita částic a rychlá příprava, která nevyžaduje přítomnost chemikálií. Chemické metody přípravy Pt nanočástic jsou například pyrolýza, sol-gel metody, chemická

depozice par. Nevýhodou těchto metod je přítomnost toxických látek a organických rozpouštědel, díky nimž lze ale velmi dobře kontrolovat velikost nanočástic. Pro využití v medicíně existuje mnoho biologických metod přípravy platinových nanočástic, které pro syntézu využívají bakterií, hub a rostlin. Při těchto metodách lze tvar a velikost nanočástic opět ovlivnit koncentrací prekursoru, redukčními činidly, stabilizátory, teplotou a pH. [16]

## 2.2 Polovodičové nanočástice kovových oxidů

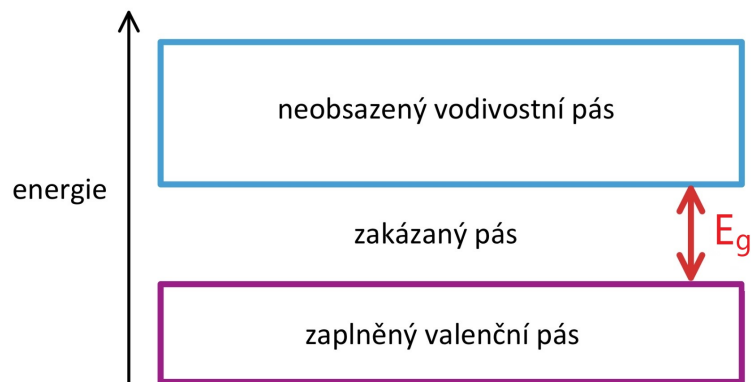
Polovodič je pevná látka s měrným elektrickým odporem v rozmezí  $10^{-2}$  -  $10^9$   $\Omega\text{cm}$  při pokojové teplotě. Měrný odpor polovodiče může silně záviset na příměsích a na teplotě – s klesající teplotou odpor roste. Uplatnění polovodičových nanočástic je velmi široké – LED, detektory, tranzistory, fotočlánky, termistory, biomedicína a fotokatalýza. Nejčastějšími polovodičovými fotokatalyzátory jsou  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ . Základní parametr pro charakterizaci polovodičových nanočástic je šířka zakázaného pásu ( $E_g$ ). [10, 17]

### 2.2.1 Zakázaný pás

Zakázaný pás je energetická bariéra mezi hranou valenčního pásu ( $E_v$ ) a hranou vodivostního pásu ( $E_c$ ), pro překonání této bariéry musí mít elektron minimálně energii o hodnotě  $E_g$ . Hrana valenčního pásu je nejvyšší bod valenčního pásu a hrana vodivostního pásu je nejnižším bodem vodivostního pásu. energii zakázaného pásu lze vyjádřit jako

$$E_g = E_c - E_v. \quad (2.1)$$

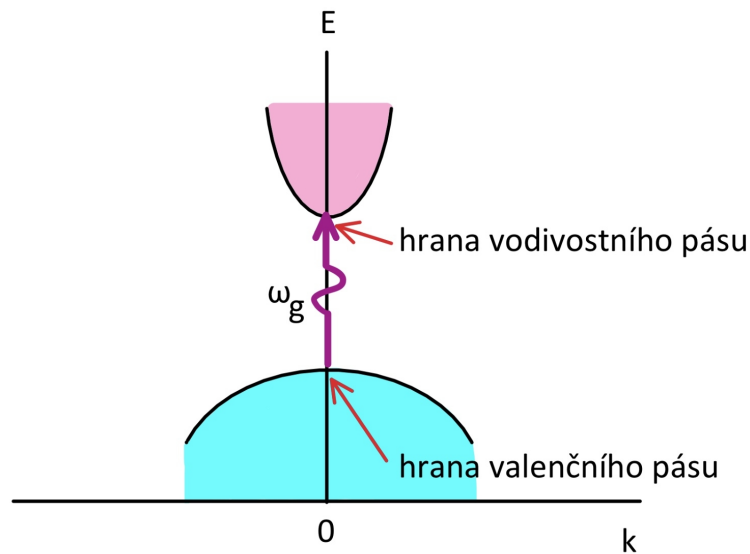
Při teplotě  $T = 0$  K je valenční pás plně obsazen elektrony a vodivostní pás je prázdný. S rostoucí teplotou jsou elektrony tepelně excitovány do vodivostního pásu. K elektrické vodivosti přispívají nejen tyto elektrony, ale i díry (prázdný stav po elektronu), které zůstaly ve valenčním pásu. Hodnoty energie zakázaného pásu jsou pro polovodiče v rozmezí 0 - 4 eV, nad 4 eV už se jedná o izolátory (měrný elektrický odpor  $10^{14}$  -  $10^{22}$   $\Omega\text{cm}$ ). [10]



**Obrázek 2.1:** Pásové schéma polovodiče při teplotě 0 K, všechny stavy ve valenčním pásu jsou obsazeny, stavy ve vodivostním pásu jsou prázdné, vodivost je tedy nulová. Převzato a přepracováno z [17].

Jedním z nejběžnějších způsobů, jak určit šířku zakázaného pásu, je měření optické absorpce daného materiálu. Šířka zakázaného pásu tedy odpovídá  $E_g = \hbar\omega_g$ , kde  $\omega_g$  odpovídá frekvenci absorbovaného fotonu a  $\hbar$  Planckově konstantě. Pokud je energie fotonu menší než šířka zakázaného pásu, pak materiál foton neabsorbuje. V souvislosti s elektronovým přechodem přes zakázaný pás je možné rozdělit polovodiče do dvou skupin – polovodiče s přímým a s nepřímým přechodem. [17]

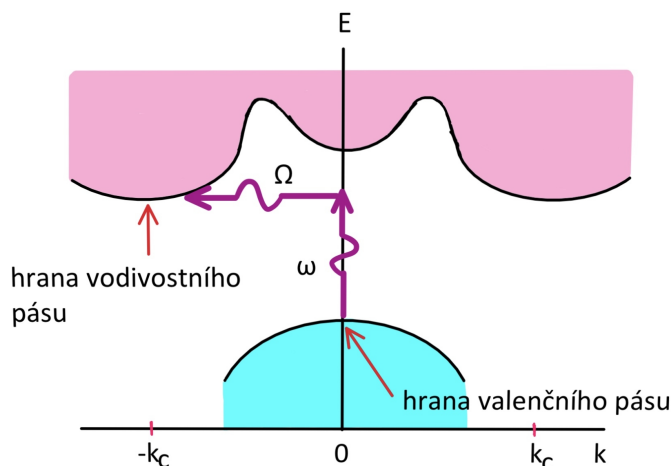
- **přímé polovodiče** - hrany valenčního a vodivostního pásu nejsou separovány v k-prostoru (jsou "nad sebou"). Nejmenší hodnota energie pro excitaci elektronu do vodivostního pásu je  $E_g = \hbar\omega_g$ , foton je absorbován za vzniku elektronu a díry.



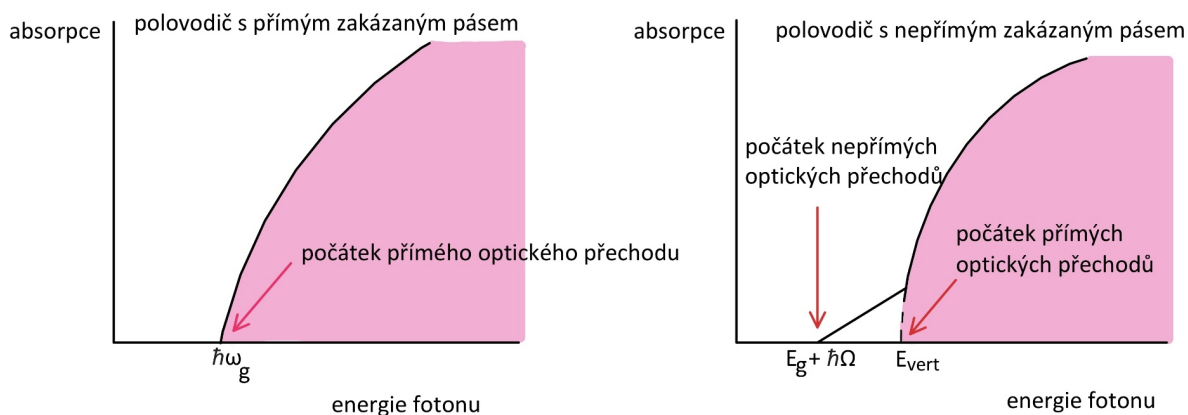
**Obrázek 2.2:** Přímý optický přechod, prahová frekvence fotonu  $\omega_g$  určuje šířku zakázaného pásu  $E_g = \hbar\omega_g$ . Převzato a přepracováno z [17].

- **nepřímé polovodiče** - hrany valenčního a vodivostního pásu jsou separovány v k-prostoru. Pro přechod elektronu do vodivostního pásu již nestačí samotná energie fotonu, ale musí dojít k zapojení také kvazičástice vibrací krystalové mřížky (fononu) pro splnění zákona zachování hybnosti. Práh absorpce odpovídá  $\hbar\omega = E_g \pm \hbar\Omega$ , kde  $\Omega$  je frekvence fononu. Pokud je teplota tak vysoká, že potřebný fonon je již v materiálu vybuzen, může dojít i k fotonovému absorpčnímu procesu, při kterém je tento fonon absorbován.

Šířku zakázaného pásu lze určit i z teplotní závislosti elektrické vodivosti nebo teplotní závislosti koncentrace nosičů náboje. Koncentrace nosičů náboje je určena měřením Hallova napětí. [17]



**Obrázek 2.3:** Nepřímý optický přechod, práh absorpce nastává pro  $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ , kde  $\Omega$  je frekvence emitovaného fononu s vlnovým vektorem  $-\vec{k}_c$ . Převzato a přepracováno z [17].



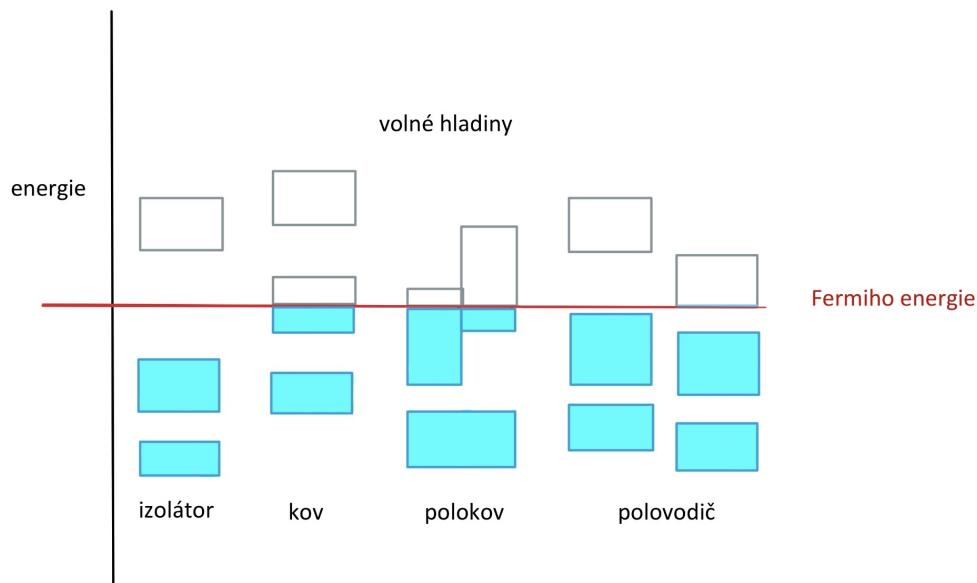
**Obrázek 2.4:** Optická absorpce v polovodičích s přímým a nepřímým pásem. Pro  $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$  je foton pohlcen za vzniku tří částic (elektron, díra a fonon s energií  $\hbar\Omega$ ). Při energii fotonu odpovídající  $E_{vert}$  vzniká elektron a díra bez fononu (vertikální přechod). Převzato a přepracováno z [17].

## 2.2.2 Fermiho energie

Fermiho energie ( $E_f$ ) je energie nejvyšší obsazené energetické hladiny v základním stavu (tj. při teplotě 0 K). Při zvýšení teploty dochází ke zvýšení kinetické energie elektronů, ty pak obsazují hladiny, které byly při absolutní nule prázdné. Pravděpodobnost obsazení stavu při energii  $E$  za tepelné rovnováhy je dán Fermi-Diracovým rozdělením

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (2.2)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  termodynamická teplota a  $\mu$  je chemický potenciál ( $\mu = \mu(T)$ ), který je při absolutní nule roven Fermiho energii. U izolátorů a polovodičů se Fermiho energie nachází v zakázaném pásu, u polokovů dochází k překryvu valenčního a vodivostního pásu a u kovů leží Fermiho energie ve valenčním pásu. [10]



**Obrázek 2.5:** Pásová struktura izolátoru, kovu, polokovu a polovodiče s vyznačenou Fermiho energií. Převzato a přepracováno z [17].

### 2.2.3 Oxid titaničitý - $\text{TiO}_2$

Oxid titaničitý je v současné době jedním z nepoužívanějších nanomateriálů. Připravuje se v podobě nanočástic, trubiček a drátů, ale největší využití má v podobě tenkých vrstev. V přírodě se vyskytuje ve více modifikacích a mnoho dalších se dá připravit v laboratoři, to z něj činí velmi dostupný materiál. Makroskopický oxid titaničitý se využívá jako barvivo papíru, plastů a potravin. Mezi jeho základní vlastnosti patří vysoká odrazivost a chemická stabilita.  $\text{TiO}_2$  je díky své struktuře chová jako polovodič typu n s šířkou zakázaného pásu okolo 3 eV (závisí na typu modifikace). Z tohoto důvodu může být využit jak elektroda pro fotoelektrolýzu vody na vodík a kyslík (Hondův-Fujishimův efekt). [18]

$\text{TiO}_2$  je známý především pro své fotokatalytické vlastnosti - po dopadu záření vlnových délek pod 400 nm na povrch materiálu dojde k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního, takto vznikne volný elektron a díra. Volné elektrony na povrchu materiálu zapříčiňují vznik superkyslíkových radikálů a díry oxidují vodu na hydroxylové radikály. Tyto radikály poté rozkládají organické látky vyskytující se v okolí materiálů, úspěšně také eliminují bakterie a viry. Pro zvýšení antibakteriálních vlastností se  $\text{TiO}_2$  dopuje mědí nebo stříbrem. Fotokatalytické materiály mají hlavní využití jako samočistící vrstvy (nátěrové hmoty, laky, omítky, povrchy skel). Fotokatalytická účinnost lze zvýšit přidáním elektronových donorů, které zabraňují rychlé rekombinaci elektronů a děr, která u  $\text{TiO}_2$  probíhá. [19]

Další významná vlastnost povrchu  $\text{TiO}_2$  je změna smáčivosti (kontaktního úhlu) po jeho ozáření. Bez přítomnosti záření je povrch  $\text{TiO}_2$  hydrofobní s velikostí kontaktního úhlu okolo  $30^\circ$ , po aplikaci UV záření může kontaktní úhel klesnout až na nulu. Hydrofilní stav (tj. vytvoření souvislého vodního filmu na povrchu materiálu namísto jednotlivých kapiček) trvá i několik dní po ozáření.  $\text{TiO}_2$  tedy lze využít pro nanášení hydrofilních vrstev na zrcadla a skla.  $\text{TiO}_2$  lze využít i v solárních článcích, elektrony valenčního pásu přechází přes zakázaný pás pouze po excitaci zářením o krátkých vlnových délkách (UV část spektra), což ale tvoří malou část

slunečního záření. Pro zvětšení rozsahu vlnových délek se  $\text{TiO}_2$  dopuje atomy Cr, Fe, Ni. Pro přípravu nanočástic  $\text{TiO}_2$  se nejčastěji využívají sol-gel metody, které jako prekurzor používají organosloučeniny Ti. Pro přípravu tenkých vrstev se využívá například elektrolytická oxidace Ti na  $\text{TiO}_2$ . [1, 20]

#### 2.2.4 Oxid zinečnatý - ZnO

Oxid zinečnatý vykazuje podobné vlastnosti jako oxid titaničitý - je velmi dobře dostupný, má bílou barvu a využívá se jako plnivo keramiky, skel a plastů. Zároveň se také využívá jako barvivo, je biokompatibilní - využívá se jako tmel zubních náplní a v potravinářství slouží jako zdroj Zn. Oxid zinečnatý patří mezi polovodiče typu n s přímým zakázaným pásem o šířce 3,3 eV, šířka zakázaného pásu se dá zvětšit až na 4 eV přidáním Mg či Cd. Vyznačuje se vysokou optickou absorpcí v UV spektru, což značně zlepšuje jeho elektrickou vodivost a reaktivitu. ZnO se proto využívá pro výrobu elektronických součástek, jako jsou LED, tranzistory a senzory. Značné využití má pro své antibakteriální vlastnosti v potravinářství a medicíně. Nanočástice oxidu zinečnatého se dají syntetizovat v celé řadě tvarů - tyčinky, sféry, trubičky, dráty, disky, spirály, core-shell částice. [21] Pro své katalytické a fotochemické vlastnosti se používá jako fotokatalyzátor. Fotokatalytické vlastnosti ZnO se dají zvýšit použitím kompozitního materiálu - ZnO/ZnS, ZnO/SnO<sub>2</sub>. ZnO i  $\text{TiO}_2$  a další látky jako SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se dají využít i jako senzory přítomnosti plynů, jelikož ty mění jejich elektrickou vodivost. Za přítomnosti oxidačních plynů jako O<sub>3</sub> a NO<sub>2</sub> roste elektrický odpor ZnO, za přítomnosti redukčních plynů (CO, H<sub>2</sub>) odpor klesá. [1]



# Kapitola 3

## Interakce záření s hmotou

Obecně lze říct, že záření je energie šířící se prostorem. U ozářeného objektu může dojít vlivem této dopadající energie k řadě fyzikálních a chemických změn. Záření lze rozdělit například dle jeho charakteru na

- **korpuskulární** –  $\alpha$  částice, protony, neutrony, elektrony, pozitrony
- **elektromagnetické** -  $\gamma$ , RTG, UV záření, viditelné světlo, infračervené záření a rádiové vlny

Důležitější je však dělení na základě interakce záření s hmotou

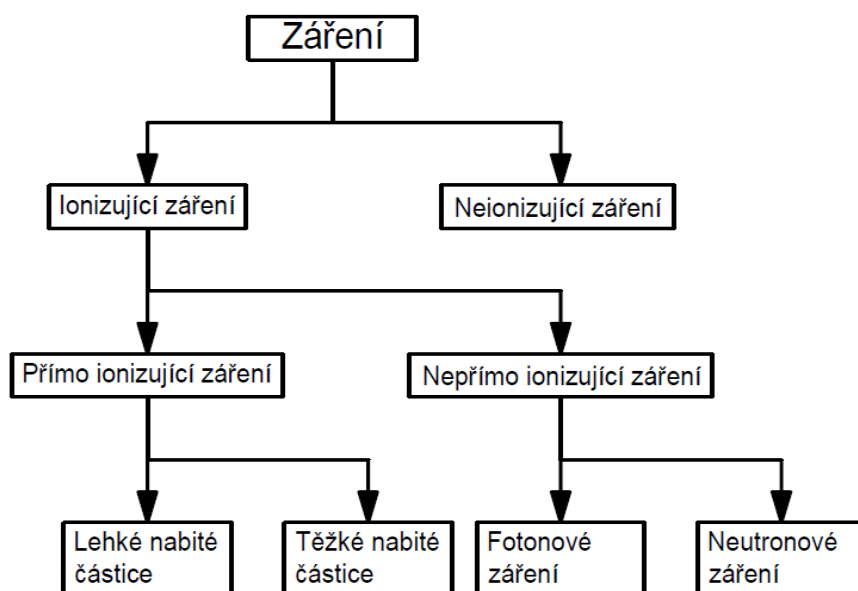
- **ionizující záření** – energie dopadající na atomy látky je dostatečná k odtržení elektronu z atomového obalu. To znamená, že při průchodu ionizujícího záření hmotou dochází k tvorbě iontů z původně elektricky neutrálních atomů a molekul. Do této kategorie například spadá vakuové UV, RTG,  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  záření, protony, neutrony.
- **neionizující záření** – energie záření není dostatečná pro tvorbu iontů. Zde spadá UV záření s vlnovou délkou nad 180 nm, viditelné světlo, infračervené záření a rádiové vlny.

### 3.1 Ionizující záření

Ionizující záření je přenos energie částicemi nebo elektromagnetickými vlnami. Aby došlo k uvolnění elektronu z atomu, musí být tato energie vyšší nebo rovna **ionizační energii** atomu. Za ionizující záření se obecně považuje záření o energii **5 keV** a vyšší. Horní hranice vlnové délky pro ionizující záření je **100 nm**, což tedy znamená, že frekvence záření musí být  **$3 \cdot 10^{15}$  Hz** a vyšší. [22, 23]

## Základní typy ionizujícího záření

- $\alpha$  záření - jádra hélia
- $\beta$  záření - elektrony nebo pozitrony
- UV záření - elektromagnetické záření (fotony),  $\lambda = 400 \text{ nm} - 1 \text{ nm}$  (ionizující od 100 nm)
- rentgenové záření - elektromagnetické záření (fotony),  $\lambda = 1 \text{ nm} - 1 \text{ pm}$
- $\gamma$  záření - elektromagnetické záření (fotony),  $\lambda > 0,1 \text{ nm}$
- neutronové záření - proud neutronů



Obrázek 3.1: Typy záření. Převzato a přepracováno z [23]

Ionizující záření se dělí dle způsobu interakce s látkou na

- **přímo ionizující záření** - nabité částice (elektrony, pozitrony,  $\alpha$  částice) s velkou energií ionizují látku pomocí Coulombovy interakce s elektrony atomů a atomovými jádry. Tento proces je označován jako **one-step process**, jelikož ionizace probíhá v jednom kroku. Přímo ionizující záření je možné rozdělit dle hmotnosti ionizujících částic na
  - **lehké nabité částice** – elektrony, pozitrony
  - **těžké nabité částice** - protony,  $\alpha$  částice, deuterony
- **nepřímo ionizující záření** - nenabité částice (fotony, neutrony). Ionizace probíhá ve dvou krocích (**two-step process**). Interakcí nenabitých částic s látkou jsou v prvním kroku vytvořeny sekundární nabité částice (elektrony, protony, nabitá jádra), které v druhém kroku ionizují látku přímo. K nepřímé ionizaci dochází například při fotoefektu. [23]

## 3.2 Interakce nepřímo ionizujícího záření

### 3.2.1 Interakce neutronů

Neutrony nenesou elektrický náboj, ke Coulombově interakci tedy nedochází. Proud neutronů neztrácí energii přímou ionizací látky, proto je neutronové záření velmi pronikavé a obtížně se stíní. Neutrony skoro neinteragují s elektrony v elektronovém obalu, interagují však s jádry atomů jadernými reakcemi. Vznikající produkty poté ionizují a excitují danou látku. [24]

Hlavním typem interakcí neutronů jsou

- **pružný rozptyl** - neutron vniká přímo do jádra a předá mu malou část své kinetické energie. Energetický stav jádra se však nemění a neutron je od svého původního směru odkloněn vlivem jaderných sil. Při srážce neutronu s jádry těžkých prvků se předá pouze malé množství energie a rychlost neutronu se téměř nezmění. Pokud se však neutron srazí s lehkým jádrem (vodík), dojde k výraznějšímu poklesu kinetické energie neutronu - zpomalování rychlých neutronů.
- **nepružný rozptyl** - jádro je po srážce s neutronem excitováno do vyššího energetického stavu. Deexcitace jádra probíhá emitováním nabitých částic nebo  $\gamma$  záření. Neutron pokračuje v pohybu se sníženou kinetickou energií (zpomalování rychlých neutronů).
- **radiační záchyt** - probíhá především při nízkých energiích (pomalé neutrony). Jádro zachytí neutron, výsledné jádro je poté izotop předchozího jádra. Toto jádro je většinou nestabilní a rozpadne se.
- **štěpení jader** - jádro atomu absorbuje neutron a rozpadne se na jádra dvou různých prvků a další neutrony (například štěpení uranu).

### 3.2.2 Interakce fotonů

Fotony elektromagnetického záření nemohou látku ionizovat přímo, protože nemají náboj, Coulombova interakce tak není možná. Aby bylo elektromagnetické záření ionizující, musí být jeho vlnová délka v rozmezí 0,01 - 100 nm a energie větší než 5 keV. Ionizace probíhá sekundárními elektrony, které v látce při průchodu fotonů vnikají jedním ze tří jevů. To, jakým jevem interakce fotonů probíhá, závisí především na jejich energii a na protonovém čísle absorbujícího materiálu.

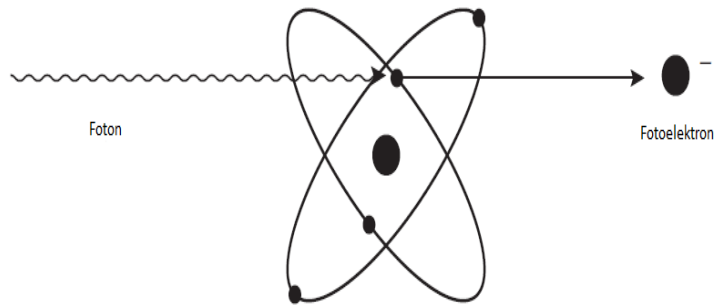
- **fotoefekt - fotoelektrický jev** (energie fotonu 1-100 keV) - fotony interagují převážně s elektrony ve vnitřních atomových orbitalech a předávají jim veškerou svou energii. Část energie fotonu se spotřebuje na uvolnění elektronu z orbitalu (vazebná energie =  $E_v$ ) a část se přemění na kinetickou energii.

$$hf = E_v + E_k \quad (3.1)$$

Einsteinova rovnice pro fotoefekt vyjadřuje zákon zachování energie,  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Js je Planckova konstanta a  $f$  je frekvence dopadajícího fotonu.

Foton je absorbován a elektron je z orbitalu uvolněn jako **fotoelektron**, který poté ionizuje látku přímo. Pravděpodobnost fotoefektu závisí na protonovém čísle daného atomu a energii fotonu, a je roste s protonovým číslem materiálu. Závislost  $\sim \frac{Z^5}{E_f^{3,5}}$ . [24, 25]

Vakance je zaplněna elektronem z vyšší vrstvy, přičemž je vyzářeno charakteristické rentgenové záření, jehož frekvence odpovídá rozdílu excitovaného a základního stavu.



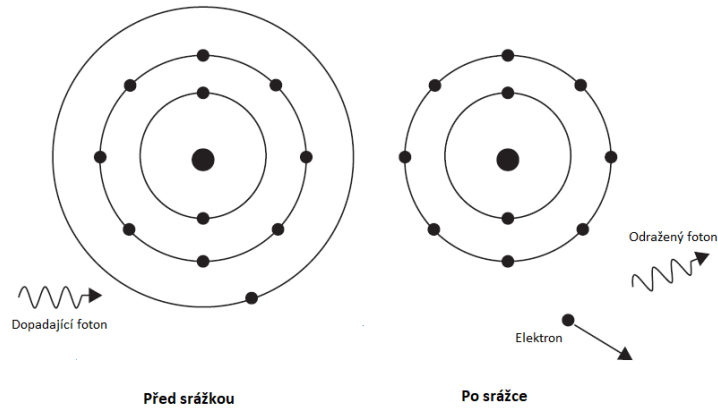
**Obrázek 3.2:** Fotoefekt. Převzato a přepracováno z [22].

- **Comptonův rozptyl** (energie fotonu 0,1 - 2 MeV) - rozptyl fotonů na valenčním nebo volném elektronu. Foton předává elektronu pouze část své energie a při odrazu změnil směr, jeho vlnová délka se zvětší. Foton dále interaguje Comptonovým rozptylem, dokud se jeho energie nezmenší natolik, že zanikne fotoefektem. Elektron je z orbitalu vyražen jako Comptonův elektron a může ionizovat okolní prostředí. Rovnice pro Comptonův posun vlnové délky fotonu vychází ze zákona zachování energie a hybnosti

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \varphi), \quad (3.2)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího fotonu,  $\lambda'$  je vlnová délka odraženého fotonu,  $m_e$  je klidová hmotnost elektronu a  $\varphi$  je úhel odrazu fotonu.

Comptonův rozptyl lze pozorovat pouze u záření s větší energií - RTG a  $\gamma$  záření. Pravděpodobnost Comptonova rozptylu je úměrná  $\sim \frac{Z}{E_f}$ . [24, 26]

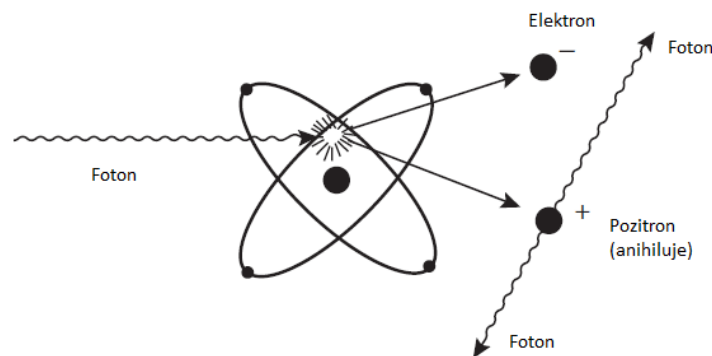


Obrázek 3.3: Comptonův rozptyl. Převzato a přepracováno z [22].

- **produkce páru elektron-pozitron** (energie fotonu větší než 1 MeV) - foton vniká do elektromagnetického pole atomového jádra, kde se přemění na dvojici elektron - pozitron. Energie fotonu se přemění na energii odpovídající klidové hmotnosti vzniklých částic a na jejich kinetickou energii dle rovnice

$$E_e + E_p = hf - 2m_e c^2. \quad (3.3)$$

K interakci může dojít, pouze za předpokladu, že má foton energii větší než  $2m_e c^2$ , tedy 1,022 MeV. Vzniklý pozitron ihned anihiluje s elektronem za vzniku dvou fotonů  $\gamma$  záření o energii 511 keV (**anihilační záření**), které se šíří opačnými směry. Elektron vytvořený tímto jevem ztrácí svou kinetickou energii ionizací okolního prostředí. Pravděpodobnost tohoto jevu je úměrná  $\sim \frac{Z^2}{E_f}$ . [24, 25]



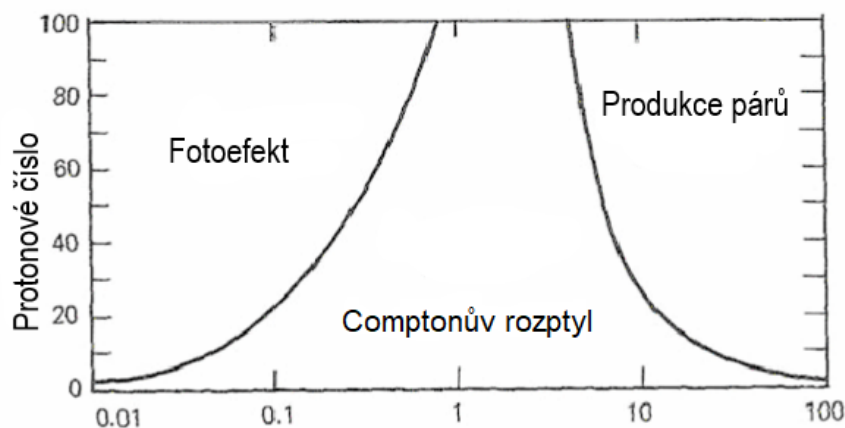
Obrázek 3.4: Tvorba páru elektron-pozitron. Převzato a přepracováno z [22].

### 3.2.3 Fotony $\gamma$ záření

$\gamma$  záření je vysokoenergetické elektromagnetické záření s vlnovou délkou menší než 0,1 nm. Do tohoto intervalu vlnových délek patří i tvrdé RTG záření. Ve své fyzikální podstatě se RTG a  $\gamma$  záření neliší, rozdíl mezi zářeními je v místě jeho vzniku. RTG záření vzniká při interakcích elektronů v rámci elektronového obalu atomu nebo při nerovnoměrném pohybu nabitých částic.  $\gamma$  záření vzniká při jaderných reakcích a radioaktivních rozpadech jader. Často doprovází  $\alpha$  a  $\beta$  rozpad – jádro se po vyzáření  $\alpha$  nebo  $\beta$  záření může nacházet v excitovaném stavu a při přechodu do základního stavu dojde k vyzáření  $\gamma$  záření. Příkladem je  $\beta$  rozpad  $^{60}\text{Co}$  na  $^{60}\text{Ni}$ , kdy k vyzáření  $\gamma$  záření dojde při přechodu jádra  $^{60}\text{Ni}$  z excitovaného do základního stavu. [23, 24]

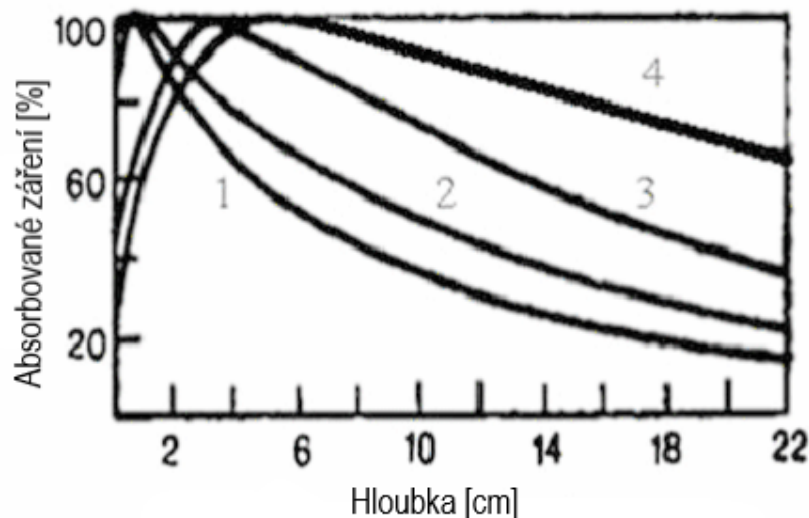


Záření  $\gamma$  proniká materiálem mnohem lépe než záření  $\alpha$  a  $\beta$ , protože je tvořeno nenabitými částicemi, z tohoto důvodu je také méně ionizující. Trajektorie fotonů také kvůli neexistenci náboje nemůže být ovlivněna působením elektrického a magnetického pole, proto se látkou snadno šíří.  $\gamma$  záření může při průchodu hmotou interagovat s elektrony v elektronovém obalu i s atomovými jádry, nejčastějšími typy interakcí jsou fotoefekt, Comptonův rozptyl a produkce páru elektron-pozitron. Typ interakce  $\gamma$  záření závisí energii na fotonů a protonovém čísle látky. Ionizace probíhá sekundárními elektrony. [23, 26]



**Obrázek 3.5:** Tři hlavní typy interakcí fotonů v závislosti na energii fotonů a protonovém čísle materiálu, kterým fotony prochází. Převzato z [25]

Energie  $\gamma$  záření při průchodu látkou exponenciálně klesá, viz Obr. 3.6. Energie předaná materiálu  $\gamma$  zářením však nejdříve roste z počáteční hodnoty na maximum a poté exponenciálně klesá. Maximální hodnota deponované energie je v hloubce několika centimetrů. Například  $\gamma$  záření  $^{60}\text{Co}$  ztratí 60% své energie v prvních 5-6 cm látky. Maximum se nachází v této pozici z důvodu akumulace sekundárních elektronů, které vznikly interakcí  $\gamma$  záření. Tyto elektrony se akumulují až do určité rovnováhy mezi nově vznikajícími elektrony a jejich absorpcí. [25]



**Obrázek 3.6:** Množství absorbovaného záření v závislosti na hloubce pronikání  $\gamma$  a RTG záření vodou. 1 - RTG záření 200 keV. 2 -  $\gamma$  záření  $^{60}\text{Co}$  1,25 MeV. 3 - Brzdné záření elektronů, energie 15 MeV. 4 - Brzdné záření elektronů, energie 35 MeV. Převzato z [25]

### 3.2.4 Fotony RTG záření

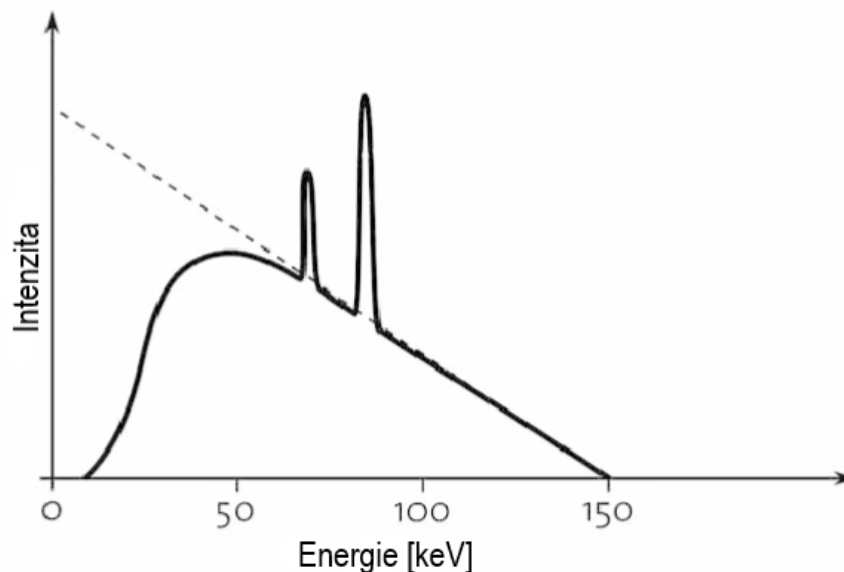
Rentgenové záření je elektromagnetické záření o vlnové délce 1 nm – 1 pm, které vzniká v elektronovém obalu atomu nebo při změně dráhy nabitě částice. Jelikož je vlnové délka srovnatelná s velikostí atomů, používá se RTG záření v krystalografii při nedestruktivní analýze materiálu. Největší využití má v lékařství. Průběh interakce RTG záření záleží na jeho energii a na protonovém čísle materiálu. Interakce probíhá nejčastěji fotoefektem a Comptonovým rozptylem. [23, 25]

RTG záření můžeme rozdělit na

- **Brzdné záření - bremsstrahlung** - emitováno při změně vektoru rychlosti (směr i velikost) pohybující se nabitě částice v elektrostatickém poli atomového jádra v důsledku Coulombovy interakce.

Nabitá částice interakcí s jádrem změní směr pohybu, ale vyzářený foton pokračuje v původním směru. Kinetická energie nabitě částice se tedy v důsledku interakcí přemění na elektromagnetické záření se spojitým spektrem. Hodnoty energií vyzářených fotonů se pohybují od nuly až po určitou maximální hodnotu, která je určena rychlostí (kinetickou energií) zpomalující nabitě částice. Čím vyšší je počáteční hodnota kinetické energie nabitě částice, tím tvrdší RTG záření vzniká.

Energie brzdného záření je závislá jak na energii nabitě částice, tak i na protonovém čísle materiálu, kterým nabitě částice prochází. Když je energie brzdného záření dostatečná k ionizaci K hladiny, objeví se charakteristický pík, viz Obr. 3.7. [23, 25]



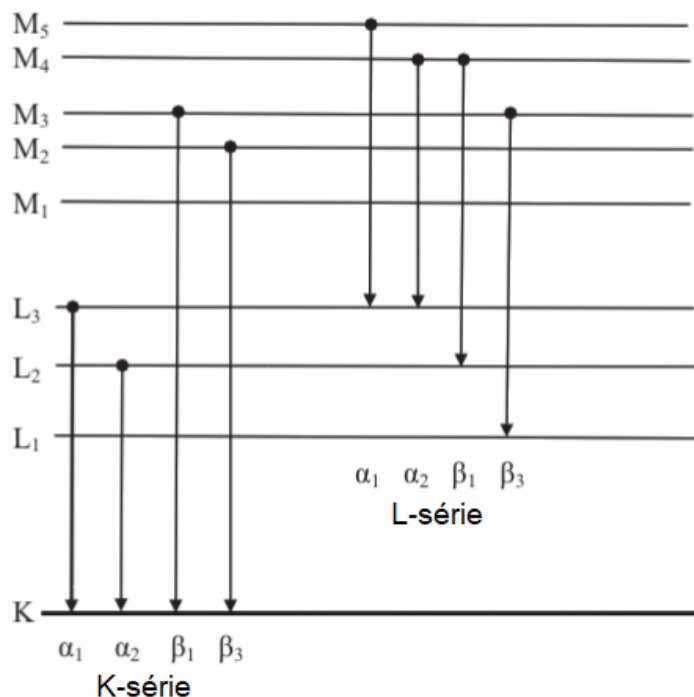
**Obrázek 3.7:** Spektrum RTG záření z rentgenky s wolframovou anodou - brzdné záření a dva píky charakteristického záření ( $K_{\alpha 1}$  53,9 keV a  $K_{\beta 1}$  67,2 keV). Přerušovanou čarou je znázorněno brzdné záření, které je možné pozorovat ve vakuu. Převzato z [25]

- **Charakteristické záření** - vzniká při přechodech elektronů v elektronovém obalu atomu.

Vyražený elektron z vnitřní slupky nahradí jiný z vyšší slupky, přičemž je vyzařen foton o určité vlnové délce. Tato vlnová délka je charakteristická pro konkrétní prvek. Spektrum charakteristického záření je tedy diskrétní a je označováno také jako **čárové**, viz Obr. 3.7. Energie vyzářeného fotonu odpovídá rozdílu energií jednotlivých slupek a řádově se pohybuje až v desítkách keV. Čím vyšší je protonové číslo materiálu, tím vyšší je energie charakteristického záření. Tímto procesem je vyzářeno několik fotonů s různými energiemi, jelikož na místo vyraženého elektronu může přeskočit elektron i z jiné než jen z nejbližší slupky. Zároveň uvolněné místo po elektronu, který přeskočil na pozici vyraženého elektronu, zaplní další z vyšší vrstvy. Přeskoky probíhají až do stabilizace elektronového obalu.

Na Obr. 3.8 je znázorněna struktura elektronových slupek a možné přeskoky. Přeskokem elektronu ze slupky L na slupku K vznikne ve spektru čára označovaná jako  $K_{\alpha}$ , pokud elektron přeskočí ze slupky M na slupku K, vznikne ve spektru čára označovaná jako  $K_{\beta}$ . Čáry označované jako  $L_{\alpha}$  a  $L_{\beta}$  vznikají při přeskoku elektronu z M slupky na slupky L. Záření s nejkratší vlnovou délkou je vyzařováno při K přechodech. [23, 25, 26]





**Obrázek 3.8:** Struktura elektronových slupek a možné přeskoky, při kterých je emitováno RTG záření. Převzato z [25]

- **Cyklotronové a synchrotronové záření** - druh brzdného záření, který vzniká při pohybu nabitých částic v magnetickém poli.

Magnetické pole zakřivuje trajektorii pohybu nabité částice, částice se tedy pohybuje po spirále či kružnici a v důsledku nerovnoměrného pohybu vyzařuje brzdné záření. Tento typ záření je označován i jako magneto-bremsstrahlung. Urychlované nabité částice ztrácí část své energie vyzařováním synchrotronového záření. Čím jsou částice lehčí, tím je ztráta energie vyšší a emitované záření energičtější (jeho vlnová délka kratší). Spektrum synchrotronového záření je spojité a pokrývá velmi širokou oblast elektromagnetického záření. **Cyklotronové záření** je vyzařováno nerelativistickými (pomalejšími) částicemi, **synchrotronové záření** je emitováno relativistickými částicemi (vysokoenergetické částice). [23, 25]

### 3.3 Interakce přímo ionizujícího záření

Nabité částice interagují s látkou pomocí Coulombovy interakce. Průběh interakce závisí na energii částice a její hmotnosti.

- **nepružná Coulombova interakce s elektrony** - vede k excitaci a ionizaci atomů. Sekundární elektrony uvolněné ionizací jsou občas označovány jako  $\delta$ -elektrony a dále ionizují okolní prostředí, jejich energie je obecně velmi nízká (v řádu desítek eV), nemají proto velký dosah.
- **pružná Coulombova interakce s jádry** - způsobuje změnu směru pohybu nabité částice. Pružný rozptyl nastává především při nižších energiích (pod

hodnotami ionizačních energií) - například Rutherfordův rozptyl  $\alpha$  částic na jádrech zlata

- **nepružná Coulombova interakce s jádrem** - nabitá částice vstupuje přímo do atomového jádra, ze kterého může být následně uvolněno více částic. Nepružný rozptyl nabitých částic nastává především při vysokých energiích.

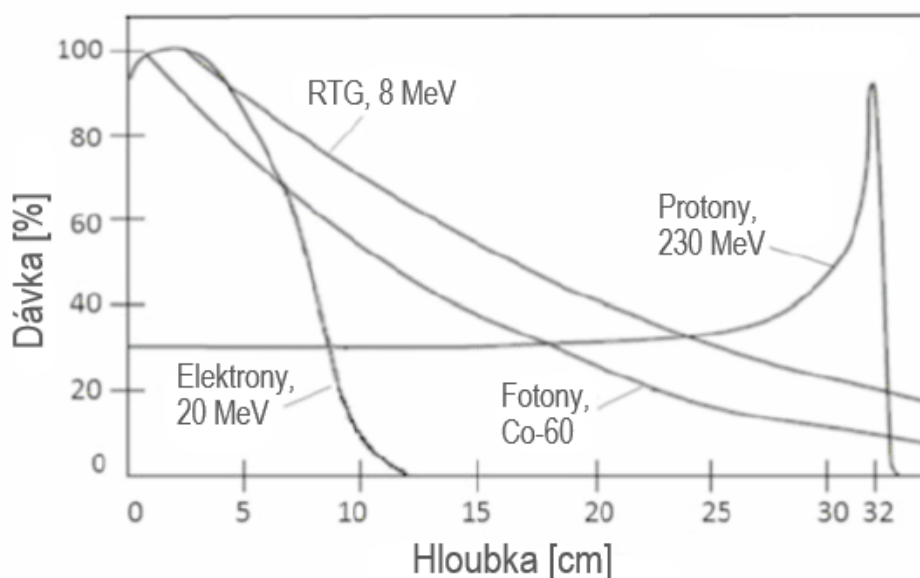
### 3.3.1 Interakce těžkých nabitých částic

Těžké nabitě částice mohou interagovat jak s elektrony v atomovém obalu (excitace a ionizace), tak i se samotným atomovým jádrem. K jaderným reakcím dochází, pokud je kinetická energie těžké nabitě částice vyšší než Coulombovská bariéra atomového jádra.

Těžké nabitě částice mají kladný náboj, proto při průchodu prostředím emitují brzdné záření. Energetické ztráty v důsledku brzdného záření jsou nepřímo úměrné druhé mocnině hmotnosti letící nabitě částice, proto jsou pro těžké nabitě částice zanedbatelné. Zároveň mají těžké nabitě částice v látce prakticky přímočarou trajektorii, což je zapříčiněno jejich velkou hmotností. Dále se těžké nabitě částice vyznačují tzv. **Braggovou křivkou**, což je závislost energie, kterou částice ztratí při průchodu prostředím, na uražené dráze v dané látce. Maximem této křivky je **Braggův pík**, který označuje místo, kde nabitá částice deponuje většinu své energie. Při zpomalování částice v látce rostou její ionizační schopnosti - pomalejší pohyb částice totiž vede k delšímu času působení Coulombovy interakce, předaná energie je tedy vyšší. Kladně nabitá částice je poté po dostatečném zpomalení neutralizována zachytem elektronů. [23, 25, 27]

- **protony**  
Dominantním typem interakce protonu je Comptonova interakce s elektrony. Jelikož je hmotnost protonu o mnoho větší než hmotnost elektronu, trajektorie protonu v látce je téměř přímočará. Průměrná energie ztracená při jedné interakci tohoto typu je okolo 100 eV [28], většinu své energie ztratí proton na konci své dráhy (Braggův pík - Obr. 3.9), na čemž je postavená protonová terapie pro léčbu rakoviny. Zdravá tkáň před nádorem je tedy vystavena menšímu ozáření. Protony pro protonovou terapii jsou připraveny odebráním elektronu z atomu vodíku v elektrickém poli a jejich energie se pohybuje v intervalu 70-230 MeV. Poté jsou urychleny na požadovanou energii v cyklotronech nebo synchrotronech. [25, 27]
- **$\alpha$  záření** - jádra helia - 2 protony a 2 neutrony  
Zdrojem  $\alpha$  částic jsou těžké radionuklidy, jako například  $^{241}\text{Am}$  a  $^{226}\text{Ra}$ , podléhající alfa rozpadu. Většina  $\alpha$  částic má energii v rozmezí 3 - 9 MeV, hodnota energie emitovaných  $\alpha$  částic je charakteristická pro daný prvek a zároveň závisí i na jeho poločasu rozpadu - čím rychleji se radionuklid rozpadá, tím větší energii  $\alpha$  částice mají. Energetické spektrum je tedy diskrétní.  $\alpha$  částice nese elektrický náboj  $+2e$ , v elektrickém a magnetickém poli tedy mění svou trajektorii. Elektrický náboj zároveň zapříčiňuje silnou ionizační schopnost  $\alpha$  částic při průchodu prostředím, což ale vede k rychlé ztrátě energie. K zániku  $\alpha$  částice dojde, pokud při interakci s látkou částice zpomalí natolik, že zachytí okolní elektrony a přemění se na neutrální atom helia. Dosah  $\alpha$  záření je proto velmi malý - ve vzduchu pouze několik cm, ve vodě či tkáni jen několik

mm. Záření  $\alpha$  se dá odstínit papírem. Vnější ozáření organismů je považováno za neškodné, vnitřní ozáření (při inhalaci či požití) však může být kvůli silné ionizační schopnosti záření velmi nebezpečné. [23, 24, 26]



**Obrázek 3.9:** Rozložení dávky různých typů záření v tkáni. Převzato z [25]

### 3.3.2 Interakce lehkých nabitých částic

Lehké nabité částice mají menší hmotnost, proto se v látce pohybují mnohem rychleji než těžké nabité částice. To znamená, že při stejné energii mají větší pronikavost (v plynech až několik metrů), ionizační schopnosti jsou ale menší. Srovnání dosahu různých typů záření můžeme vidět na Obr. 3.9.

Při průchodu látkou jsou částice snadno rozptylovány, jejich trajektorie proto může být velmi klikatá a dochází ke ztrátě značného množství energie. Tato energie se spotřebovává především k excitaci a ionizaci atomů. Lehké nabité částice vyzařují při svém pohybu i značné množství energie ve formě brzdného záření. Při průchodu látkou totiž dochází k interakci nabitých částic s elektrony atomů a jejich jádry. V důsledku těchto interakcí dochází ke značné změně rychlosti pohybu a směru nabitých částic, což vede k vyzáření fotonů brzdného záření v původním směru pohybu nabité částice. Ztráta energie ve formě brzdného záření je tím větší, čím jsou lehké nabité částice rychlejší a čím vyšší je protonové číslo látky, ve které se nabité částice pohybují.

Nejvýznamnějším představitelem lehkých nabitých částic je záření  $\beta$ , které vzniká při radioaktivním rozpadu ( $\beta$  rozpad). Záření  $\beta$  se dělí na  $\beta^-$  (elektrony) a  $\beta^+$  (pozitrony), pozitrony interagují stejně jako elektrony, na konci své trajektorie však anihilují s elektronem za vzniku dvou  $\gamma$  fotonů (**anihilační záření**). Každý zdroj pozitronů je tedy i zdrojem  $\gamma$  záření. [23, 25]

## Příklady $\beta$ rozpadu

- **rozpad  $\beta^-$**  - neutron se v jádře přemění na elektron, elektronové antineutrino a proton, který zůstane v jádře



Příkladem  $\beta^-$  přeměny je rozpad  ${}^{60}_{27}\text{C}$  na  ${}^{60}_{28}\text{Ni}$ .



- **rozpad  $\beta^+$**  - proton se v jádře přemění na pozitron, elektronové neutrino a neutron, který zůstane v jádře



Příkladem  $\beta^+$  přeměny je rozpad  ${}^{30}_{15}\text{P}$  na  ${}^{30}_{14}\text{Si}$ .



Záření  $\beta$  má spojité spektrum - hodnota energie částic se může pohybovat od nuly po určitou maximální hodnotu, která je charakteristická pro daný radionuklid. Hodnoty energií se pohybují od desítek keV až po jednotky MeV.

Dosah  $\beta$  záření v látce závisí na jejím protonovém čísle, čím vyšší protonové číslo, tím rychleji je záření zastaveno. Rychlé zpomalení záření však vede k emisi elektromagnetického záření o velkých energiích - proto jsou materiály s vysokým protonovým číslem nevhodné pro stínění  $\beta$  záření, naopak materiály s nízkým protonovým číslem (plexisklo, voda) jsou pro stínění  $\beta$  záření optimální. [22, 23, 24]

Při průchodu nabitě částice látkou, ve které je rychlost světla **menší** než je rychlost nabitě částice, vzniká **Čerenkovo záření**. Čerenkovo záření je viditelné elektromagnetické záření emitované ve formě rázové vlny kuželového tvaru za pohybující se nabitou částicí. Vznik Čerenkova záření je důsledkem polarizace a následné depolarizace molekul dané látky, kterou nabitá částice prochází. Při depolarizaci je energie vyzářena ve formě elektromagnetického záření o vlnové délce odpovídající jasně modré barvě. Abychom pozorovali Čerenkovo záření při průchodu elektronu vodou, musí být energie elektronu větší než 200 keV. Čerenkovo záření můžeme pozorovat například v bazénu jaderných reaktorů. [25, 26]

# Kapitola 4

## Příprava nanočástic pod vlivem záření

Jedna z hlavních metod přípravy nanočástic bottom-up způsobem je jejich syntéza v koloidních roztocích. Koloidní roztoky zpravidla obsahují prekursor (výchozí látku), redukční činidla, stabilizátory a rozpouštědlo. Metody založené na koloidní syntéze nanočástic jsou velmi rozšířené, především pro přípravu kovových nanočástic - mezi nejpoužívanější patří například termolýza, chemická redukce, sonochemické metody (ultrazvuk) a ozařování. Většina přístupů je založena na redukci kovových iontů obsažených v prekursoru za přítomnosti stabilizátoru. Výhodou těchto metod je relativně jednoduchá a levná příprava různých velikostí a struktur nanočástic. [29]

Příprava nanočástic pod vlivem záření má několik předností oproti jiným metodám, a to

- reprodukovatelnost
- stabilita a chemická čistota připravených nanočástic
- mírné podmínky (pokojová teplota, atmosférický tlak...)
- redukci kovových nanočástic lze provést bez přítomnosti nadměrného množství chemických redukčních činidel
- doba expozice a dávka záření ovlivňuje velikost výsledných částic

Velikost a strukturu výsledných nanočástic ovlivňuje více faktorů, jako pH, typ rozpouštědla a počáteční poměr prekursoru ke stabilizátoru. Kombinace všech faktorů poté ovlivňuje průběh nukleace a růstu nanočástic. [22, 25]

### 4.1 Radiolýza vody

Pro přípravu nanočástic ve vodných roztocích je důležitý mechanismus radiolýzy vody. Radiolýza je chemický rozklad molekul vyvolaný zářením. Molekuly vody generují po absorbování energie záření reaktivní složky, které redukují ionty kovů. Ionty kovů a neutrální atomy se shlukují a tvoří nanočástice.

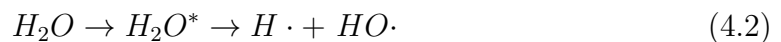
Proces radiolýzy můžeme rozdělit na tři po sobě jdoucí fáze

- fyzikální
- fyzikálně-chemická
- chemická

#### 4.1.1 Fyzikální fáze

Fyzikální fáze zahrnuje procesy ionizace a excitace molekul vody vyvolané zářením, tyto procesy pokračují, dokud se ionizující částice pohybuje látkou. Způsob pohybu a interakce ionizující částice závisí na typu záření a jeho energii (viz Kap. 3). Elektrony vytvořené při ionizaci ( $\delta$ -elektrony) mohou dále ionizovat a excitovat látku. Minimální ionizační energie vody je 12,6 eV a minimální excitační energie je 7,4 eV [25]. Procesy fyzikální fáze probíhají velice rychle ( $\sim 10^{-15}$  s) a na jejich konci obsahuje látka volné elektrony, excitované molekuly a ionty. Tyto produkty jsou soustředěny kolem trajektorie primární ionizující částice.

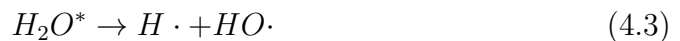
První rovnice zobrazuje ionizaci molekuly vody, druhá rovnice popisuje excitaci a následnou disociaci (excitované molekuly nejsou stabilní).



#### 4.1.2 Fyzikálně-chemická fáze

Volné elektrony se pohybují od místa vzniku a postupnými interakcemi ztrácejí svou kinetickou energii. Nakonec rekombinují nebo jsou zachyceny molekulami vody, čímž je vytvořen **hydratovaný elektron**  $e_{aq}$ . Hydratované elektrony jsou velmi silnými redukčními činidly. Důležitou roli hrají **volné radikály**, což jsou atomy nebo molekuly s nespárovaným elektronem ve vnějších orbitalech. Radikály se označují tečkou ( $HO \cdot$ ) a jsou velmi reaktivní. [25, 30] Fyzikálně-chemická fáze probíhá v časovém intervalu  $10^{-15}$  -  $10^{-12}$  s a probíhají v ní například tyto reakce

- excitovaná molekula disociuje na radikály



- vzniká oxoniový kationt  $H_3O^+$



- vznik hydratovaných elektronů (mohou způsobovat disociaci molekul vody ve svém okolí)



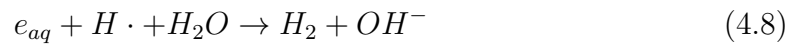
- elektrony také mohou být zachyceny neutrální molekulou nebo rekombinovat s kladným iontem
- iont molekuly vody může rekombinovat s elektronem za vzniku excitované molekuly, která následně disociuje



- dále dochází k rekombinaci iontů a radikálů

### 4.1.3 Chemická fáze

V této fázi interagují produkty vzniklé v důsledku záření mezi sebou a s molekulami, které zářením ovlivněny nebyly. Tyto interakce vedou například ke vzniku vodíku, peroxidu vodíku a hydroxylových iontů. Probíhá difuze produktů dále do zbytku látky (homogenní distribuce). [22, 25] Chemická fáze probíhá v časovém intervalu  $10^{-12}$  -  $10^{-6}$  s a probíhají v ní například tyto reakce

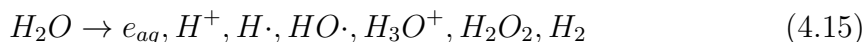


## 4.2 Mechanismy vzniku nanočástic ve vodných ozářených roztocích

Pro přípravu kovových nanočástic a jejich oxidů ve vodných roztocích jsou používány soli kovů. Po ozáření roztoku dochází k redukci kovových kationtů redukčními činidly vzniklými při radiolýze molekul vody. Dále dochází k precipitaci a dalšímu formování kovových nanočástic (formování pevné fáze z roztoku). Oba tyto procesy závisí na vlastnostech záření, jeho energii, dávce a délce expozice. [22]

### 4.2.1 Redukce kovových iontů

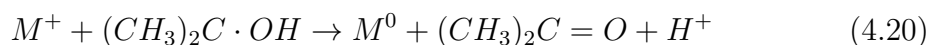
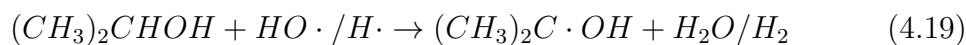
Molekuly vody v roztoku absorbují energii ionizujícího záření, čímž dojde ke vzniku několika nestabilních a velmi reaktivních produktů (viz Kap. 4.1).



Hydratované elektrony  $e_{aq}$  a radikály  $H\cdot$  jsou velmi silnými redukčními činidly a jsou schopny redukovat kovové ionty ( $M^+$ ) až do základního stavu. V další fázi postupně dochází k formování větších celků a stabilizaci nanočástic (4.18).



Jelikož mohou oxidační radikály jako  $HO\cdot$  reagovat s redukčními činidly a také oxidovat ionty a atomy do vyšších oxidačních stavů, je nutné je vychytávat vhodnými látkami, jako jsou například primární a sekundární alkoholy. Jejich reakcemi s oxidačními radikály vznikají sekundární radikály, které jsou také silnými redukčními činidly a mohou redukovat ionty kovů. Kovové ionty s vyššími oxidačními čísly jsou redukovány postupně ve více krocích. [22, 30]



### 4.2.2 Formování kovových nanočástic

Kovové ionty i redukční činidla vznikající při radiolýze vody jsou náhodně rozprostřeny v roztoku. K formování pevné fáze tedy dochází homogenně v celém systému. Redukované atomy kovů se stávají centry nukleace a následné koalescence. Dochází k dimeraci redukovaných kovových atomů, jelikož vazebná energie mezi dvěma kovovými atomy je silnější než mezi atomem kovu a rozpouštědlem či stabilizační látkou.



Tyto molekuly poté srůstají do větších shluků



Probíhá také formování vazeb mezi neutrálními atomy a kladnými ionty



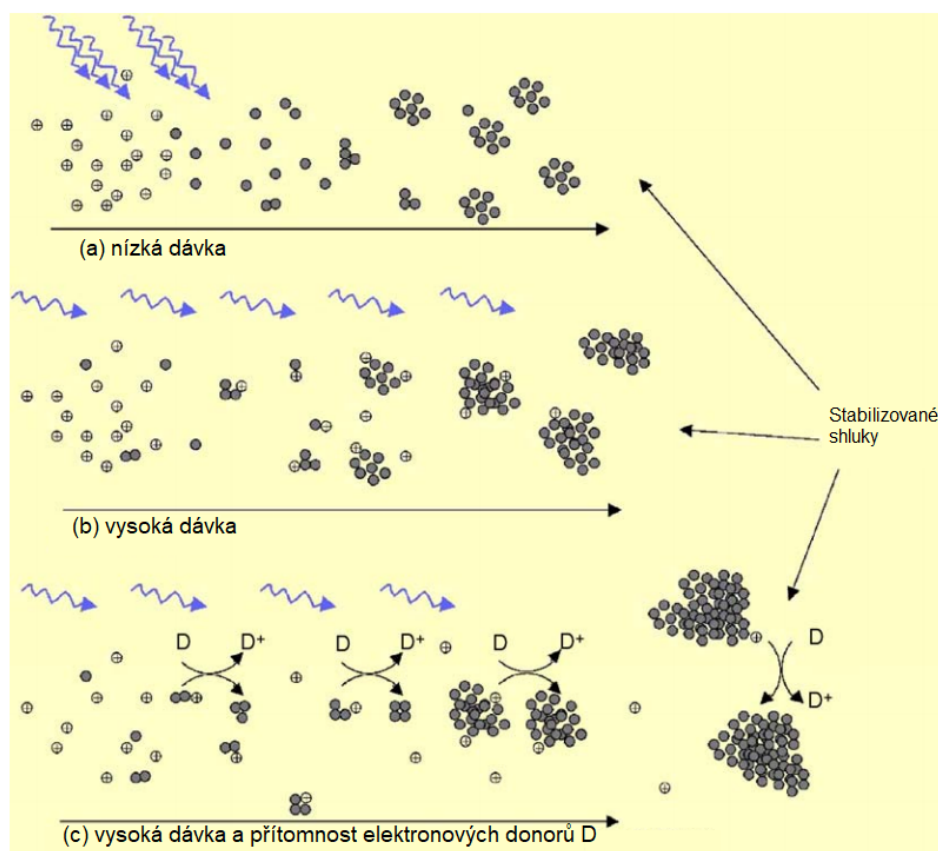




kde  $m, n, p$  reprezentují nukleační centra (shluky) a  $x, y, z$  počet iontů.

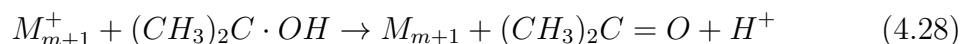
Při **pulzní radiolýze** (vyšší dávky záření) probíhá produkce redukčních činidel a jejich následné reakce (4.15) velmi rychle a dochází k redukci volných kovových iontů a jejich následné shlukování.

Při **kontinuálním ozařování** (nízké dávky záření) probíhá shlukování iontů (reakce 4.23 - 4.26) rychleji než produkce redukčních činidel. Z tohoto důvodu dochází k redukci iontů  $M^+$  především na již formovaných shlucích  $M_{m+1}^+$ .



**Obrázek 4.1:** Nukleace a růst shluků při nízkých (a) a vysokých (b) dávkách záření bez přítomnosti chemických redukčních činidel (elektronové donory D) a (c) s přítomností elektronových donorů D. Převzato z [30]

Koncentrace volných kovových iontů v roztoku a dávka záření přímo ovlivňují, zda dojde k redukci volných iontů nebo budou-li redukovány ionty umístěné na již zformovaných shlucích.



Toto má za následek formování větších shluků než při pulzním ozařování, jelikož nově formované atomy přispívají k růstu již zformovaných shluků. Redukční potenciál jiných reaktantů (elektronové donory D) než hydratovaných elektronů většinou není

dostatečný k redukci izolovaných kovových iontů na atomy  $M^0$ , je však dostatečný k redukci iontů, které již byly absorbovány nukleárním jádrem  $Z$  tohoto důvodu dochází k formování stále větších shluků. Přítomnost stabilizátorů sice zabraňuje tvoření shluků nad určitou velikost, nezabraňuje však přenosu iontů a elektronů pomocí radikálů a elektronových donorů (Obr.4.1b,c), což způsobuje vznik shluků o větších rozměrech. [29, 30]

### 4.2.3 Stabilizace

Jedna z hlavních vlastností nanomateriálů je jejich velký měrný povrch, což zapříčiňuje jejich zvýšenou reaktivitu a značnou povrchovou energii. Koloidní nanočástice jsou k sobě přitahovány van der Waalsovou silou a pokud není tato síla nijak kompenzována, dojde k agregaci částic. Pro vytvoření rovnováhy v systému jsou přitažlivé síly kompenzovány odpudivými silami pomocí elektrostatické a/nebo sférické stabilizace, viz Kap. 1.3.1.

Pro stabilizaci koloidních kovových částic jsou nejčastěji používány polymery s funkčními skupinami  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ , jelikož mají velkou afinitu pro kovové atomy. Funkční skupiny obsahující volné elektronové páry se vážou na povrch kovové nanočástice a polymerní řetězce zabraňují koalescenci s dalšími částicemi sférickou stabilizací. Často používaným polymerem je například PVA - polyvinylalkohol, který vychytává volné oxidační radikály a může redukovat kovové ionty. Silným inhibi-  
torem koalescence je také polyakrylát (PA), v jehož přítomnosti je možné syntetizovat velice malé nanočástice. [29]

### 4.2.4 Další faktory ovlivňující syntézu nanočástic

- **typ rozpouštědla** - ovlivňuje rychlost redukce kovových iontů, tudíž přímo ovlivňuje výslednou velikost částic. Nejčastěji používaným rozpouštědlem je demineralizovaná voda, do které se poté přidávají další látky, jako například aceton a alkoholy. Tyto látky vychytávají volné oxidační radikály a/nebo fungují jako redukční činidla. Jako redukční činidla jsou slabší než hydratované elektrony, což vede ke změně rychlosti redukce kovových iontů a tedy větší distribuci velikostí vznikajících částic.
- **pH** - změnou hodnoty pH lze zabránit reoxidaci a korozi kovových nanočástic a nežádoucímu shlukování. Například stříbrné nanočástice nanesené na  $SiO_2$  jsou stabilní při hodnotách pH v intervalu 2-9 a v zásaditém prostředí aglomerují [31].
- **dávka záření** - obecně platí, že při nižších dávkách záření vznikají větší nanočástice. Důvodem je vysoká koncentrace neredukovaných iontů vzhledem k nukleárním jádrům, což vede k formování větších iontů ještě před jejich redukcí (reakce 4.23-4.26). Při vyšších dávkách záření reaguje většina iontů při nukleární fázi, tudíž je koncentrace nukleárních center vyšší než koncentrace neredukovaných kovových iontů - výsledné částice jsou menší.
- **koncentrace prekurzoru** - zvýšením počáteční koncentrace kovových iontů se výsledná velikost nanočástic zvětší. Při zvýšení koncentrace prekurzoru se rychlost shlukování iontů zvýší, dochází tedy k formování větších částic. Dále se zvýší pravděpodobnost kolize menších částic, což vede k jejich agregaci.

Vyšší koncentrace kovových iontů také snižuje účinnost polymerů, které brání shlukování. [29]

### 4.3 Příprava stříbrných nanočástic pomocí záření

Příprava stříbrných nanočástic redukcí stříbrných iontů pomocí záření je popsána v mnoha pracích. Většina z nich přistupuje k syntéze výše popsaným mechanismem, parametry jsou však rozdílné - liší se například typ použitého záření, stabilizátory, prekurzor. Stříbrné kationty typicky pocházejí ze sloučenin  $\text{AgNO}_3$  nebo  $\text{AgClO}_4$ . Zároveň je možné syntetizovat různé materiály - samotné stříbrné nanočástice, bi-metalické či core-shell nanočástice. Pro své antibakteriální vlastnosti jsou Ag nanočástice dále zakomponovávány do vláken. Stříbrnými nanočásticemi lze také vyplnit anorganické pozerní materiály jako je například  $\text{SiO}_2$ . [32]

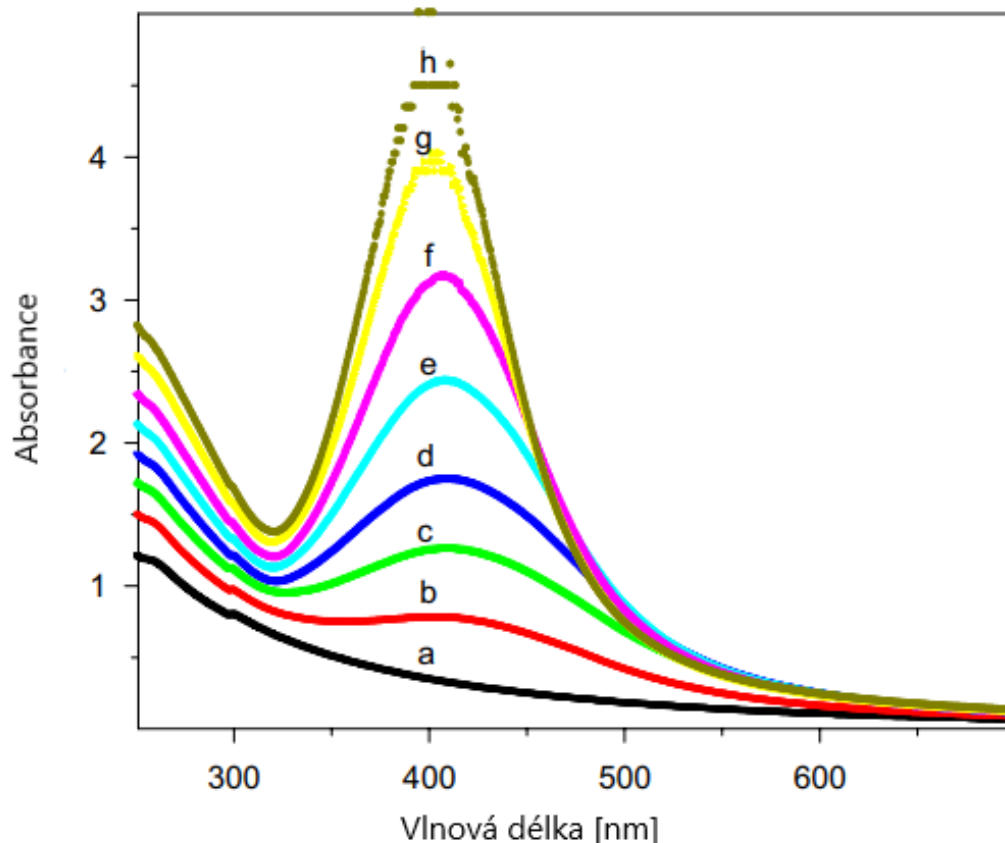
#### 4.3.1 Syntéza stříbrných nanočástic na křemíkový nosič s použitím $\gamma$ záření

Pro syntézu stříbrných částic využívaných pro katalýzu může být použití stabilizátorů nevýhodné, proto jsou stříbrné nanočástice často nanášeny na pevný nosič ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), stabilizátory poté není nutné použít. Takové metody většinou zahrnují přidání koloidních stříbrných částic do silikagelu a následné ozáření a vysušení.

**Článek [31]** popisuje přípravu stříbrných nanočástic na  $\text{SiO}_2$  za použití  $\gamma$  záření ( $^{60}\text{Co}$ ). Pyrogenní oxid křemičitý byl rozpuštěn ve vodě, následně byl přidán dusičnan stříbrný a izopropylalkohol (pro vychytávání radikálů). Pro získání homogenní distribuce částic byl roztok sonikován, následně ozářen. pH bylo upraveno pomocí  $\text{NaOH}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bylo zdokumentováno několik různých koncentrací roztoků, různé dávky záření a různé hodnoty pH. Průběh redukce stříbrných kationtů je popsán reakcemi v Kap. 4.2.

#### Dosažené výsledky:

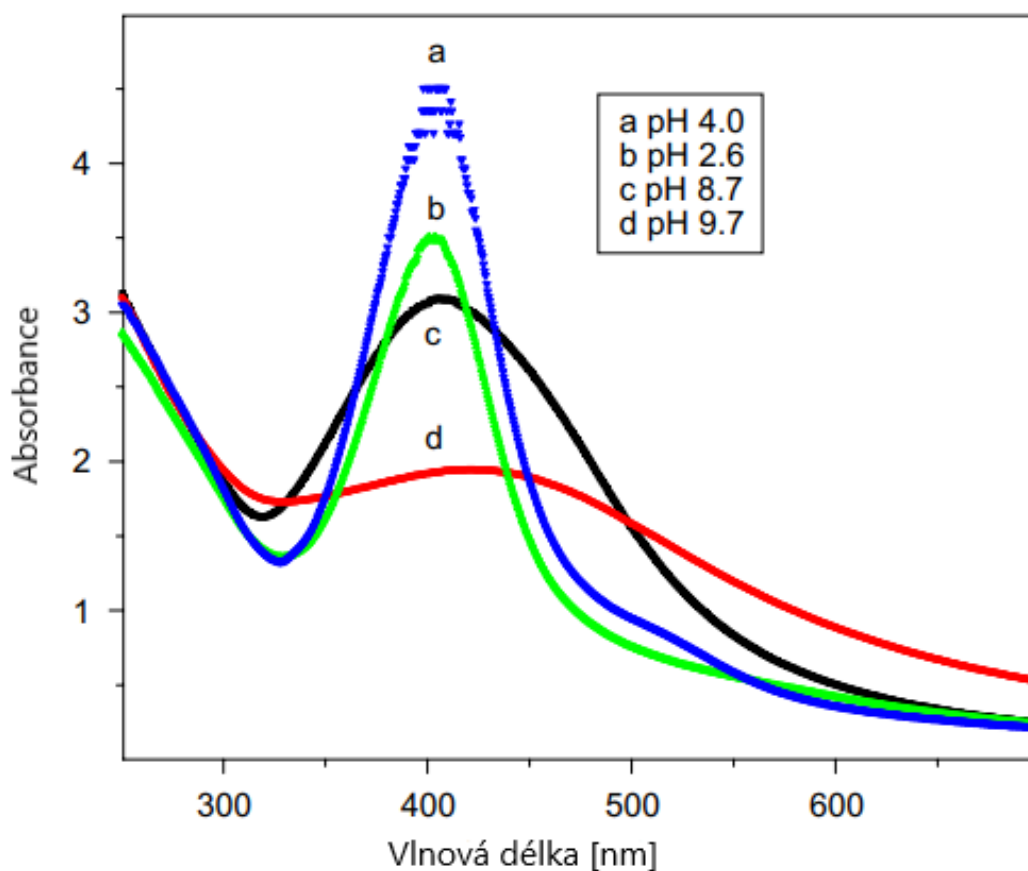
Při 0,5% vodné suspenzi  $\text{SiO}_2$  obsahující 0,2 mol/dm<sup>3</sup> izopropanolu a  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>  $\text{AgNO}_3$  a hodnotě pH 7,4 vznikla po ozáření žlutá suspenze s absorpčním maximem 408 nm. Na Obr. 4.2 je absorpční spektrum této suspenze při různých dávkách záření. Lze vidět, že při vyšší dávce záření se zvýší intenzita absorpce v maximu. Stříbrné částice mají charakteristický absorpční pás s maximem ve viditelné části spektra (390-450 nm), což je typickým projevem povrchové plazmonové rezonance (SPR). Pozice maxima obecně závisí na velikosti částic, z Obr. 4.2 ale vidíme, že k žádnému výraznému posunu se zvyšující se dávkou záření nedochází, což by znamenalo, že velikost Ag částic je po ozáření konstantní.



**Obrázek 4.2:** Absorpční spektrum Ag na SiO<sub>2</sub>, pH 7,4, při různých dávkách záření: (a) 0 kGy, (b) 0,12 kGy, (c) 0,24 kGy, (d) 0,36 kGy, (e) 0,54 kGy, (f) 0,66 kGy, (g) 0,78 kGy. Převzato a upraveno z [31]

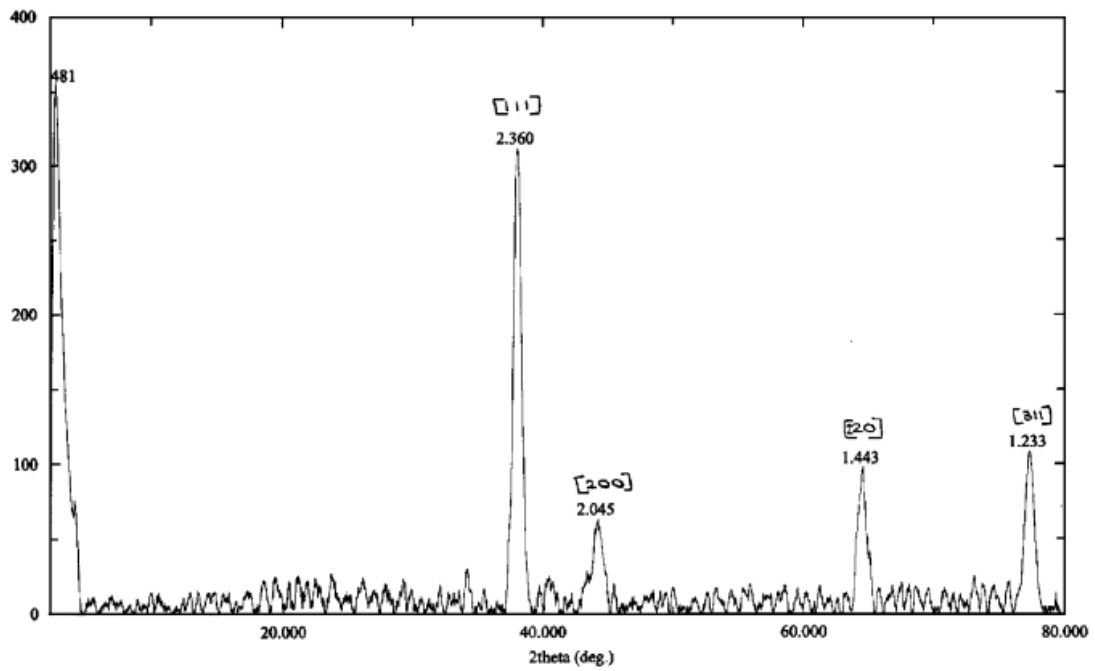
- **saturační dávka záření** = dávka nutná pro přeměnu všech kationtů Ag<sup>+</sup> v prekurzoru na Ag byla stanovena na 0,9 kGy při přeměně 5·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> Ag<sup>+</sup> na Ag. Tato hodnota byla stanovena měřením intenzity povrchové plasmónové rezonance (SPR) stříbrných nanočástic, která se zvyšovala se zvyšující se dávkou záření až do hodnoty 0,9 kGy, poté zůstala konstantní.
- **koncentrace prekurzoru** - bylo potvrzeno, že zvýšením koncentrace prekurzoru, dojde ke zvětšení výsledných stříbrných nanočástic. Experiment byl proveden v 1% vodné suspenzi SiO<sub>2</sub> obsahující 0,2 mol/dm<sup>3</sup> izopropanolu při různých koncentracích stříbrných kationtů. Zvýšením koncentrace stříbrných kationtů došlo k posunu absorpčního maxima stříbrných nanočástic. Při koncentraci Ag<sup>+</sup> 5,6·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> byla poloha absorpčního maxima 398 nm, při koncentraci 3,3·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> 410 nm. Tento posun je přisuzován zvětšením velikosti stříbrných nanočástic se zvyšující se koncentrací stříbrných kationtů.
- **vliv pH** - ukázalo se, že v zásaditém prostředí (nad 9 pH) nejsou stříbrné částice zformované na SiO<sub>2</sub> stabilní a dochází k aglomeraci. Toto tvrzení bylo prokázáno změnou šířky absorpčního pásu i polohou absorpčního maxima. Experiment byl proveden proveden v 0,5% vodné suspenzi SiO<sub>2</sub> obsahující 0,2 mol/dm<sup>3</sup> izopropanolu a 1·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> při různých hodnotách pH. Dávka záření byla 0,6 kGy. Závislost absorpčního spektra na hodnotě pH

je vykreslena na Obr. 4.3. Lze vidět, že v zásaditém prostředí dochází k posunu absorpčního maxima směrem k červené části viditelného spektra.



**Obrázek 4.3:** Absorpční spektra Ag na SiO<sub>2</sub> při hodnotách pH: (a) 4,0; (b) 2,6; (c) 8,7; (d) 9,7. Převzato a upraveno z [31]

- **XRD - rentgenová difrakce** - pro použití výsledného materiálu při katalýze je výhodné, aby obsahoval co největší podíl stříbra. Proto byl připraven vzorek s těmito parametry: 5% vodná suspenze SiO<sub>2</sub>, 5 mol/dm<sup>3</sup> izopropanol, 23 mol/dm<sup>3</sup> Ag<sup>+</sup>. Dávka záření byla nadhodnocena na 60 kGy, a to proto, aby byly redukovány všechny stříbrné kationty. Hodnota pH byla upravena na 7. Po ozáření byla hodnota pH 2,4, což nejspíše způsobily produkty radiolýzy. Výsledná suspenze nebyla žlutě zbarvená, což indikuje, že všechny stříbrné částice jsou naneseny na SiO<sub>2</sub> nosiči. Suspenze byla poté odstředěna, sediment byl propláchnut vodou (pro odstranění produktů radiolýzy). Po propláchnutí methanolem byl produkt vakuově vysušen při 50°C a rozemlet na prášek, který byl podroben RTG difrakci, viz Obr. 4.4. Difrakční píky odpovídající Braggovým reflexím 111, 200, 220 a 311 stříbrné *fcc* struktury. Velikost Ag částic byla stanovena z Debbye-Sherrerovy rovnice na 13 nm.



Obrázek 4.4: Difraktogram Ag nanočástic na SiO<sub>2</sub>. Převzato z [31]

- **velikost částic** - TEM snímky stříbrných nanočástic na SiO<sub>2</sub> připravené při stejných parametrech jako vzorek pro rentgenovou difrakční analýzu ukázaly, že velikost Ag částic leží v intervalu 10-20 nm.

**Část II**  
**Experimentální část**

# Kapitola 5

## Příprava Ag/SiO<sub>2</sub> nanočástic

Cílem práce bylo otestovat syntézu stříbrných nanočástic na amorfní nosič ve formě silikagelu při použití excitačního a ionizujícího záření. Silikagel byl zvolen jako nosič především z důvodu své stability a pórovitosti, zároveň bylo v pracích jiných autorů [22, 31] zmíněno, že je to vhodný nosič pro syntézu částic s využitím při katalýze, jelikož poté není nutná přítomnost chemických stabilizátorů v průběhu syntézy. Otázkou také bylo, zda dojde k formování stříbrných nanočástic i v případě, bude-li ozářen pouze suchý materiál. V neposlední řadě byly ozářeny i prekurzory rozptýlené v demineralizované vodě, ve které by mělo dle dostupné literatury dojít k formování stříbrných nanočástic za použití ionizujícího záření. Jedním z hlavních projevů úspěšného syntézy stříbrných nanočástic by měla být změna barvy materiálu z bílé na žlutou, případně na šedou [33, 34].

### 5.1 Použité chemikálie

- AgNO<sub>3</sub> (99,8 %, Penta s.r.o., Česká republika)
- Sikilagel 60 (0,2 – 0,5 mm, Merck, Německo)
- <sup>60</sup>Co, aktivita 331,9 kBq (EUROSTANDARD CZ, spol. s.r.o., Česká republika)
- <sup>90</sup>Sr, etalon typ EG 3X, aktivita 1014 kBq (EUROSTANDARD CZ, spol. s.r.o., Česká republika)
- UV LED (365 nm)
- VIS LED (525 nm)
- demineralizovaná voda

### 5.2 Příprava vzorků (UV/VIS LED)

Silikagel byl rozemlet pomocí planetárního mlýnu na jemný prášek. Další úkony již byly prováděny v místnosti se sníženou intenzitou světla. Kádinky byly obaleny alobalem. V kádince A bylo při laboratorní teplotě 30°C smícháno 245 ml demineralizované vody s 22,8 g silikagelu. Do kádinky B bylo naváženo 1,89 g AgNO<sub>3</sub> a přidáno 5 ml demineralizované vody. Za účelem rozpuštění AgNO<sub>3</sub> byl roztok 10 minut míchán. Poté byl přidán do roztoku v kádince A, zakryt alobalem a míchán přes noc.



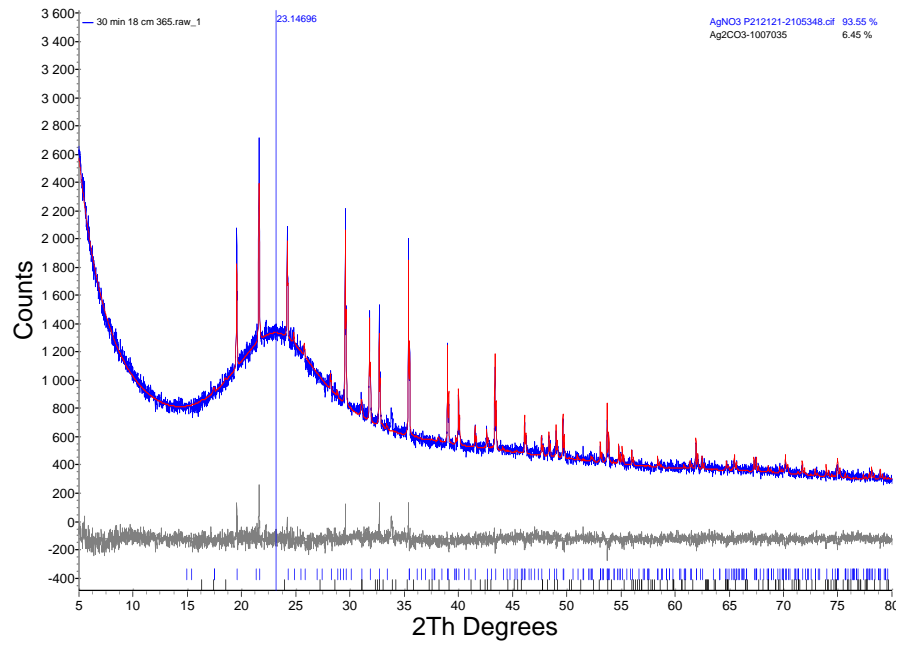
Následně byl roztok prudce zmrazen na teplotu  $-40^{\circ}\text{C}$  a lyofilizován. Aby na vzorek nedopadalo světlo, byla komora lyofilizátoru opatřena krytem. Vysušený prášek byl rozdělen do několika vzorkovnic po 1,5 g. Následně byl rovnoměrně rozprostřen na alobalovou fólii položenou na dně misek. Ve vzdálenosti 18 cm nad vzorek byla umístěna LED (UV - 365 nm resp. VIS - 525 nm). Vzorky byly ozařovány po dobu 30 a 60 minut.

### 5.3 Rentgenová difrakce (XRD) (UV/VIS LED)

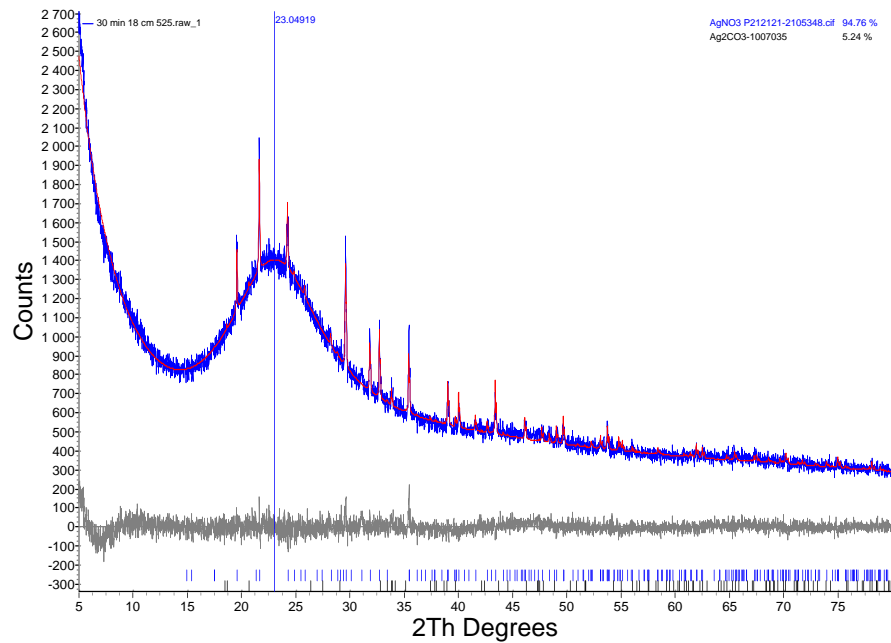
Rentgenová difrakční analýza byla měřena na přístroji Bruker D8 Advance (Bruker AXS), detektor VANTEC 1, zdrojem záření byl  $\text{CoK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,1789$  nm).

Výsledky rentgenové difrakce potvrdily, že nosičem byl amorfní oxid křemičitý. Dále byly pozorovány píky typické pro dusičnan stříbrný, ale nebyly pozorovány píky typické pro stříbro. Z analýzy vyplynulo i malé zastoupení uhličitanu stříbrného, který pravděpodobně vznikl reakcí  $\text{AgNO}_3$  a  $\text{CO}_2$ . S největší pravděpodobností nedošlo tímto způsobem k vytvoření stříbrných nanočástic na nosiči  $\text{SiO}_2$ , z důvodu nízké energie záření, popřípadě nedostatečné době expozice.

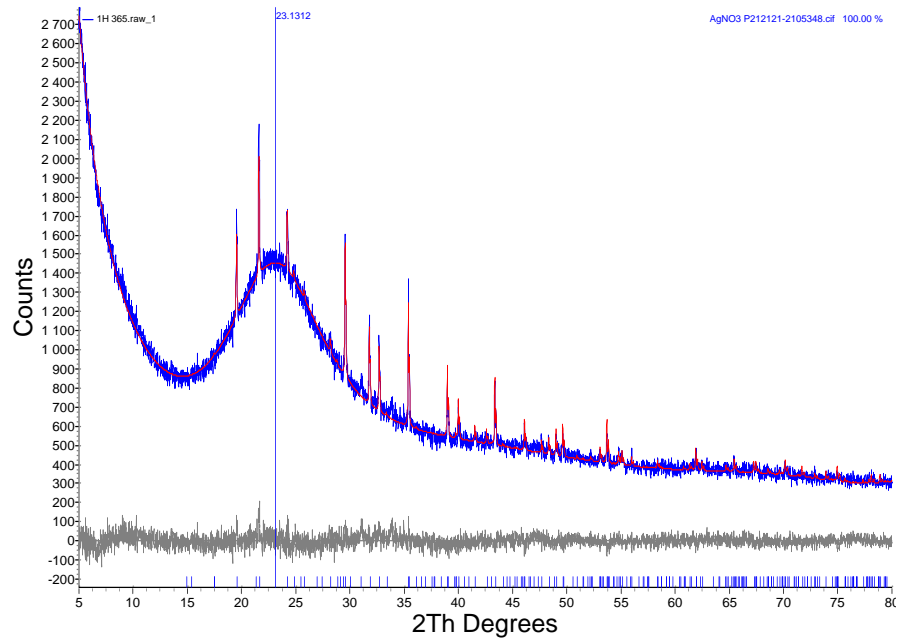
Ozařování UV a VIS LED jsme testovali, protože například v článku [32] byla zdokumentována metoda přípravy stříbrných nanočástic různých tvarů pomocí LEDs různými vlnovými délkami. Rozsah použitého záření v práci [32] byl 405 - 720 nm, při 405 nm měly shluky částic kulové tvary, 455 nm pětiúhelníky, 505 nm šestiúhelníky a 720 nm tyčinky. Je nutné však zmínit, že autoři této publikace neozářovali čisté kationty stříbra, ale již zárodky stříbrných nanočástic o velikosti 3 nm, které byly připraveny reakcí mezi stříbrnými kationty a chemikálií 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiofenon (I-2959) za přítomnosti stabilizátoru citronanu sodného. Chemikálie I-2959 produkovala po ozáření UV-A světlem ketylové radikály, které následně redukovaly kationty stříbra na kovové stříbro. V této části jsme testovali, jestli samotné záření je dostatečné pro produkci stříbrných nanočástic v suchém stavu.



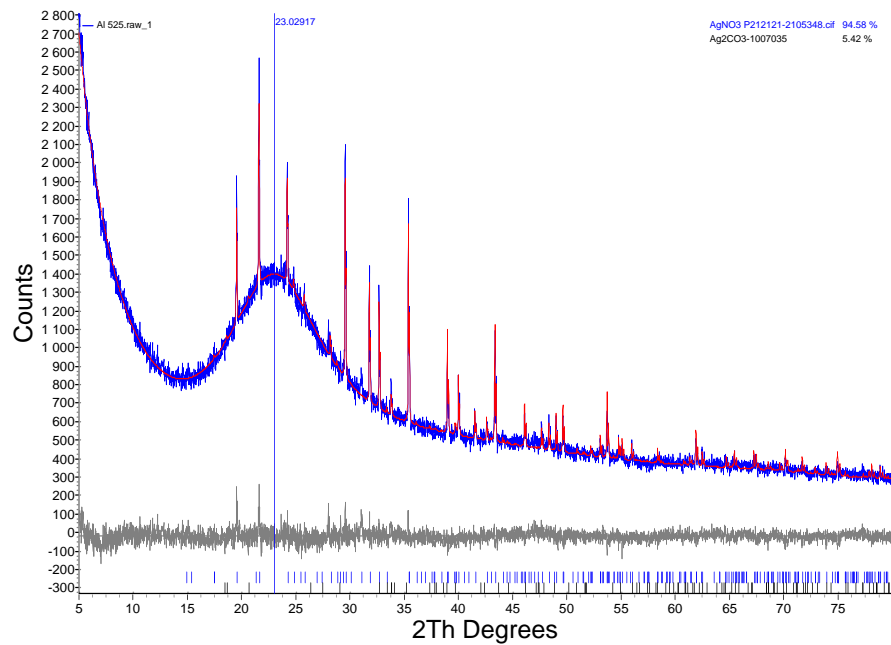
Obrázek 5.1: Difraktogram vzorku  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ , ozářeno 30 minut, 365 nm



Obrázek 5.2: Difraktogram vzorku  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ , ozářeno 30 minut, 525 nm

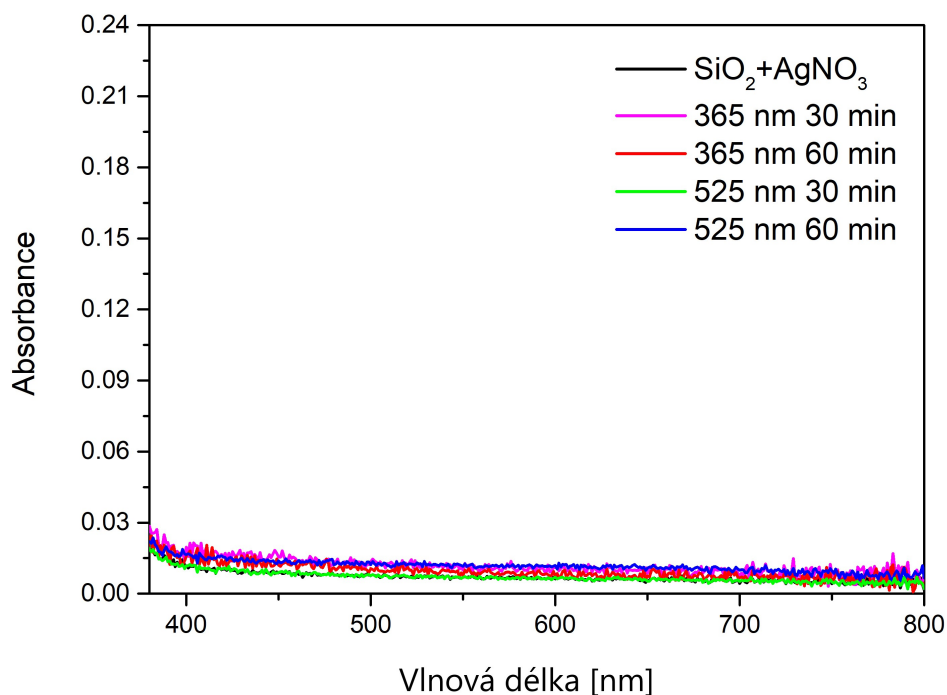


Obrázek 5.3: Difraktogram vzorku  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ , ozářeno 60 minut, 365 nm



Obrázek 5.4: Difraktogram vzorku  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ , ozářeno 60 minut, 525 nm

UV-Vis spektra (Obr. 5.5) nevykazovala žádné změny v porovnání s čistým oxidem křemičitým. Nebyl pozorován ani absorpční pás, který by byl projevem povrchové plazmonové rezonance charakteristické pro stříbrné nanočástice. Na základě těchto údajů jsme došli k závěru, že při použití pouze UV-A nebo viditelného záření nedochází k produkci stříbrných nanočástic. Záření o vlnových délkách 365 a 525 nm nemá dostatečnou energii, aby docházelo k radiolýze vody a z tohoto důvodu se experiment ve vodném prostředí již neprováděl.



**Obrázek 5.5:** UV-VIS spektra vzorků ozářených LED

## 5.4 Příprava vzorků (záření $^{90}\text{Sr}$ a $^{60}\text{Co}$ )

V první fázi byl silikagel rozemlet na prášek pomocí planetárního mlýnu - **vzorek 1**, všechny ostatní kroky dále probíhaly v místnosti s omezenou intenzitou světla a všechny kádinky byly ze stran obaleny alobalem. Do kádinky A s demineralizovanou vodou o objemu 245 ml bylo přidáno 22,8 g silikagelu, roztok byl míchán magnetickou míchačkou. Do kádinky B bylo naváženo 1,89 g dusičnanu stříbrného a přidáno 5 ml demineralizované vody, roztok byl míchán po dobu 10 minut. Roztok B byl následně přidán do roztoku A. Výsledná suspenze byla míchána přes noc a následně zmrazena na teplotu  $-40^\circ\text{C}$ . Směs byla vysušena vakuovou sublimací. Vzniklý materiál  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$  byl označen jako **vzorek 2** a rovnoměrně rozdělen do 4 kádinek po 1,5 g. První dvě kádinky (**vzorek 3 a 4**) obsahovaly pouze suchý materiál, který byl následně ozařován zespodu kádinky po dobu 1 hodiny stronciem  $^{90}\text{Sr}$  (zdroj  $\beta^-$  záření), respektive kobaltem  $^{60}\text{Co}$  (zdroj  $\gamma$ -záření). **Vzorek 5 a 6** obsahovaly navíc ještě 5 ml demineralizované vody, která smáčela povrch  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ . Oba vzorky byly také ozařovány 1 hodinu příslušnými zářiči. Celkem bylo připraveno 6 vzorků, viz Tab. 5.1.

Vzorek	Materiál	Zářič	Prostředí	Doba ozáření [h]
1	$\text{SiO}_2$	—	—	—
2	$\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$	—	—	—
3	$\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$	$^{90}\text{Sr}$	—	1
4	$\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$	$^{60}\text{Co}$	—	1
5	$\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$	$^{90}\text{Sr}$	$\text{H}_2\text{O}$	1
6	$\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$	$^{60}\text{Co}$	$\text{H}_2\text{O}$	1

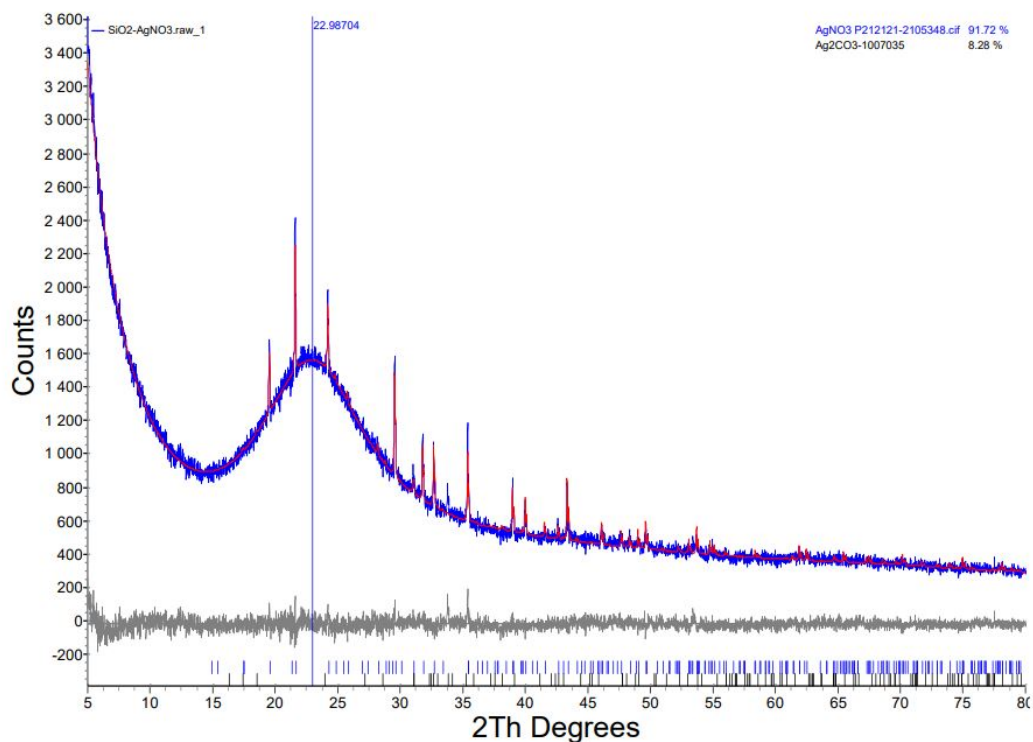
Tabulka 5.1: Označení vzorků a podmínky přípravy

## 5.5 Charakterizace vzorků (záření $^{90}\text{Sr}$ a $^{60}\text{Co}$ )

Všechny charakterizace a vyhodnocení byly provedeny na pracovišti Centra nanotechnologií, CEET, VŠB-TUO.

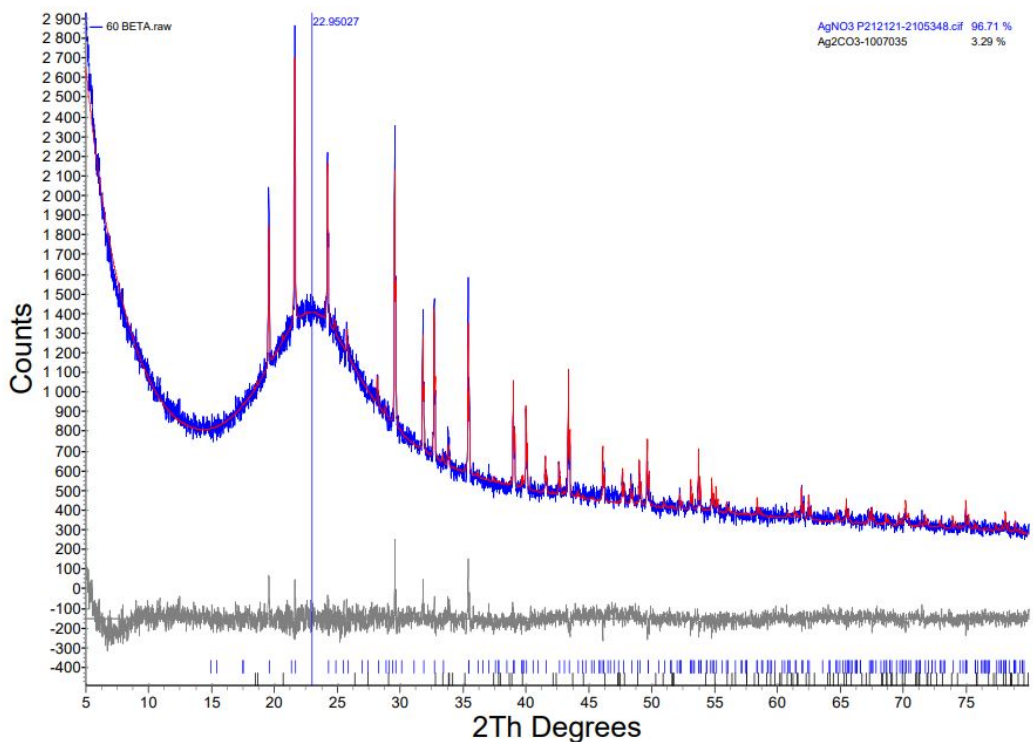
### 5.5.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakce **vzorku 2** potvrdila, že nosičem byl amorfni oxid křemičitý ve formě silikagelu. Byly pozorovány difrakční píky, které jsou typické pro dusičnan stříbrný, viz Obr. 5.6. Podle RTG analýzy obsahuje vzorek i menší množství uhličitanu stříbrného, který mohl pravděpodobně vzniknout při přípravě základního materiálu reakcí dusičnanu stříbrného s oxidem uhličitým.

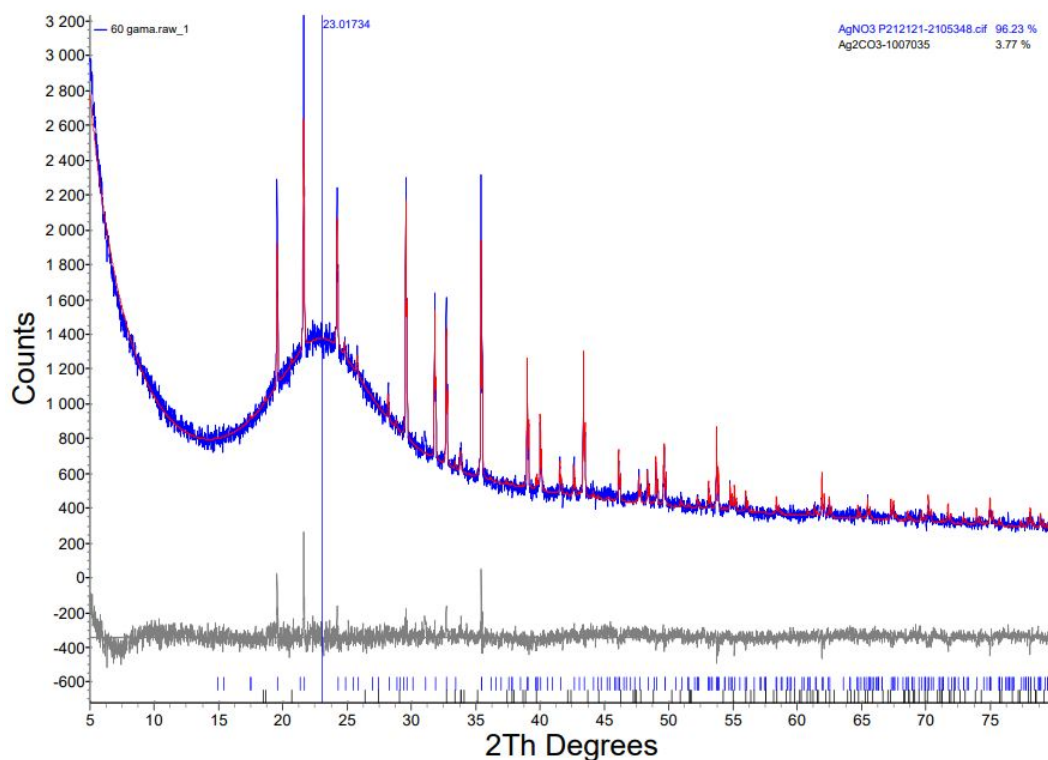


Obrázek 5.6: Difraktogram vzorku 2 ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ )

Difrakční záznamy **vzorků 3 a 4** obsahovaly pouze difrakční linie typické pro  $\text{AgNO}_3$ , což naznačuje, že u materiálu ozářeného v suchém stavu nedošlo ke vzniku stříbrných nanočástic, viz Obr. 5.7 a 5.8.

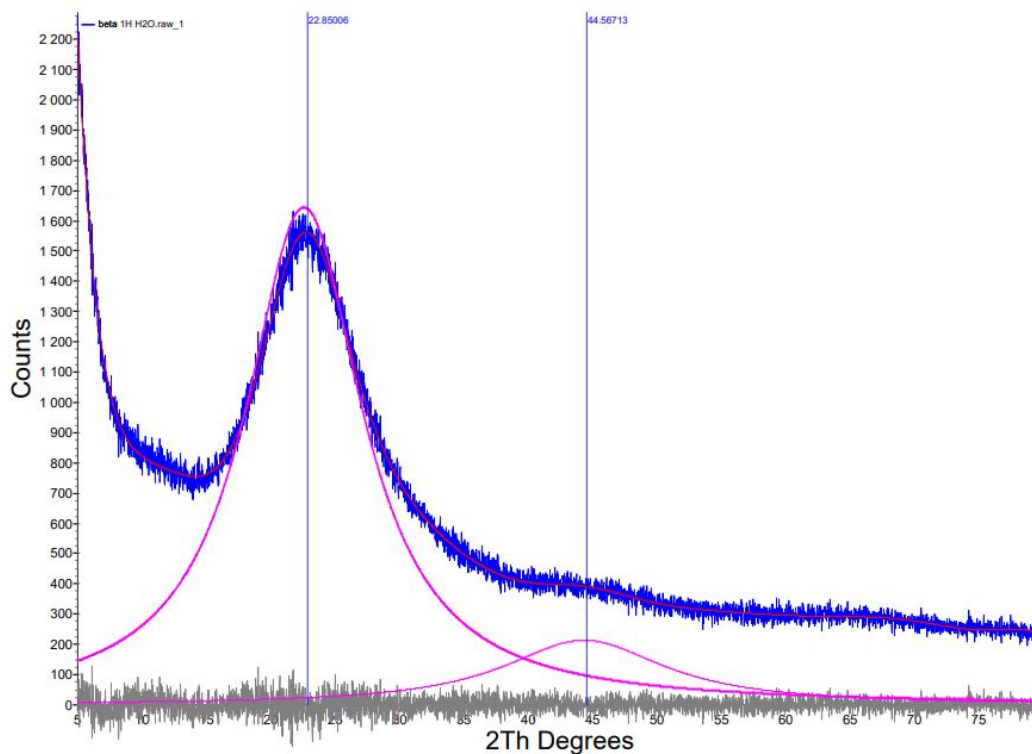


Obrázek 5.7: Difraktogram vzorku 3 ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$  ozařováno  $^{90}\text{Sr}$  v suchém stavu)

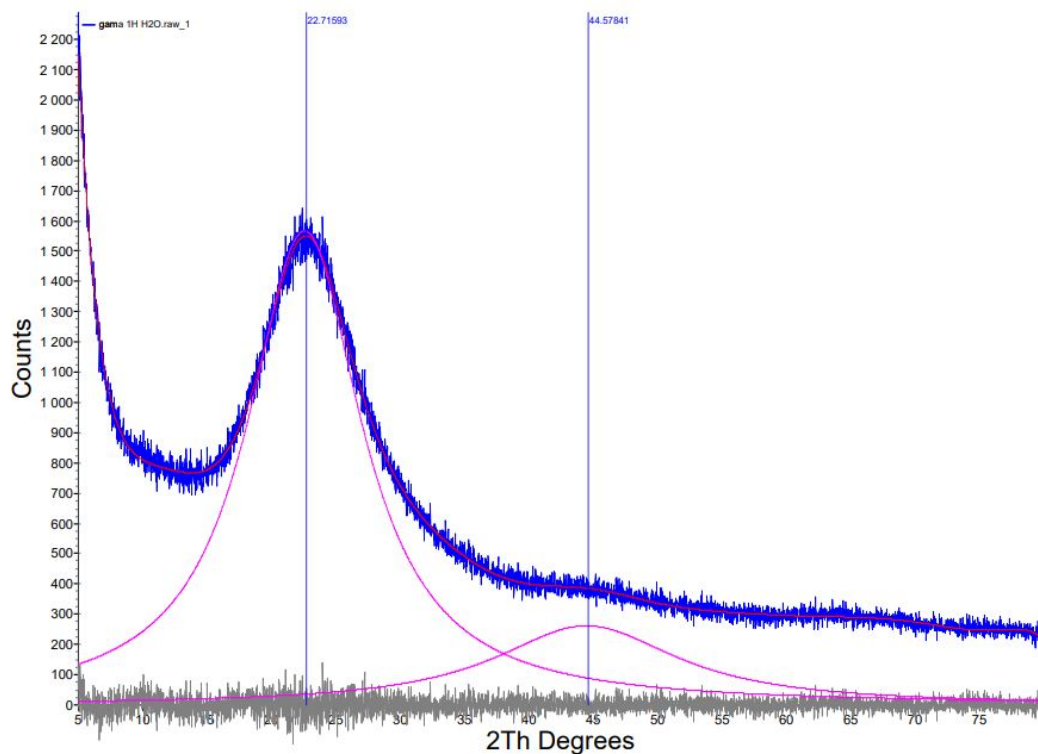


**Obrázek 5.8:** Difraktogram vzorku 4 (SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub> ozařováno <sup>60</sup>Co v suchém stavu)

Difrakční záznamy **vzorků 5 a 6** (ozařovány ve vodném stavu) již nevykazují difrakční linie typické pro AgNO<sub>3</sub>, avšak neobjevují se ani difrakční linie, které by odpovídaly nanočásticím stříbra, viz Obr. 5.9 a 5.10.



**Obrázek 5.9:** Difraktogram vzorku 5 (SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub> ozařováno <sup>90</sup>Sr ve vodném stavu)



**Obrázek 5.10:** Difraktogram vzorku 6 ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$  ozařováno  $^{60}\text{Co}$  ve vodném stavu)



**Obrázek 5.11:** Fotografie studovaných materiálů: vlevo vzorek 6, uprostřed vzorek 5, vpravo vzorek 1

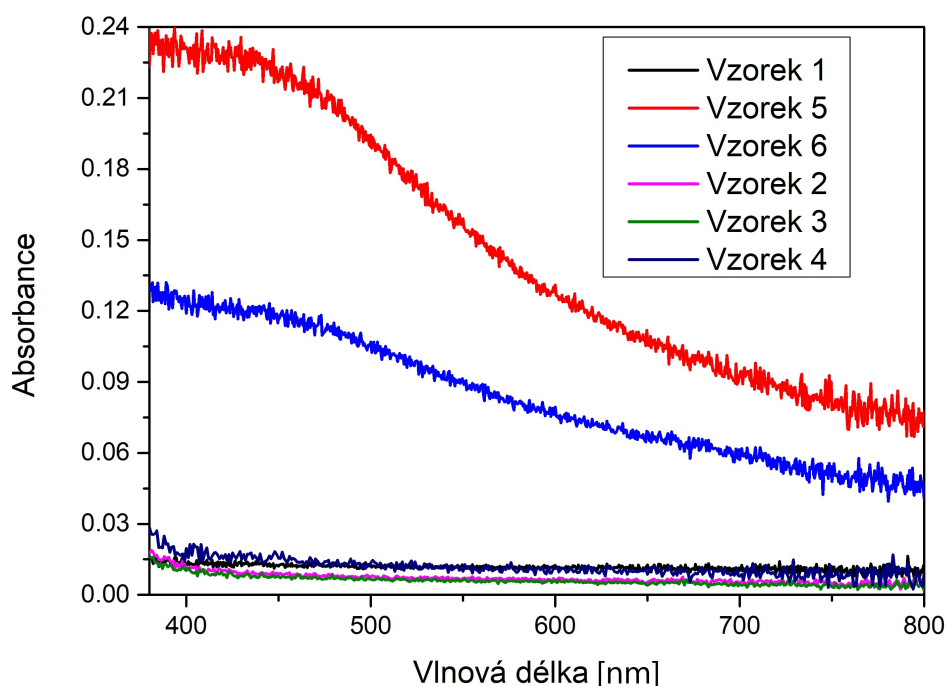
Vzhledem ke změně barvy výchozího materiálu z bílé (vzorek 2) na jemně skořicovou (vzorek 5 a 6), viz Obr. 5.11, lze předpokládat, že došlo ke vzniku stříbrných nanočástic. Bohužel velký poměr mezi majoritní amorfní fází silikagelu a minoritní fází vzniklých nanočástic, zřejmě neumožnil, aby byly difrakční píky nanočástic stříbra pozorovatelné. Tato skutečnost mohla mít souvislost s tím, že nanočástice stříbra byly dobře rozptýleny v celém materiálu. Podobná situace při analýze difrakčních záznamů, kde byl jako nosič použit silikagel, byla v minulosti pozorována i jinými autory [35]. Na Obr. 5.11 lze vidět, že vzorek 5 je tmavší než vzorek 6, zároveň se oba ozařené vzorky výrazně liší od primárního neozařovaného materiálu.



## 5.5.2 UV-Vis spektroskopie

Difúzní UV-Vis reflektanční spektra byla měřena na přístroji Shimadzu UV-2600 (IRS-2600Plus) za pokojové teploty v rozsahu 400 - 800 nm.

Na základě pozorované změny barvy vzorků 5 a 6 na Obr. 5.11 byla změřena také UV-Vis difúzní reflektanční spektra, viz Obr. 5.12. Na těchto spektrech vidíme, že čistý silikagel (vzorek 1) neabsorboval záření v celém rozsahu od 400 do 800 nm. Podobný záznam je také u vzorků 2, 3 a 4. Teprve vzorky 5 a 6 ozařované ve vodném prostředí vykazují absorpční pás s maximem mezi 400 - 450 nm, který je typickým projevem povrchové plazmonové rezonance (SPR) u stříbrných nanočástic.



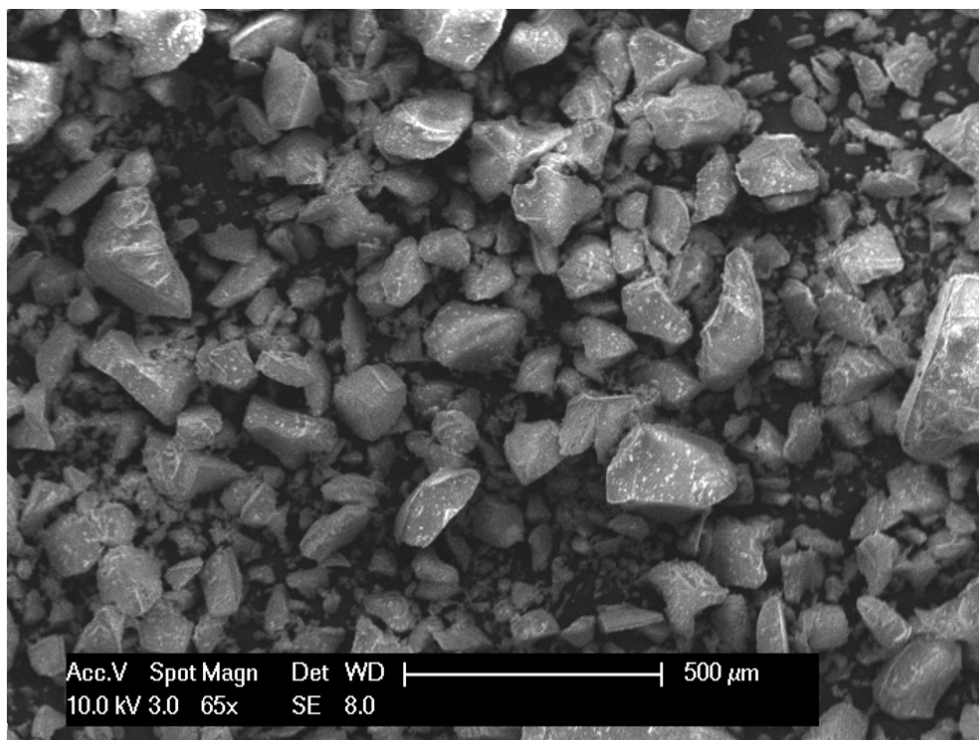
Obrázek 5.12: UV-VIS spektra vzorků 1-6

Ze spekter lze vidět, že materiál ozařovaný čistým  $\beta$  zářičem vykazoval silnější SPR jev, než při použití  $\gamma$  zářiče. Oba zářiče tedy způsobily přeměnu stříbrných iontů na stříbrné nanočástice, avšak pouze u vzorků ve vodném prostředí. Nemůžeme však jistě stanovit, které záření je účinnější, a to z důvodu různé aktivity jednotlivých zářičů, a tedy různé dávky záření, kterou systém za 1 hodinu ozařování obdržel.

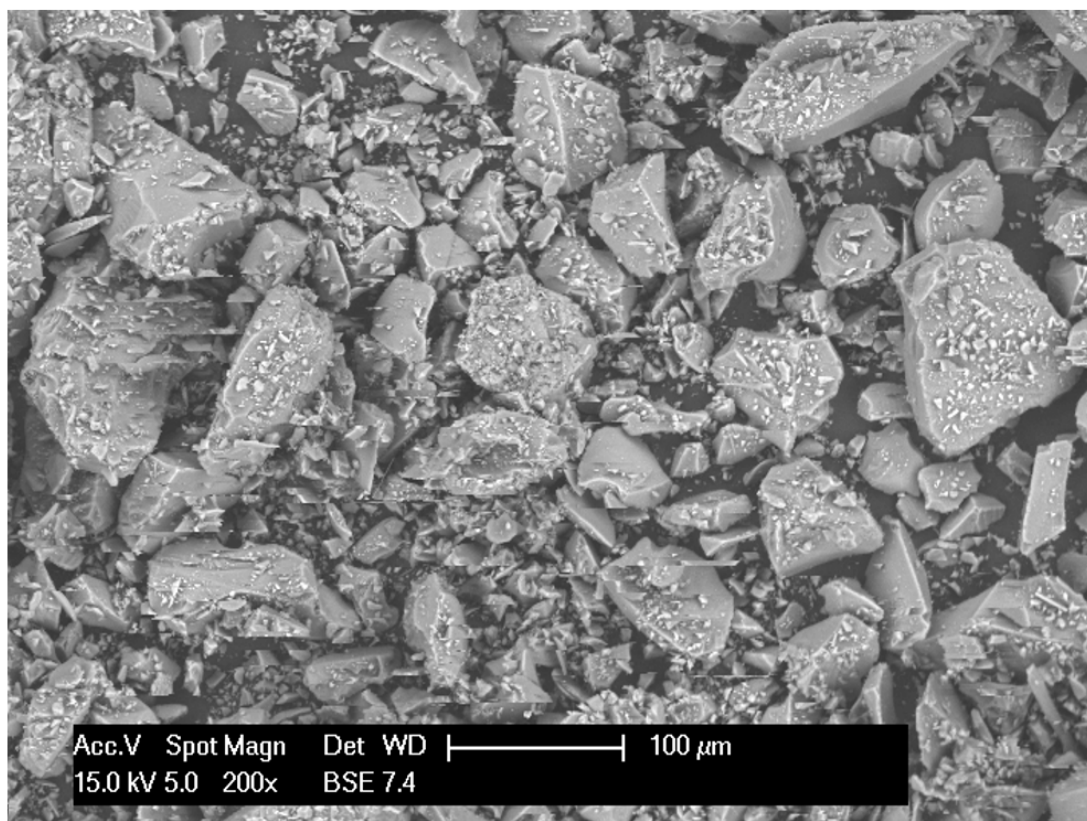
### 5.5.3 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny na mikroskopu PHILIPS XL-30.

Snímek Obr. 5.13 ze skenovacího elektronového mikroskopu ukazuje, že použitý silikagel se skládal z částic, jejichž průměr nepřesáhl  $500\ \mu\text{m}$ . Dle snímku byl silikagel převážně tvořen částicemi s průměrem okolo  $100\ \mu\text{m}$ , které byly navíc pokryty mnohem menšími částicemi, viz Obr. 5.14. Stříbrné nanočástice tímto způsobem však nebyly pozorovány, zřejmě se tedy bude jednat o částice s průměrem řádově v nm.



**Obrázek 5.13:** SEM snímek částic silikagelu (vzorek 6)



**Obrázek 5.14:** SEM snímek větších částic silikagelu, které jsou obaleny menšími částicemi (vzorek 1)

# Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na přípravu nanočástic pod vlivem záření různých vlnových délek. Teoretická část obsahovala podrobné seznámení se s danou problematikou, což v první kapitole zahrnovalo prostorové a typové dělení nanomateriálů a metody jejich přípravy. Druhá kapitola se skládá z podrobnější charakteristiky kovových a polovodičových nanočástic. Ve třetí kapitole jsou představeny typy ionizujícího záření a detailně jsou popsány typy jejich interakcí s látkou. Ve čtvrté kapitole je popsána radiolýza vody a mechanismy vzniku nanočástic ve vodných ozářených roztocích. Dále tato kapitola přesněji představuje přípravu stříbrných nanočástic pod vlivem záření.

Experimentální část zahrnuje přípravu a charakterizace nanomateriálu Ag/SiO<sub>2</sub>. V první řadě jsme testovali, zda je možné připravit stříbrné nanočástice na nosiči ze silikagelu při ozařování prášku UV (365 nm) a VIS (525 nm) LED po dobu 30 nebo 60 minut. Ani v jednom případě nedošlo na základě charakterizací materiálů k vytvoření stříbrných nanočástic. Vlnová délka a tedy energie záření není dostatečná k redukci kationtů Ag<sup>+</sup> na Ag<sup>0</sup>. V tomto případě byl ozařován pouze suchý prášek SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub>. Na základě výsledků již publikovaných jinými autory, kdy k vytvoření stříbrných nanočástic došlo pouze za přítomnosti redukčních činidel, se nepokračovalo s experimenty ve vodném prostředí za přítomnosti pouze 365 a 525 nm záření, které není schopné generovat hydratované elektrony. Dle článku [32] je možné ovlivnit tvar a optické vlastnosti výsledných stříbrných nanočástic aplikací UV a viditelného záření teprve až po vytvoření prvních zárodků stříbrných nanočástic pomocí redukčních činidel. Nikoliv přímo ze samotných stříbrných kationtů. Nevýhodou této metody ale je přítomnost relativně velkého množství stabilizátorů a redukčních činidel pro syntézu různých tvarů nanočástic. A jak již bylo zmíněno, přítomnost stabilizátorů a redukčních činidel může značně ovlivnit výsledné vlastnosti nanomateriálu zvláště tehdy, když má být využíván pro své katalytické vlastnosti.

Dále jsme studovali 6 vzorků, které byly připraveny stejným způsobem jako vzorky pro ozařování UV/VIS, ale tentokrát byly použity zářiče <sup>60</sup>Co a <sup>90</sup>Sr. Vzorky byly ozářeny jak v suchém stavu, tak i v přítomnosti vody. Při ozařování prášku opět nepozorujeme vznik nanočástic stříbra, jelikož difrakční záznamy ukazují pouze píky odpovídající AgNO<sub>3</sub> na křemíkovém nosiči. Pouze u vzorků ozářených za přítomnosti vody došlo k vytvoření nanočástic stříbra, čemuž nasvědčuje změna barvy vzorku z bílé na skořicovou. Na difrakčních záznamech vzorků 5 a 6 (vzorky ozářené za přítomnosti vody) můžeme vidět, že difrakční linie AgNO<sub>3</sub> již nepozorujeme. Nepozorujeme však ani přítomnosti stříbrných nanočástic, což je s velkou pravděpodobností způsobeno velkým poměrem mezi nosičem SiO<sub>2</sub> a stříbrnými nanočásticemi. Tento jev byl již v minulosti pozorován i jinými autory. Z tohoto důvodu byla provedena

UV-VIS spektroskopie, která potvrdila přítomnost Ag nanočástic na základě SPR jevu. Na SEM snímku vzorku 6 (Obr. 5.13) bohužel nebyly stříbrné nanočástice pozorovány, a to nejspíše z důvodu jejich malé velikosti (řádově nm). Zároveň však vidíme, že nedošlo k aglomeraci Ag nanočástic. Jak přesně však výsledné stříbrné nanočástice vypadají, ukáže až transmisní elektronový mikroskop.

Cílem experimentální části bakalářské práce bylo otestovat možnosti syntézy stříbrných nanočástic na amorfní nosič ve formě silikagelu pod vlivem záření. Na základě dostupných informací lze konstatovat, že je možné připravit Ag nanočástice pomocí záření  $\gamma$  i  $\beta^-$ , a to i bez přítomnosti jiných redukčních činidel, avšak za podmínky, že syntéza probíhá ve vodném prostředí.

# Bibliografie

1. HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.
2. SALEH, Tawfik Abdo; GUPTA, Vinod Kumar. Synthesis, Classification, and Properties of Nanomaterials. In: *Nanomaterial and Polymer Membranes* [online]. 2016. vyd. Elsevier, 2016, s. 83–133 [cit. 2020-10-14]. ISBN 9780128047033. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-12-804703-3.00004-8.
3. MORTON, Jennifer G.; DAY, Emily S.; HALAS, Naomi J.; WEST, Jennifer L. Nanoshells for Photothermal Cancer Therapy. In: *Cancer Nanotechnology* [online]. Totowa, NJ: Humana Press, 2010, s. 101–117 [cit. 2020-10-17]. ISBN 978-1-60761-608-5. Dostupné z DOI: 10.1007/978-1-60761-609-2\_7.
4. MITRAGOTRI, Samir; STAYTON, Patrick. Organic nanoparticles for drug delivery and imaging. *MRS Bulletin* [online]. 2014, roč. 39, č. 3, s. 219–223 [cit. 2020-10-17]. ISSN 0883-7694. Dostupné z DOI: 10.1557/mrs.2014.11.
5. EALIA, S Anu Mary; SARAVANAKUMAR, M P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2017-11-01, roč. 263 [cit. 2020-10-14]. ISSN 1757-8981. Dostupné z DOI: 10.1088/1757-8981/263/3/032019.
6. KARFA, Paramita; DE, Shrabani; MAJHI, Kartick C.; MADHURI, Rashmi; SHARMA, Prashant K. Functionalization of Carbon Nanostructures. In: *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology* [online]. Elsevier, 2019, s. 123–144 [cit. 2020-10-18]. ISBN 9780128122969. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11225-1.
7. IMMANUEL, Susan; APARNA, T.K.; SIVASUBRAMANIAN, R. Graphene–Metal Oxide Nanocomposite Modified Electrochemical Sensors. In: *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules* [online]. Elsevier, 2019, s. 113–138 [cit. 2020-10-18]. ISBN 9780128153949. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-12-815394-9.00005-4.
8. CHAVALI, Murthy S.; NIKOLOVA, Maria P. Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Applied Sciences* [online]. 2019, roč. 1, č. 6 [cit. 2020-10-18]. ISSN 2523-3963. Dostupné z DOI: 10.1007/s42452-019-0592-3.
9. WEGNER, K; PISERI, P; TAFRESHI, H Vahedi; MILANI, P. Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2006-11-21, roč. 39, č. 22, R439–R459 [cit. 2020-12-07]. ISSN 0022-3727. Dostupné z DOI: 10.1088/0022-3727/39/22/R02.

10. SVOBODA, Ladislav. *Příprava polovodičových nanomateriálů a jejich využití pro fotokatalýzu*. Ostrava, 2017. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
11. AYUK, Eugene; UGWU, Mariagoretti; ARONOMI, Samuel. A Review on Synthetic Methods of Nanostructured Materials. *Chemistry Research Journal*. 2017, roč. 2017, č. 2(5), s. 97–123. ISSN 2455-8990.
12. CAPEK, Ignác. *Noble Metal Nanoparticles* [online]. Tokyo: Springer Japan, 2017 [cit. 2020-12-09]. ISBN 978-4-431-56554-3. Dostupné z DOI: 10.1007/978-4-431-56556-7.
13. PRUPPACHER, H.R.; KLETT, J.D. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. 2. vyd. Springer Netherlands, 2010. ISBN 978-0-7923-4211-3.
14. VENKATESH, Nagasamy. Metallic Nanoparticle: A Review. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research* [online]. 2018-4-27, roč. 4, č. 2, s. 3765–3775 [cit. 2020-12-09]. ISSN 25741241. Dostupné z DOI: 10.26717/BJSTR.2018.04.0001011.
15. SLEPIČKA, Petr; KASÁLKOVÁ, Nikola Slepíčková; SIEGEL, Jakub; KOLSKÁ, Zdeňka; ŠVORČÍK, Václav. Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation. *Materials* [online]. 2020, roč. 13, č. 1 [cit. 2020-12-12]. ISSN 1996-1944. Dostupné z DOI: 10.3390/ma13010001.
16. JEYARAJ, Muniyandi; GURUNATHAN, Sangiliyandi; QASIM, Muhammad; KANG, Min-Hee; KIM, Jin-Hoi. A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles. *Nanomaterials* [online]. 2019, roč. 9, č. 12 [cit. 2020-12-12]. ISSN 2079-4991. Dostupné z DOI: 10.3390/nano9121719.
17. KITTEL, Charles. *Úvod do fyziky pevných látek*. 1. vyd. Praha: Academia, 1985.
18. GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* [online]. 2011, roč. 56, č. 16, s. 1639–1657 [cit. 2020-12-12]. ISSN 1001-6538. Dostupné z DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1.
19. YANG, Xiaogang; WANG, Dunwei. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Applied Energy Materials* [online]. 2018-10-02, roč. 1, č. 12, s. 6657–6693 [cit. 2020-12-12]. ISSN 2574-0962. Dostupné z DOI: 10.1021/acsaem.8b01345.
20. DUBOIS, Kevin D.; LI, Gonghu. Innovative Photocatalysts for Solar Fuel Generation by CO<sub>2</sub> Reduction. In: *New and Future Developments in Catalysis* [online]. Elsevier, 2013, s. 219–241 [cit. 2020-12-12]. ISBN 9780444538727. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-0-444-53872-7.00010-8.
21. SIRELKHATIM, Amna; MAHMUD, Shahrom; SEENI, Azman; KAUS, Noor Haida Mohamad; ANN, Ling Chuo; BAKHORI, Siti Khadijah Mohd; HASAN, Habsah; MOHAMAD, Dasmawati. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Letters* [online]. 2015, roč. 7, č. 3, s. 219–242 [cit. 2020-12-30]. ISSN 2311-6706. Dostupné z DOI: 10.1007/s40820-015-0040-x.

22. KHARISOV, Boris. I.; KHARISSOVA, Oxana V.; MENDEZ, Ubaldo Ortiz. *Radiation Synthesis of Materials and Compounds*. 1. vyd. Boca Raton: CRC Press, 2013. ISBN 9781466505223.
23. PODZIMEK, František. *Radiologická fyzika: Fyzika ionizujícího záření*. 1. vyd. Praha: Česká technika - nakladatelství ČVUT, 2013. ISBN 978-80-01-05319-5.
24. HÁLA, Jiří. *Radioaktivita, ionizující záření, jaderná energie*. 1. vyd. Brno: Konvoj, 1998. ISBN 80-85615-56-8.
25. OBODOVSKY, Ilya. *Radiation: Fundamentals, application, risks, and safety*. 1. vyd. Elsevier, 2019. ISBN 978-0-444-63979-0.
26. LAPP, Ralph E.; ANDREWS, Howard L. *Nuclear radiation physics*. 4. vyd. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1948. ISBN 0-13-625988-x.
27. NEWHAUSER, Wayne D; ZHANG, Rui. The physics of proton therapy. *Physics in Medicine and Biology* [online]. 2015-04-21, roč. 60, č. 8, R155–R209 [cit. 2021-06-04]. ISSN 0031-9155. Dostupné z DOI: 10.1088/0031-9155/60/8/R155.
28. VERHEY, L.; BLATTMAN, H.; DELUCA, P. M.; MILLER, D. 4. Proton Interactions with Matter. *Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements* [online]. 1998-12-15, roč. os30, č. 2, s. 13–14 [cit. 2021-06-04]. ISSN 1742-3422. Dostupné z DOI: 10.1093/jicru/os30.2.13.
29. ABEDINI, Alam; DAUD, Abdul Razak; HAMID, Muhammad Azmi Abdul; OTHMAN, Norinsan Kamil; SAION, Elias. A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2013, roč. 8, č. 1 [cit. 2021-06-23]. ISSN 1556-276X. Dostupné z DOI: 10.1186/1556-276X-8-474.
30. BELLONI, J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry. *Catalysis Today*. 2006, roč. 113, č. 3-4, s. 141–156. ISSN 09205861. Dostupné z DOI: 10.1016/j.cattod.2005.11.082.
31. RAMNANI, S.P.; BISWAL, Jayashri; SABHARWAL, S. Synthesis of silver nanoparticles supported on silica aerogel using gamma radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry*. 2007, roč. 76, č. 8-9, s. 1290–1294. ISSN 0969806X. Dostupné z DOI: 10.1016/j.radphyschem.2007.02.074.
32. STAMPLECOSKIE, Kevin G.; SCAIANO, Juan C. Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2010-02-17, roč. 132, č. 6, s. 1825–1827. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: 10.1021/ja910010b.
33. GONTIJO, Leiriana Aparecida Pinto; RAPHAEL, Ellen; FERRARI, Daniela Pereira Santos; FERRARI, Jefferson Luis; LYON, Juliana Pereira; SCHIAVON, Marco Antônio. PH effect on the synthesis of different size silver nanoparticles evaluated by DLS and their size-dependent antimicrobial activity. *Matéria (Rio de Janeiro)*. 2020, roč. 25, č. 4, e-12845. ISSN 1517-7076. Dostupné z DOI: 10.1590/s1517-707620200004.1145.
34. RASHID, Baref Zahir; OMAR, Rebin Azad; SALIH, Shameran Jamal. Characterization and Antimicrobial Efficiency of Silver Nanoparticles Based Reduction Method. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 2016-08-15, roč. 5, č. 8, s. 802–810. ISSN 23197692. Dostupné z DOI: 10.20546/ijcmas.2016.508.089.



35. LIAO, Junjie; WANG, Yashan; CHANG, Liping; BAO, Weiren. A process for desulfurization of coking benzene by a two-step method with reuse of sorbent/thiophene and its key procedures. *Green Chemistry*. 2015, roč. 17, č. 5, s. 3164–3175. ISSN 1463-9262. Dostupné z DOI: 10.1039/C4GC02505A.