

NANOČÁSTICE UŠLECHTILÝCH KOVŮ PŘIPRAVENÉ V KAPALINÁCH

JAKUB SIEGEL, MAREK STASZEK a VÁCLAV ŠVORČÍK

*Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28, Praha 6
jakub.siegel@vscht.cz*

Došlo 31.3.14, přijato 7.5.14.

Klíčová slova: kovové nanostruktury, nanočástice, naprašování, povrchové vlastnosti, struktura, antibakteriální účinky

Obsah

1. Úvod
2. Historické kořeny
3. Kovové nanostruktury – principy přípravy, vlastnosti a aplikace
4. Některé příčiny výjimečného chování kovových nanostruktur
 - 4.1. Povrchové jevy
 - 4.2. Jevy vyplývající z kvantového omezení
5. Příprava nanočástic ušlechtilých kovů naprašováním do kapalných médií
6. Příprava a vlastnosti Au a Ag nanočástic
7. Závěr

1. Úvod

Problematika přípravy kovových nanostruktur, jejich vlastností a následné aplikace v oblasti chemie, fyziky, elektroniky, medicíny či bioinženýrství představuje fundamentální téma posledních dvou dekád tohoto a minulého století. S prohlubujícími se znalostmi o tom, jak se mění vlastnosti materiálů, uvažujeme-li přechod od objemových forem k jejich mikroskopickým protějškům a dále až k nanostrukturám, získávají téměř všechny přírodní obory zcela nové, velmi důležité poznatky o chování látek kolem nás. Zde ovšem úsilí každodenního bádání nekončí, protože je nezbytné nalézt využití těchto unikátních vlastností v nových potencionálních aplikacích.

Jestliže v druhé polovině 19. století spočíval technologický pokrok lidstva v objevování nových sloučenin doposud známých prvků (tj. v masové produkci nových materiálů), v současnosti se většina výzkumného potenciálu vyspělých ekonomik zaměřuje na studium nových vlastností již známých materiálů. Proměnou v tomto procesu

již není pouhá chemická konfigurace jednotlivých konstituentů, ale stále významnější je faktor rozměru a morfologie částic. Současný dramatický rozvoj přípravy a výroby nanomateriálů vyžaduje bezpodmínečně spolupráci mnoha vědních oborů a disciplín. Materiály jsou studovány z hlediska chemického složení, morfologie, vnitřního uspořádání, jejich chování v přítomnosti elektromagnetických polí, atd. Ukazuje se, že k exaktnímu popisu nanomateriálů, jejichž rozměry jsou menší než 3 nm, lze jen velmi obtížně využít rovnovážnou termodynamiku^{1,2}. V těchto limitních případech zastává nezastupitelnou úlohu kvantová teorie, jež poskytuje cenná data, např. při návrhu a testování elektronických či optoelektronických součástek.

Tato práce si klade za cíl shrnout a diskutovat některé publikované poznatky v souvislosti s přípravou a studiem kovových nanostruktur. Tyto nanostruktury byly připravovány výlučně metodami fyzikální depozice do kapalného média. Charakterizována byla zejména morfologie, chemické složení a další fyzikálně-chemické vlastnosti vyplývající z povrchových jevů a kvantového omezení v kovových nanostrukturách. Vodné roztoky nanočástic kovů jsou studovány také z hlediska jejich antibakteriálních účinků.

2. Historické kořeny

Problematika přípravy a využití kovových nanostruktur je stará jako lidstvo samo. Ovšem až moderní technologie současnosti zapříčinily odklon od ryze „intuitivního“ vnímání submikronových částic (jak z hlediska přípravy, tak i použití) a umožnily jejich masivní aplikace téměř ve všech oblastech lidské činnosti. Snad nejznámější ukázkou zručnosti a „nanotechnologického“ umu našich předků jsou tzv. Lykúrgovy poháry, znázorňující thráckého krále svádějícího boj s Ambrosií, chůvu řeckého boha Dionýsa³ (Ambrosie, která byla zavražděna rukou krále Lykúrga, je na pohárech alegoricky vyobrazena ve formě vinné révy, která stahuje násilníka do podsvětí). Díky specifickému obsahu stříbrných, zlatých a měděných nanočástic v přibližném poměru 26:12:1, které jsou rovnoměrně dispergovány ve skleněné matici, vykazuje tento pohár silný dichroismus⁴. Při nasvícení poháru z vnější strany (tedy při odrazu dopadajícího záření) se jeví jako zelený, naopak při osvícení zevnitř (při transmisi záření) je sytě červený. Navíc, v oblasti trupu krále Lykúrga přechází červená barva ve fialovou. Tyto barevné změny jsou způsobeny přítomností kovových nanočástic. Červené zabarvení je způsobeno absorpcí zlata o velikosti cca 10 nm na vlnových délkách při cca 520 nm. Fialovou barvu způsobují větší částice zlata (cca 20–30 nm). Zelené zabarvení je způsobeno rozptylem světla na stříbrných částicích o velikosti > 40 nm.

Podobně jako ve starověku využívali i řemeslníci ve středověku výjimečné vlastnosti kovových nanostruktur dispergovaných ve skleněné matici. Intuitivním přimícháváním kovových složek do skel byly obarvovány vitrážní okna katedrál na celém starém kontinentu. Průkopníkem těchto metod se stal v polovině 16. století německý chemik Johann Kunckel, který stál u zrodu tzv. umělého rubínu, což bylo sklo obarvené roztokem vzniklým reakcí mezi zlatou solí a chloridem cínatým⁵.

Kromě dekorativního přínosu byly ve starověku kovy, zejména stříbro a jeho sloučeniny, hojně využívány také pro svoje léčivé (antibakteriální) účinky⁶. Staří Egypťané např. házeli stříbrné předměty (přibory, vázy) do studen s pitnou vodou, aby předcházeli její kontaminaci biologickými polutanty. Až prudký rozvoj nanotechnologií v druhé polovině 20. století však dává odpovědi a uspokojivě vysvětluje důsledky konání starověkých civilizací z vědeckého hlediska. Člověk moderní doby se tak definitivně odklání od čistě intuitivního vnímání světa a podmaňuje si hmotu a její nové vlastnosti vyplývající z jejího omezeného prostorového rozložení.

3. Kovové nanostruktury – principy přípravy, vlastnosti a aplikace

Na tomto místě je účelné vymezit, které objekty lze označovat za nanostruktury a s jakými konkrétními typy nanoobjektů se setkáváme. Nejběžnější rozdělení nanoobjektů je na základě jejich prostorového rozložení. Existují tzv. (i) „bezrozměrné“ (0D) nanoobjekty, kam řadíme především izolované sférické nanočástice, ale obecně i nanočástice různých rozmanitých a značně komplikovaných tvarů (disky, dendrity, klece, duté koule) či kvantové tečky, (ii) jednorozměrné (1D) nanoobjekty (nanopíliře, nanotrubičky, nanopásky či nanodrátky) a (iii) dvourozměrné (2D) nanoobjekty, kam řadíme povlaky a tenké filmy. Tato kategorizace vychází z počtu dimenzí objektu, které se vymykají z rozměrového intervalu 1–100 nm (cit.⁷). Takto definované nanostruktury se mohou dále dělit dle fyzikálních a chemických parametrů (krystalová symetrie⁸, morfologie⁹, chemická struktura¹⁰), které přímo ovlivňují jejich chování při interakci s okolím¹⁰.

Nanostruktury ušlechtilých kovů (z angl. noble metal nanostructures – NMNs) vykazující zajímavé elektrické, optické, magnetické a chemické vlastnosti, které jsou silně závislé na jejich velikosti, jsou v současnosti studovány na mnoha vědeckých pracovištích. Atraktivita těchto materiálů nespočívá pouze ve studiu fundamentálních zákonitostí mikrosvěta, ale především v jejich aplikačním potenciálu postupujícím téměř všechna technologická odvětví^{11–14}. V současnosti jsou velikost, tvar, architektura, složení a mikrostruktura NMNs klíčovými parametry při vývoji a vylepšování vlastností struktur v cílových aplikacích^{15,16}. V zásadě je možné přesně ladit fyzikální a chemické vlastnosti NMNs kontrolou kteréhokoliv z výše uvedených parametrů. Flexibilita a rozsah těchto změn jsou citlivé vůči některým parametrům více, naopak vůči jiným mohou

být naprosto netečné. Jako příklad lze uvést nanostruktury Au. Sférické zlaté nanočástice vykazují intenzivní pík povrchové plazmonové rezonance (z angl. surface plasmon resonance – SPR), který významně závisí na velikosti částic. Tato absorpce obecně nastává ve viditelné oblasti spektra. Naopak zlaté nanotyčky (z angl. gold nanorods), nanoklece (z angl. gold nanocage) a duté nanokuličky (z angl. hollow gold nanospheres) vykazují silnou absorpci v blízké infračervené oblasti (NIR)^{12,17}. Tyto nově vyvíjené Au nanostruktury s absorpcí v NIR jsou velmi důležité pro aplikace v tzv. fototermální terapii a zobrazování biostruktur (z angl. bioimaging), neboť krev a měkké tkáně jsou v této spektrální oblasti téměř průhledné a z toho důvodu zůstává při vyšetření pacienta okolní „zdravá“ tkáň nepoškozena.

Kovové nanostruktury a především nanočástice ušlechtilých kovů vykazují také výjimečnou katalytickou aktivitu. Bylo dokázáno, že v porovnání s komerčními katalyzátory, mají platinové nanomateriály s vysokými indexy krystalografických rovin nebo složitou morfologií (např. dendritickou strukturou) vyšší elektrokatalytickou aktivitu při oxidaci malých molekul či reakcích, při kterých dochází k redukci kyslíku (klíčové reakce na poli vývoje palivových článků)¹⁸. Stříbrné nanostruktury o vhodné velikosti (řádově jednotky až desítky nm) se složitou strukturou nebo s vysokým podílem ostrých hran a zakončení vykazují vyšší hodnotu povrchově zesíleného Ramanovského rozptylu (z angl. surface enhanced Raman scattering – SERS) v porovnání se svými sférickými analogy – izolovanými nanočásticemi¹⁹. Určité typy nanoklastrů ušlechtilých kovů (Au, Ag, částečně i Pt), sestávající z několika desítek až stovek atomů a o velikosti srovnatelné s Fermiho vlnovou délkou elektronů, mohou vykazovat vlastnosti podobné molekulám a silnou fluorescenční emisi²⁰. Z výše uvedeného vyplývá, že důsledná kontrola těchto stěžejních parametrů představuje jedinečnou možnost ke zvýšení aplikačního potenciálu kovových nanostruktur v oblasti katalýzy, elektroniky, fotoniky, senzorové techniky a medicíny (zobrazovací a kontrastní média)¹⁸.

Výzkum interakce živých buněk s nanočásticemi kovů přináší několik velmi zajímavých aplikací v oblasti buněčné terapie a nabízí mnoho možností v tkáňovém inženýrství a při náhradě orgánů. Tkáňové inženýrství představuje interdisciplinární obor, který studuje aplikace přírodních věd v rámci vývoje nových biologických komponent, které zlepšují funkci buněk, tkání i celých orgánů²¹. Unikátní povrchové parametry nanomateriálů mohou ovlivnit nejen buněčnou adhezi, ale také zlepšovat strukturální stabilitu buněk²². Nanostruktury ušlechtilých kovů mají zásadní význam pro svoji schopnost silně rozptylovat světelný paprsek, ale také světlo absorbovat. Díky těmto vlastnostem a možnosti integrovat kovové nanočástice do biologických systémů hrají nanometalika významnou úlohu v biologii a biomedicíně^{23,24}. Ušlechtilé kovy se používají díky své korozní odolnosti za fyziologických podmínek a chemické inertnosti. Např. Ag nanočástice jsou známy svými antimikrobiálními účinky, Au nanočástice mají výhodu minimální alergické reakce organismu, resp. tkání,

jsou netoxické a mají schopnost redukovat produkci reaktivních kyslíkových a dusíkových částic²⁵. Dále bylo potvrzeno, že Au nanočástice lze účinně aplikovat i v oblasti nanoimunologie, nanomedicíny či nanobiotechnologií, neboť jsou netoxické a bez nežádoucích imunologických účinků.

Do současné doby bylo popsáno velké množství metod vhodných pro syntézu 0D nanoobjektů. Nejstarší a doposud velmi rozšířené jsou mokré procesy, které využívají kapalné médium pro chemickou reakci prekurzorů a následnou tvorbu nanočástic o definovaném počtu atomů. Pro tento proces je nezbytná přítomnost surfaktantů²⁶, jejichž úlohou je právě regulovat velikost vznikajících částic a následně je stabilizovat, aby nedocházelo k jejich koagulaci. Tato ochranná činidla obsahují mimo surfaktantů také jiné látky jako např. biomolekuly, iontové kapaliny a polymery²⁷. Při přípravě kovových nanočástic se většinou jedná o redukci solí kovů ve vodném prostředí či o reakci kovových komplexů²⁸. Bylo vyvinuto velké množství metod umožňujících syntézu NMNs a rozmanitost jejich tvarů téměř nezná hranic (tyče, homole, dráty, mnohostěny, dendrity, pásky, klece, atd.)^{12,13,29}.

Na konci poslední dekády 20. století byly nejrozšířenější, nejsložitější, ale zároveň i nejdražší, za to dobře automatizovaným, způsobem přípravy vysoce symetrických a strukturně komplikovaných 1D (2D) nanoobjektů tzv. litografické techniky. Současná věda však intenzivně hledá alternativní způsoby organizace kovových nanostruktur. 1D superstruktury konstruované z anorganických nanočástic (0D) mají výjimečný technologický význam v nanoelektronice, plazmonice a molekulární senzorce³⁰. Morfologicky rozmanité 1D nanostruktury zlata byly syntetizovány na DNA³¹, polymerech³², uspořádáním nanočástic na šablonových substrátech^{33,34} (z angl. template substrates) anebo propojením molekulárně funkcionalizovaných nanočástic prostřednictvím slabých interakcí³⁵.

4. Některé příčiny výjimečného chování kovových nanostruktur

Jak bylo uvedeno výše, fyzikální vlastnosti kovových nanočástic a vrstev nanometrických rozměrů (hustota, teplota tání, elektrické i optické vlastnosti) se podstatně liší od vlastností jejich objemových protějšků^{31–38}. Pozoruhodné je, že nesouvislé ultratenké kovové vrstvy a izolované nanočástice vykazují např. strukturně závislá optická UV-Vis spektra^{19,39}, přičemž lokalizované absorpční charakteristiky Au filmů jsou velmi citlivé na okolní médium, velikost klastrů, strukturu povrchu a tvar částic⁴⁰. Tato spektra vy-

kazují absorpční minimum při cca 500 nm a mohou být dále posunuta k vlnovým délkám červené oblasti viditelného spektra v důsledku propojování a vzájemných interakcí Au nanočástic ve strukturách (tzv. red-shift). Nárůst absorpce při delších vlnových délkách budícího záření je přisuzován jevu povrchové plazmonové rezonance⁴¹. Disproporce mezi vlastnostmi objemových materiálů (kovů) a jejich tenkých vrstev či izolovaných nanočástic vychází jednak z narůstajícího poměru počtu povrchových atomů vůči atomům v objemu částice či tenké vrstvy (v angl. literatuře označováno jako „Surface effects“), ale také z kvantových jevů, jejichž příčinou je zmenšování rozměrů struktur (v angl. literatuře označováno jako „Quantum-size effects“).

4.1. Povrchové jevy

Atomy na povrchu nanočástice či klastru kovu mají pouze omezený počet sousedících atomů, což zapříčiňuje jejich neúplnou koordinaci. Neúplná koordinace a nevysycenost vazeb poslední atomové monovrstvy způsobuje nestabilitu atomů vůči atomům uvnitř materiálu. Čím menší je nanočástice nebo i klastr tvořící nesouvislou deponovanou vrstvu kovu (typicky 1–10 nm), tím větší je podíl atomů na povrchu částice k počtu atomů v objemu částice a tím je i větší průměrná vazebná energie na atom. Tyto jevy, mimo jiné, zapříčiňují změny některých fyzikálních veličin, jako jsou např. hustota, teplota tání nebo teploty fázových přeměn^{37,42,43}. Fázové přeměny jsou kolektivními jevy. S klesajícím počtem atomů je fázová přeměna méně definovatelná. Gibbsovo fázové pravidlo ztrácí svůj význam, protože jednotlivé fáze a komponenty již nejsou náležitě rozlišitelné⁴⁴.

4.2. Jevy vyplývající z kvantového omezení

Kvantové jevy ovlivňují především elektrické a optické vlastnosti materiálů o rozměrech několika nm (např. nanočástici Pd o průměru 2 nm tvoří ca 300–400 atomů⁴⁵). Vyplývají z kvantového omezení elektronů v nanostrukturách a dramatického poklesu hustoty stavů. Hustota stavů N , která u objemových materiálů dosahuje řádově vyšších úrovní*, je v případě kovových nanostruktur odvozena od podstatně menšího počtu nedegenerovaných atomových orbitalů. Pro dostatečně malé hodnoty N je dokonce experimentálně možné spektroskopicky rozlišit diskretní energetické hladiny⁴⁶. Elektrony v těchto systémech (kovových nanostrukturách) mohou být v prvním přiblížení popsány jako částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě (v angl. literatuře označováno jako „Particles in Box“).

* Hustota stavů se odvíjí od počtu sledovaných částic v kvantovém systému. V objemovém materiálu je počet částic násobkem Avogadrovy konstanty, což je číslo řádu 10^{23} . Příslušné stavy jsou degenerovány a přípustné energetické úrovně jsou rozštěpeny s tak malou diferencí, že utváří souvislý energetický pás dovolených energií – vzniká tzv. pásová struktura kovů.

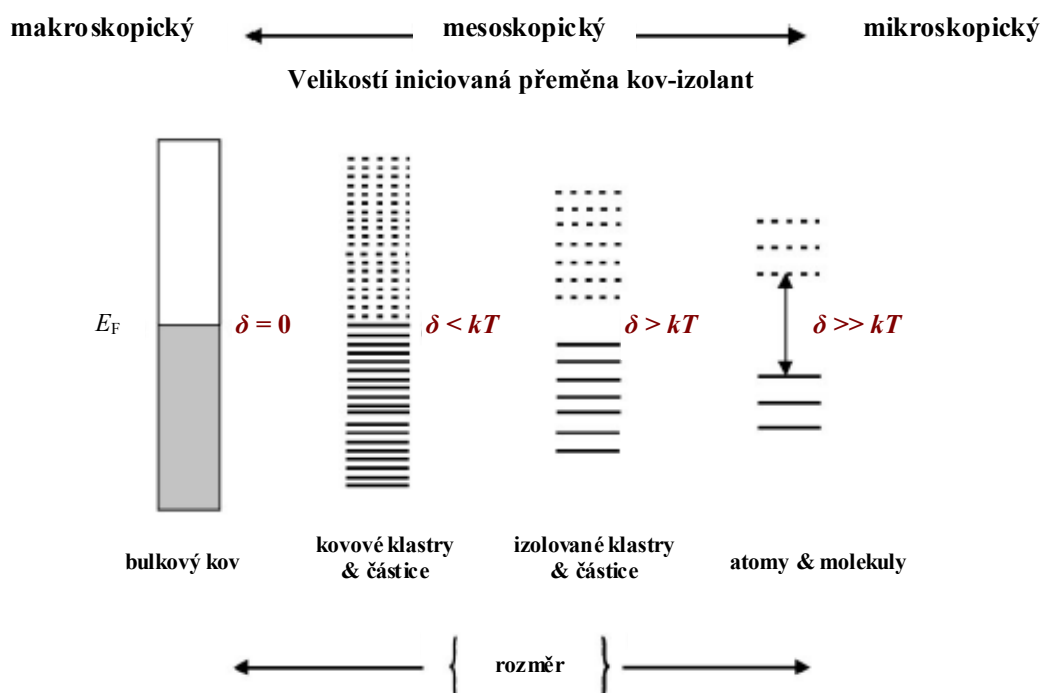
Ukazuje se, že zvolená aproximace dobře vystihuje chování elementárních částic (elektronů) v reálných kovových nanostrukturách s rozměry v řádech jednotek nm. Řešení této úlohy pro elektron uvězněný v potenciálové bariéře vede k překvapivým závěrům v oblasti elektrické vodivosti a optických vlastností metalických nanočástic a tenkých vrstev. Zmenšující se rozměry struktur mohou vyvolat štěpení energetických hladin u kovů, které nejsou v makroskopických podmínkách myslitelné. Z kvantové teorie tedy vyplývá, že při dostatečně malých rozměrech (řádově jednotky nm) a omezené hustotě stavů může dojít ke vzniku obdoby zakázaného pásu, tak jak jej známe u polovodičů, i v případě kovů. Pro pás zakázaných energií se v případě výskytu u kovů vžil označení *Kubo-gap*^{36,45,47}. Dobře tuto situaci dokumentuje obr. 1.

Zvyšujeme-li počet atomů tvořících nanočástici, přístupné energetické stavy (slupky) jsou zaplňovány a vznikají diskontinuity při obsazování nových slupek vyšších energií. *Kubo-gap* je možné v případě tenkovrstvých struktur překonat pouhou termální excitací danou relací $E_g \approx k_B T$, kde k_B je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota. K tomuto jevu dochází, zejména v případě ultratenkých vrstev tvořených izolovanými klastry kovu, již při velmi nízkých teplotách⁶³. Experimentálně je možné vznik zakázaného pásu v kovových nanostrukturách potvrdit např. spektroskopicky či stanovením průběhu teplotní závislosti plošné rezistance⁴⁸.

5. Příprava nanočástic ušlechtilých kovů naprašováním do kapalných médií

Nejběžnějšími médii pro přímou depozici kovů jsou iontové kapaliny (z angl. ion liquids – ILs) a podstatně méně toxická alternativa – rostlinné oleje. První depozice do kapalného substrátu (technikou naprašování) byla provedena v roce 1996. Jednalo se o radiofrekvenční (RF) magnetronové naprašování stříbra do čistého silikonového oleje⁴⁹. Během procesu depozice došlo ke vzniku perkolační struktury a poté ke vzniku prvních klastrů kovu na povrchu oleje. Tyto klastry s postupující depozicí rostly a vzájemně se propojovaly, až vytvořily souvislou vrstvu Ag. Deponovaná vrstva vykazovala značnou povrchovou drsnost a nápadnou, typickou morfologii. Důležitým zjištěním bylo, že pokud naprašovací výkon klesl pod hodnotu 30 W, pak ke vzniku kovové vrstvy nedocházelo. Nejspíše se tvořily Ag nanočástice (AgNPs) v objemu kapaliny. Toto ovšem nebylo autory potvrzeno, neboť jejich záměrem byla příprava ultra-tenkých vrstev na povrchu kapaliny. Autoři dále zaznamenali výrazný rozdíl v tloušťce deponovaného kovu na povrchu kapaliny a kontrolním substrátu skla, který byl současně umístěn v depoziční komoře. Tento rozdíl byl přisouzen na vrub sekundárnímu odpařování média a penetračnímu jevu v kapalině⁵⁰.

Rostlinné oleje představují perspektivní kapalinové substráty pro naprašování kovů, neboť jsou dostupné, levné, biokompatibilní a také mají schopnost stabilizovat kovové nanočástice⁵¹ (např. procesem chemické redukce⁵²).



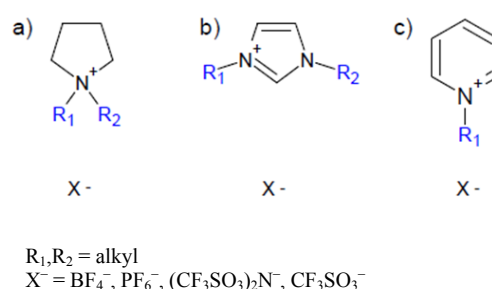
Obr. 1. Vývoj zakázaného pásu v kovech (*Kubo gap*) a hustota stavů v závislosti na počtu atomů a velikosti systému⁴⁵

Pro úspěšnou přípravu nanočástic tedy celý proces nevyžaduje přítomnost dalších redukčních činidel, což je velmi žádoucí pro případné *in vivo* aplikace (minimální toxicita). Přímé naprašování Au do ricínového oleje vedlo k produkci biokompatibilních AuNPs. Aplikace vyšších napětí v průběhu depozice vedla k tvorbě rozměrnějších nanočástic, zatímco prodloužení doby depozice neovlivňovalo střední velikost částic, jak bylo dokázáno transmisní elektronovou mikroskopií (TEM) a maloúhlovým rentgenovým rozptylem (SAXS)⁵¹. Byla publikována zajímavá práce⁵³ korelující vlastnosti použitého oleje s depozičními podmínkami při naprašování z hlediska tvorby tenkých vrstev vně (na hladině) či dispergovaných nanočástic uvnitř oleje. Autoři ukázali, že tvorba AgNPs nebo naopak tenké Ag vrstvy závisí na aplikovaném napětí a specifické povrchové koordinační schopnosti použitého druhu oleje (ricínový, řepkový a triglycerid kapronového oleje – CCT). Nižší napětí výboje a nižší koordinační schopnost vedly k tvorbě souvislého filmu, zatímco v opačném případě (vyšší napětí a koordinační schopnost média) docházelo k tvorbě nanočástic (obr. 2). Vyšší napětí znamená vyšší difuzivitu adsorbovaných částic (atomů) na povrchu kapaliny, což usnadňuje (i) penetraci částic do objemu kapaliny, (ii) ukotvení atomů/nukleí k funkčním skupinám kapaliny. Nanočástice byly snadno vytvořeny v ricínovém oleji (obr. 2, Castor), jehož funkčními skupinami jsou skupiny hydroxylové, a to v širokém spektru naprašovacích podmínek (napětí). Naopak při použití řepkového oleje (obr. 2, Canola), který je převážně tvořen nenasycenými alifatickými řetězci, a v triglyceridu kapronového oleje (obr. 2,

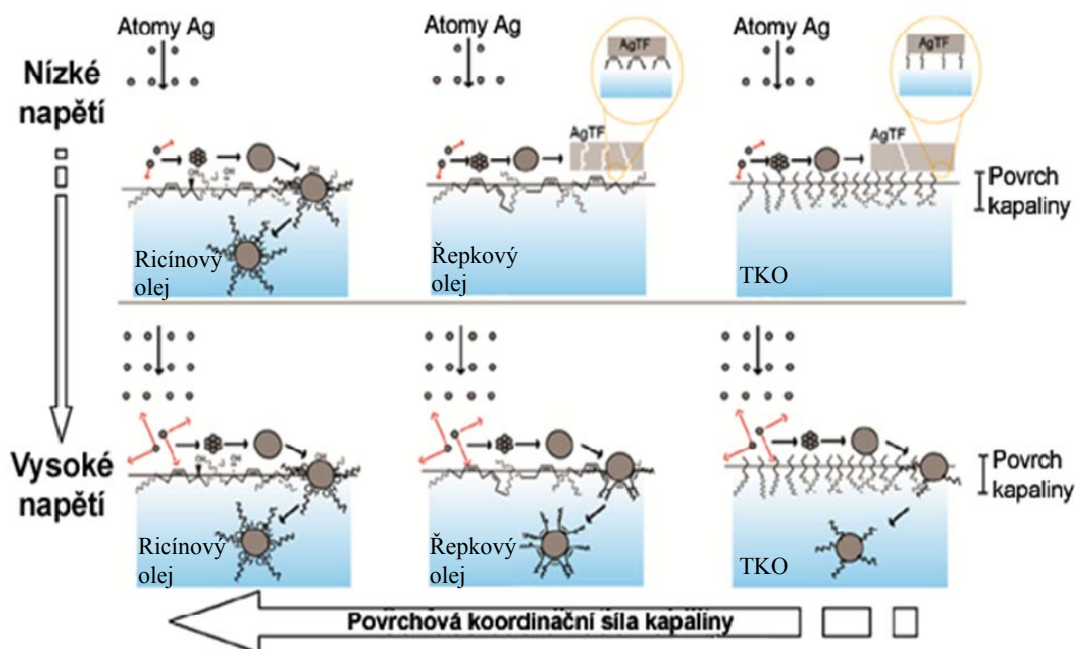
CCT) docházelo k tvorbě Ag filmů při nízkém napětí a AgNPs se formovaly výhradně při vyšších napětích výboje.

Podstatně agresivnějšími médii (z hlediska toxicity) pro případné biomedicínské aplikace syntetizovaných nanočástic jsou již zmíněné ILs. Lze je definovat jako kapalně elektrolyty složené výhradně z iontů. V současnosti se jedná o čisté či eutektické směsi organicko-anorganických solí, které tají při teplotě nižší jak 100 °C (cit.⁵⁴). Velmi rozšířenými ILs jsou deriváty organických molekul např. pyrolidinu, imidazolu a pyridinu (obr. 3)⁵⁵.

Atraktivita ILs v procesu přípravy kovových nanostruktur spočívá v jejich neobvyklých fyzikálně-chemických vlastnostech. Kromě toho, že jsou velmi po-



Obr. 3. Molekulární struktury iontových kapalin odvozené z organických kationtů (a) *N,N*-dialkylpyrolidinium, (b) 1,3-dialkylimidazolium a (c) *N*-alkylpyridinium⁵⁵



Obr. 2. Schematické znázornění vzniku Ag nanočástic nebo tenkých Ag vrstev (AgTF) v průběhu depozice Ag katodovým naprašováním do biokompatibilních kapalin (ricínový olej, řepkový olej a triglycerid kapronového oleje – TKO)⁵³

lárními sloučeninami, vykazují také ILs velmi nízkou hodnotu mezifázového napětí. Vzhledem k této skutečnosti je v průběhu depozice dosahováno vysokých rychlostí nukleace, tvoří se nanočástice velmi malých rozměrů bez nežádoucích perturbací (např. Ostwaldovo zrání⁵⁶). ILs snadno mění svoje molekulární uspořádání tak, aby se přizpůsobily nukleačním centrům vznikajících nanočástic, což vede k jejich stabilizaci. Tato vysoká adaptabilita spočívá v přítomnosti hydrofilních a hydrofobních oblastí a velké polarizační síle ILs, která umožňuje jejich orientaci jak ve směru kolmém, tak paralelním k rozpuštěným částicím⁵⁷.

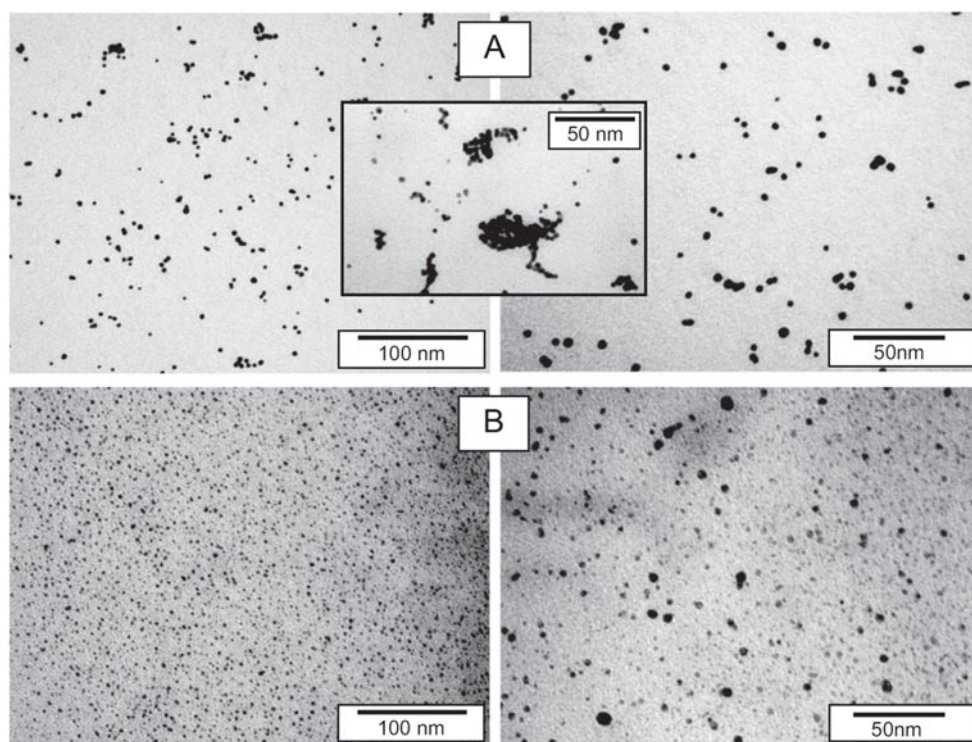
Velké množství autorů považuje za rozhodující v procesu tvorby kovových nanočástic v kapalných médiích hodnotu jejich povrchového napětí a viskozity. Nicméně jak dokazuje práce⁵⁵, podstatnou úlohu, zejména v případě ILs, sehrávají také další parametry, jako jsou složení a koordinační schopnost použité kapaliny. Dochází-li navíc k růstu nanočástic v objemu ILs, lze očekávat nárůst velikosti AuNPs se zvyšujícím se objemem (velikostí) aniontové části ILs (cit.^{58,59}). Navíc se ukazuje, že rozdíl ve velikosti syntetizovaných částic nekoreluje

s makroskopickými charakteristikami ILs, jako jsou povrchové napětí a viskozita⁵⁸.

Velmi zajímavým médiem pro přípravu NPs technikou přímého naprašování je čistý propan-1,2,3-triol (glycerol). Kombinuje fyzikální vlastnosti podobné ILs (nízká tenze par, teplotně dobře řiditelná viskozita, vysoká koordinační schopnost, neboť na jednu molekulu glycerolu připadají tři hydroxylové skupiny) s minimální toxicitou vůči živým tkáním. Biokompatibilita glycerolu umožňuje následné aplikace takto připravovaných nanočástic v bioinženýrství⁶⁰. Navíc lze kontrolovat velikost vznikajících částic prostřednictvím teploty zachytávacího média.

6. Příprava a vlastnosti Au a Ag nanočástic

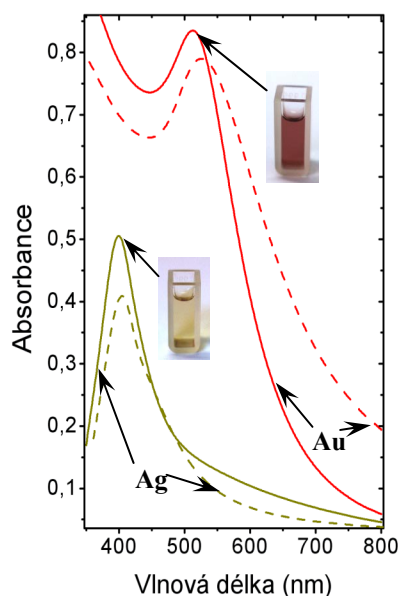
Tato kapitola shrnuje dosažené výsledky kolektivu autorů v oblasti přípravy a studia vlastností zlatých a stříbrných nanočástic připravených depozicí do kapalného média. Jak bylo uvedeno v kap. 5, existuje velké množství typů zachytávacích médií vhodných pro přímou depozici



Obr. 4. TEM snímky Au (A) a Ag (B) nanočástic. Detail v části (A) představuje TEM snímek Au nanočástic po tříměsíčním skladování vzorku za laboratorních podmínek⁶²

** Přenos látky z drobnějších částic na částice větších rozměrů probíhající v reálné polydisperzní soustavě v důsledku vyššího tlaku páry nebo větší rozpustnosti menších částic. Toto snižování stupně disperzity probíhá až do přeměny disperzní soustavy na soustavu dostatečně hrubě disperzní, v níž jsou rozdíly rozpustnosti nebo tlaku páry částic s různým rozměrem již velice nepatrné a rychlost procesu je zanedbatelně malá.

kovů metodami PVD. Vzájemně se od sebe liší specifickými vlastnostmi (složení, koordinační síla, viskozita), které mají přímý vliv na vlastnosti produktu (velikost částic a její distribuce, časová stabilita), ale i vlastnostmi, které výsledný produkt přímo neovlivňují, ovšem mohou zásadně ovlivnit jeho aplikační potenciál (toxicita média).

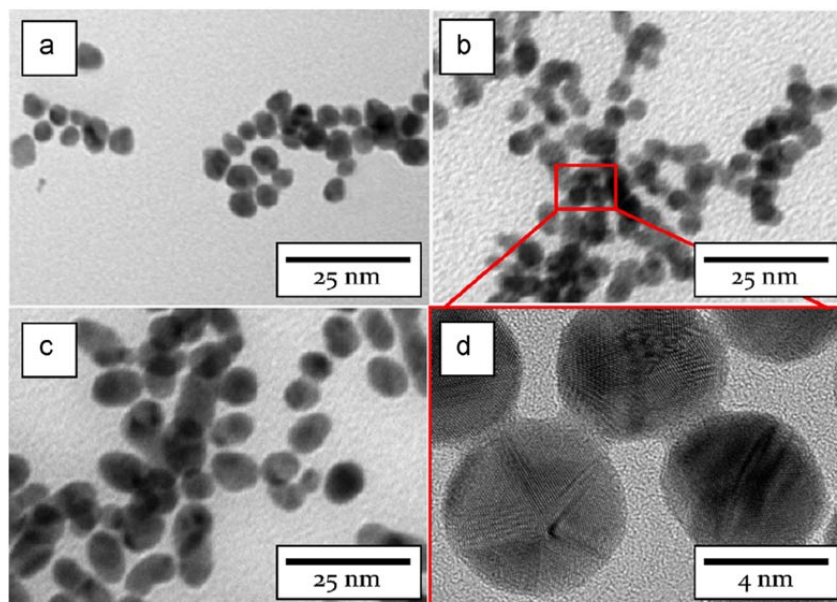


Obr. 5. UV-Vis absorpční spektra vodných roztoků Au a Ag nanočástic. Čárkované linie představují spektra roztoků AuNPs a AgNPs po tříměsíčním skladování za laboratorních podmínek⁶²

Vzhledem ke své prakticky nulové toxicitě a dobré biokompatibilitě byl v následujících experimentech použit bezvodý propan-1,2,3-triol (glycerol).

TEM snímky připravených Au a Ag nanočástic jsou na obr. 4. Oba typy nanočástic vykazují kulovitý tvar o shodném průměru ca 3,5 nm se standardní odchylkou 1,5 resp. 2,4 nm v případě AuNPs a AgNPs. Distribuce velikosti částic ani jejich rovnoměrné rozložení v roztoku se nemění, a to i ve zředěných roztocích až do poměru glycerol/voda 1:20. Je obecně známo, že přítomnost -OH skupiny v glycerolu má stabilizační účinky na vodné roztoky Ag nanočástic v důsledku její absorpce na povrch částice⁶¹. Stabilizační efekt této skupiny vzhledem k Au nanočásticím ještě nebyl uspokojivě vysvětlen. Po tříměsíčním skladování vodného roztoku AuNPs za laboratorních podmínek (viz obr. 4A, detail) dochází k zřetelné aglomeraci jednotlivých nanočástic. Naopak AgNPs tento trend nevykazují a jsou za srovnatelných podmínek stabilní⁶². Toto chování dobře dokumentují absorpční spektra roztoků nanočástic ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti (UV-Vis).

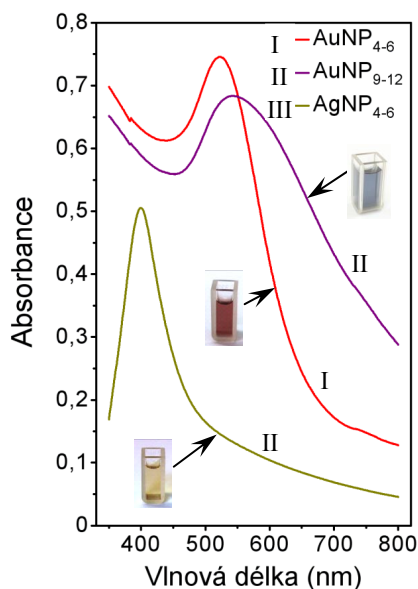
UV-Vis absorpční spektra získaná měřením absorpance roztoků Au a Ag nanočástic bezprostředně po depozici (plná čára) a po tříměsíčním skladování za laboratorních podmínek (čárkovaná čára) jsou uvedena na obr. 5. UV-Vis spektroskopie se často používá k odhadu velikosti, tvaru a distribuce částic koloidních roztoků kovových nanočástic, neboť vykazují specifický absorpční pás odpovídající povrchové plazmonové rezonanci⁶³. Tvar spektra s dominantním a úzkým SPR pásem odpovídá (i) rovnoměrnému rozložení nanočástic v koloidním roztoku a (ii) jejich úzké distribuci velikostí. Absorpční spektrum roztoku Au bezprostředně po depozici vykazuje výrazný SPR



Obr. 6. TEM snímky nanočástic stříbra o velikosti 4–6 nm AgNP₄₋₆ (a) a nanočástic zlata o velikosti 4–6 nm AuNP₄₋₆ (b) a 9–12 nm AuNP₉₋₁₂ (c) společně se snímkem odpovídající oblasti pořízené HRTEM⁶⁰

pás s maximem na 512 nm. Tvar a pozice pásu ukazují na velikost částic v intervalu mezi 2–10 nm. Specifické červené zabarvení roztoku naznačuje jeho dobrou stabilitu. Mírný posun maxima absorpčního pásu k větším vlnovým délkám (tzv. red shift) a jeho rozšíření po tříměsíčním skladování vypovídají o mírné aglomeraci částic a o širší distribuci velikosti částic v roztoku (viz také obr. 4A, detail). V případě AgNPs je SPR absorpční pás ještě ostřejší a užší v porovnání s absorpčním pásem příslušejícím Au nanočásticím. Výrazný vrchol s maximem na 400 nm společně s čistě žlutým zabarvením roztoku je přímým důkazem přítomnosti Ag v kovové podobě bez případné oxidace⁶⁴. Na rozdíl od AuNPs je roztok Ag nanočástic mnohem více stabilní i po tříměsíčním skladování za laboratorních podmínek. Odpovídající spektrum vykazuje téměř identický průběh a stejnou polohu maxima.

Jak bylo uvedeno v kap. 5, lze kontrolovanou změnou teploty zachytávacího média účinně měnit hodnotu difuzního koeficientu a ovlivňovat tak rychlost nukleace kovu v objemu kapaliny. Tohoto jevu bylo využito v následujících experimentech, kdy bylo cílem připravit Au nanočástice o různé velikosti. Vzhledem k nulové toxicitě glycerolu, která by mohla ovlivnit následné experimenty, byly snadno vyhodnoceny antibakteriální účinky připravených roztoků nanočástic Ag a Au (cit.⁶⁰). V případě AuNPs byl sledován i vliv velikosti částic. Na obr. 6 jsou TEM snímky nanočástic stříbra o velikosti 4 až 6 nm AgNP₄₋₆ (a) a nanočástic zlata o velikosti 4–6 nm AuNP₄₋₆ (b) a 9–12 nm AuNP₉₋₁₂ (c) společně se snímkem odpovídajícím oblasti z transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM). Nanočástice Ag a Au o průměrné velikosti 4–6 nm vykazují kulovitý



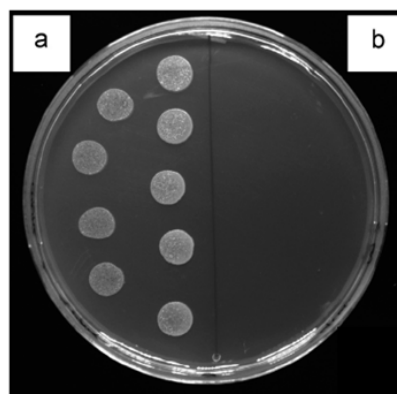
Obr. 7. UV-Vis absorpční spektra roztoků Ag (III) a Au (I, II) nanočástic o různé velikosti. Indexy značí průměrnou velikost částic v nm (cit.⁶⁰)

tvár. HRTEM snímek AuNPs navíc dokazuje typickou pětičetnou osu symetrie příznačnou pro nanočástice kovů o velmi malých rozměrech. Navíc jsou patrná i strukturní uspořádání jednotlivých atomů do celků odpovídajících svou geometrií pentagonální bipyramidě či komolému oktaedru, která jsou z hlediska minimalizace volné energie nanočástic o dané velikosti optimální⁶⁵.

Odpovídající UV-Vis spektra jsou uvedena na obr. 7. Oba typy nanočástic o velikosti 4–6 nm (AgNP₄₋₆, AuNP₄₋₆) vykazují výrazný, úzký absorpční pás s maximy při vlnových délkách 400, resp. 520 nm. Průběhy spekter i polohy maxim jsou téměř identické, jako v případě částic s rozměry 3,5 nm (viz obr. 8), což vypovídá o stabilních roztocích s minimální disperzí částic. K značnému rozšíření absorpčního pásu a posunu maxima směrem k delším vlnovým délkám (red shift) dochází u roztoku AuNP₉₋₁₂. Osobitě červené zabarvení roztoku se mění na sytě fialové, což odpovídá nárůstu velikosti Au částic z cca 5 na 10 nm. Z tvaru absorpčního spektra Au nanočástic o velikosti 9 až 12 nm lze usuzovat, že roztok má širší distribuci částic nežli AuNP₄₋₆.

Antibakteriální aktivita nanočástic byla vyhodnocena vůči dvěma bakteriálním kmenům, Gram-negativní *E. coli* a Gram-pozitivní *S. epidermidis*. Experimenty byly provedeny podle postupu K. Kolářové a spol.⁶⁶ Dle očekávání došlo k úplné inhibici obou kmenů (*E. coli* a *S. epidermidis*) v přítomnosti AgNP₄₋₆ po 24 h (pro vzorky s inkubační dobou 6 i 24 h) v porovnání s kontrolním vzorkem (bakterie inkubované v glycerolu nebo fyziologickém roztoku – PBS) (viz tab. I a obr. 8). Inhibice růstu obou bakteriálních kmenů byla zachována i po 30 a 48 h kultivace na agarových substrátech, což značí velmi silný antibakteriální účinek AgNP₄₋₆. Naopak žádný útlum růstu *E. coli* v přítomnosti AuNP₄₋₆ ani AuNP₉₋₁₂ pozorován nebyl. Bylo zjištěno, že AuNP₄₋₆ jsou schopny, na rozdíl od AuNP₉₋₁₂, inhibovat růst *S. epidermidis*. Tento efekt byl zachován v průběhu celého testovaného období (48 h).

Antibakteriální účinky iontů Ag⁺ byly v minulosti intenzivně publikovány⁶⁷ a Ag nanočástice opakovaně



Obr. 8. Fotografie demonstrující inhibiční efekt AgNP₄₋₆ vůči *Staphylococcus epidermidis*. (a) kontrolní vzorek bakteriálních kolonií na agarové podložce, (b) bakteriální vzorek ošetřen Ag nanočásticemi⁶⁰

Tabulka I

Inhibiční efekt stříbrných a zlatých nanočástic vůči vybraným bakteriálním kmenům. Gram-negativní (*E. Coli*) a Gram-positivní (*S. Epidermis*)⁶⁰

Bakterie	<i>E. coli</i>			<i>S. epidermidis</i>		
	24	30	48	24	30	48
Ag NP ₄₋₆	○ ^b	○	○	○	○	○
Au NP ₄₋₆	● ^c	●	●	○	○	○
Au NP ₉₋₁₂	●	●	●	○	●	●
Glycerol	●	●	●	○	●	●
PBS ^d	●	●	●	◐ ^e	●	●

^a Doba růstu bakterií na LB miskách po inokulaci, ^b prázdné kolečko značí inhibiční efekt, ^c plné kolečko značí pozitivní růst, ^d fyziologický roztok (fosfátový pufr), ^e poloprázdné kolečko indikuje 50% růst

vykazovaly silný antibakteriální potenciál⁶⁸. Z toho důvodu jsou výše uvedená data (úplná inhibice růstu obou bakteriálních kmenů v přítomnosti AgNP₄₋₆) v dobré shodě s výsledky jiných výzkumných týmů. Biocidní vlastnosti AuNPs o podobné velikosti (5 nm) byly pozorovány i jinými autory⁶⁹. Nanočástice Au byly dispergovány na zeolitech a vykazovaly silný inhibiční efekt vůči Gram-negativním kmenům *E. coli* a *Salmonella typhi* (90–95 % inhibice růstu). Dále z dostupných pramenů vyplývá, že antibakteriální aktivita AgNPs je závislá jak na velikosti částic, tak i na jejich tvaru^{9,70}. Je tedy velmi pravděpodobné, že také AuNPs budou vykazovat účinky vůči specifickým bakteriálním kmenům (viz tab. I), které silně závisí na jejich velikosti i tvaru.

8. Závěr

Tato práce shrnuje základní informace o některých elementárních vlastnostech a technologiích přípravy kovových nanostruktur. V úvodu jsou shrnuty základní informace o historii vývoje této problematiky, a to především z pohledu prostorového rozložení struktur a jejich aplikace. Hlavní část práce je věnována technikám přípravy a charakterizaci Au a Ag nanočástic deponovaných do kapalných médií. Dále jsou prezentovány výsledky antibakteriálních účinků připravených roztoků kovových nanočástic vůči vybraným bakteriálním kmenům.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji vědeckou práci Grantové agentuře ČR v projektech č. 14-18131S a P108/10/1106.

Použité zkratky

AgNPs	angl. silver nanoparticles, stříbrné nanočástice
AuNPs	angl. gold nanoparticles, zlaté nanočástice
DNA	deoxyribonukleová kyselina
HRTEM	angl. high resolution transmission electron microscopy, transmisní elektronová mikrosko-

ILs	angl. ion liquids, iontové kapaliny
NIR	angl. near infra-red, blízká infračervená oblast
NMNs	angl. noble metal nanoparticles, nanočástice ušlechtilých kovů
PVD	angl. physical vapour deposition, fyzikální depozice z pevné fáze
SAXS	angl. small angle X-ray scattering, malouhlový rentgenový rozptyl
SERS	angl. surface enhanced Raman spectroscopy, povrchově zesílená Ramanovská spektroskopie
SPR	angl. surface plasmon resonance, rezonance povrchových plazmonů
TEM	angl. transmission electron microscopy, transmisní elektronová mikroskopie
UV-Vis	angl. ultraviolet-visible spectroscopy, spektroskopie v blízké ultrafialové a viditelné oblasti

LITERATURA

- Leitner J.: Chem. Listy 105, 174 (2011).
- Leitner J., Kamrádek M.: Chem. Listy 107, 606 (2013).
- Buxton R. G.: *The Complete World of Greek Mythology*, 1. vyd. Thames & Hudson, London 2004.
- Barber D. J., Freestone I. C.: *Archaeometry* 32, 33 (1990).
- Mehlman F.: *Phaidon guide to glass*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1982.
- Kvítek L., Panáček A., Soukupová J., Kolář M., Večeřová R., Pruček R., Holecová M., Zbořil R.: *J. Phys. Chem. C* 112, 5825 (2008).
- Švorčík V., Kvítek O., Lyutakov O., Siegel J., Kolská Z.: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 102, 747 (2011).
- Hayton J. A., Pauliac-Vaujour E., Moriarty P. J.: *Nano* 2, 361 (2007).
- Pal S., Tak Y. K., Song J. M.: *Appl. Environ. Microbiol.* 73, 1712 (2007).

10. Bačáková L., Filová E., Pařízek M., Ruml T., Švorčík V.: *Biotechnol. Adv.* 29, 739 (2011).
11. Nováková T., Šváb M., Švábová M.: *Chem. Listy* 103, 524 (2009).
12. Cobley C. M., Chen J. Y., Cho E. C., Wang L. V., Xia Y. N.: *Chem. Soc. Rev.* 40, 44 (2011).
13. Sau T. K., Rogach A. L.: *Adv. Mater.* 22, 1781 (2010).
14. Sau T. K., Rogach A. L., Jackel F., Klar T. A., Feldmann J.: *Adv. Mater.* 22, 1805 (2010).
15. Žvátora P., Řezanka P., Prokopec V., Siegel J., Švorčík V., Král V.: *Nanoscale Res. Lett.* 6, 5 (2011).
16. Chen J. Y., Lim B., Lee E. P., Xia Y. N.: *Nano Today* 4, 81 (2009).
17. Skrabalak S. E., Chen J. Y., Sun Y. G., Lu X. M., Au L., Cobley C. M., Xia Y. N.: *Acc. Chem. Res.* 41, 1587 (2008).
18. Mazumder V., Lee Y., Sun S. H.: *Adv. Funct. Mater.* 20, 1224 (2010).
19. Mulvihill M. J., Ling X. Y., Henzie J., Yang P. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 132, 268 (2010).
20. Xu H. X., Suslick K. S.: *Adv. Mater.* 22, 1078 (2010).
21. Langer R., Vacanti J. P.: *Science* 260, 920 (1993).
22. Santos M. I., Tuzlakoglu K., Fuchs S., Gomes M. E., Peters K., Unger R. E., Piskin E., Reis R. L., Kirkpatrick C. J.: *Biomaterials* 29, 4306 (2008).
23. Huang X. H., Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A.: *Lasers Med. Sci.* 23, 217 (2008).
24. Opršal J., Knotek P., Pouzar M., Palarčík J., Novotný L.: *Chem. Listy* 107, 386 (2013).
25. Shukla R., Bansal V., Chaudhary M., Basu A., Bhonde R. R., Sastry M.: *Langmuir* 21, 10644 (2005).
26. De S., Mandal S.: *Colloids Surf., A* 421, 72 (2013).
27. Guo S. J., Wang E. K.: *Anal. Chim. Acta* 598, 181 (2007).
28. Bhattacharjee D., Dasgupta S., Bandyopadhyay S.: *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* 43, 1323 (2013).
29. Švorčík V., Siegel J., Šutta P., Mistřík J., Janíček P., Worsch P., Kolská Z.: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 102, 605 (2011).
30. Hu M. S., Chen H. L., Shen C. H., Hong L. S., Huang B. R., Chen K. H., Chen L. C.: *Nat. Mater.* 5, 102 (2006).
31. Wang G. Q., Tanaka H., Hong L., Matsuo Y., Niikura K., Abe M., Matsumoto K., Ogawa T., Ijio K.: *J. Mater. Chem.* 22, 13691 (2012).
32. Li W. K., Liu S. Q., Deng R. H., Zhu J. T.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 5865 (2011).
33. Yang J., Ichii T., Murase K., Sugimura H.: *Langmuir* 28, 7579 (2012).
34. Yang J., Ichii T., Murase K., Sugimura H., Kondo T., Masuda H.: *Chem. Lett.* 41, 392 (2012).
35. Wang H., Chen L. Y., Shen X. S., Zhu L. F., He J. T., Chen H. Y.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 51, 8021 (2012).
36. Roduner E.: *Chem. Soc. Rev.* 35, 583 (2006).
37. Wang N. Y., Rokhlin S. I., Farson D. F.: *Nanotechnology* 19, 7 (2008).
38. Kan C. X., Wang G. H., Zhu X. G., Li C. C., Cao B. Q.: *Appl. Phys. Lett.* 88, 3 (2006).
39. Švorčík V., Zehentner J., Rybka V., Slepíčka P., Hnatowicz V.: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 75, 541 (2002).
40. Kalyuzhny G., Vaskevich A., Schneeweiss M. A., Rubinstein I.: *Chem. – Eur. J.* 8, 3850 (2002).
41. Hilger A., Tenfelde M., Kreibitz U.: *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 73, 361 (2001).
42. Qi W. H., Huang B. Y., Wang M. P.: *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 635 (2009).
43. Hohne G. W. H.: *Thermochim. Acta* 403, 25 (2003).
44. Kan C. X., Zhu X. G., Wang G. H.: *J. Phys. Chem. B* 110, 4651 (2006).
45. Rao C. N. R., Kulkarni G. U., Thomas P. J., Edwards P. P.: *Chem. – Eur. J.* 8, 29 (2002).
46. Yang C. C., Huang W. L., Lin Y. H., Weng C. Y., Mo Z. Y., Chen Y. Y.: *IEEE Trans. Magn.* 47, 3535 (2011).
47. Kubo R.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 17, 975 (1962).
48. Siegel J., Lyutakov O., Rybka V., Kolská Z., Švorčík V.: *Nanoscale Res. Lett.* 6, 9 (2011).
49. Ye G. X., Zhang Q. R., Feng C. M., Ge H. L., Jiao Z. K.: *Phys. Rev. B* 54, 14754 (1996).
50. Ye G. X., Geng C. M., Zhang Z. R., Ge H. L., Zhang X. J.: *Chin. Phys. Lett.* 13, 772 (1996).
51. Wender H., de Oliveira L. F., Feil A. F., Lissner E., Migowski P., Meneghetti M. R., Teixeira S. R., Dupont J.: *Chem. Commun.* 46, 7019 (2010).
52. da Silva E. C., da Silva M. G. A., Meneghetti S. M. P., Machado G., Alencar M., Hickmann J. M., Meneghetti M. R.: *J. Nanopart. Res.* 10, 201 (2008).
53. Wender H., Goncalves R. V., Feil A. F., Migowski P., Poletto F. S., Pohlmann A. R., Dupont J., Teixeira S. R.: *J. Phys. Chem. C* 115, 16362 (2011).
54. Dupont J., de Souza R. F., Suarez P. A. Z.: *Chem. Rev.* 102, 3667 (2002).
55. Wender H., Migowski P., Feil A. F., Teixeira S. R., Dupont J.: *Coord. Chem. Rev.* 257, 2468 (2013).
56. Antonietti M., Kuang D. B., Smarsly B., Yong Z.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 43, 4988 (2004).
57. Migowski P., Dupont J.: *Chem. – Eur. J.* 13, 32 (2007).
58. Wender H., de Oliveira L. F., Migowski P., Feil A. F., Lissner E., Prechtel M. H. G., Teixeira S. R., Dupont J.: *J. Phys. Chem. C* 114, 11764 (2010).
59. Migowski P., Zanchet D., Machado G., Gelesky M. A., Teixeira S. R., Dupont J.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 6826 (2010).
60. Siegel J., Kolářová K., Vosmanská V., Rimpelová S., Švorčík V.: *Mater. Lett.* 113, 59 (2013).
61. Sarkar A., Kapoor S., Mukherjee T.: *Res. Chem. Intermed.* 36, 411 (2010).
62. Siegel J., Kvítek O., Ulbrich P., Kolská Z., Slepíčka P., Švorčík V.: *Mater. Lett.* 89, 47 (2012).
63. Amendola V., Bakr O. M., Stellacci F.: *Plasmonics* 5, 85 (2010).
64. Varkey A. J., Fort A. F.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*

- 29, 253 (1993).
65. Tao A. R., Habas S., Yang P.: *Small* 4, 310 (2008).
 66. Kolářová K., Vosmanská V., Rimpelová S., Švorčík V.: *Cellulose* 20, 953 (2013).
 67. Klaus T., Joerger R., Olsson E., Granqvist C. G.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 13611 (1999).
 68. Raffi M., Hussain F., Bhatti T. M., Akhter J. I., Hamed A., Hasan M. M.: *J. Mater. Sci. Technol.* 24, 192 (2008).
 69. Lima E., Guerra R., Lara V., Guzman A.: *Chem. Cent. J.* 7, 11 (2013).
 70. Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V. K., Nevěčná T., Zbořil R.: *J. Phys. Chem. B* 110, 16248 (2006).

J. Siegel, M. Staszek, and V. Švorčík (*Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Noble Metal Nanoparticles Deposited in Liquids**

This review summarizes basic information on some characteristics of metallic nanostructures with special emphasis on noble metal nanoparticles, basic information on the development in this field, especially on the size of metal nanostructures and their possible applications. The review is devoted to the techniques of preparation and characterization of Au and Ag nanoparticles (AuNPs, AgNPs) deposited in liquid media. In addition, the antibacterial effects of aqueous solutions of metal nanoparticles on selected bacterial strains (*E. coli*, *S. epidermidis*). While AgNP₄₋₆ completely inhibited both bacterial strains after 24 h, AuNPs exhibited pronounced inhibition selectivity regarding the specific nanoparticle size. Regardless of the AuNP size, no growth inhibition of *E. coli* occurred. In contrast, AuNP₄₋₆ showed the ability to inhibit the growth of *S. epidermidis*.