

# Sinteza nanočestica zlata mikroemulzijskom tehnikom

---

Guliš, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:719272>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE**

**Martina Guliš**

**SINTEZA NANOČESTICA ZLATA MIKROEMULZIJSKOM TEHNIKOM**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada:** prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

**Neposredni voditelj rada:** dr. sc. Marijan Gotić

**Članovi ispitnog povjerenstva:** prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

dr. sc. Marijan Gotić

prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

**Zagreb, srpanj 2015.**

*Posebne zahvale dugujem neposrednom voditelju, dr. sc. Marijanu Gotiću, zbog pružanja prilike za izradu završnog rada u atraktivnom području sinteze nanočestica zlata. Zahvaljujem mu na izboru teme završnog rada, njegovom vodstvu, stručnim savjetima, podršci i strpljenju tijekom izrade završnog rada. Završni rad je izrađen u Laboratoriju za sintezu novih materijala na Institutu „Ruđer Bošković“ (IRB-u).*

*Voditelju završnog rada, profesoru dr. sc. Stanislavu Kurajici, zahvaljujem na savjetima te podršci tijekom pisanja završnog rada.*

*Dr. sc. Goranu Dražiću s Kemijskog instituta u Ljubljani posebno zahvaljujem što je analizirao sintetizirane uzorke transmisijom elektronskom mikroskopijom atomske rezolucije (ARM 200 CF, JEOL). Taj uređaj jedan je od najboljih elektronskih mikroskopa u svijetu, a zahvaljujući dr. Dražiću koji je istinski ekspert u području elektronske mikroskopije, elektronski mikroskop je korišten u njegovom najzahtjevnijem „atomskom modu“ gdje se može postići rezolucija do 0,08 nm i tako vidjeti skupine atoma. Također, zahvaljujem mu i na gostoljubivosti tijekom boravka u Ljubljani na Kemijskom institutu, gdje sam mogla vidjeti iz prve ruke kako radi taj elektronski mikroskop. To je bilo jedno nadasve motivirajuće iskustvo.*

*Dr. sc. Tanji Jurkin (IRB) zahvaljujem na stručnim savjetima i pomoći koja je bila neophodna tijekom radiolitičke sinteze nanočestica zlata. Zahvaljujem joj također na podršci tijekom eksperimentalnog dijela i pisanja završnog rada.*

*Jasminu Foriću, tehničaru u Laboratoriju za sintezu novih materijala (IRB), posebno zahvaljujem na praktičnim savjetima koji su bili veoma korisni tijekom eksperimentalnog dijela izrade završnog rada, no zasigurno i za daljnji rad u laboratoriju.*

*Dr. sc. Lavoslav Sekovaniću, izv. prof. na Geotehničkom fakultetu u Varaždinu, zahvaljujem na kritičkom čitanju i primjedbama vezanim uz ovaj rad.*

*Na kraju, zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima, na njihovom strpljenju, razumijevanju i podršci tijekom studija.*

## SAŽETAK

Nanočestice zlata (AuNČ) sintetizirane su u mikroemulzijskom sustavu Triton X-100/voda/cikloheksan/1-pentanol pri čemu su kod sinteze mijenjani redukcijski uvjeti u mikroemulziji. Istraživane su tri mikroemulzijske sinteze; (i) sinteza AuNČ u mikroemulziji kod jakih redukcijskih uvjeta (dodatak NaBH<sub>4</sub>), (ii) sinteza AuNČ u mikroemulziji  $\gamma$ -zračenjem (radiolitička sinteza uz umjereno jake redukcijske uvjete) i (iii) sinteza AuNČ u mikroemulziji kod oksidacijskih uvjeta (dodatak vodene otopine NaOH). Sve sinteze odvijale su se na sobnoj temperaturi. Postupak sinteze započinje pripravom dviju mikroemulzija, A i B, od kojih Mikroemulzija A sadrži ione zlata (Au<sup>3+</sup>), dok Mikroemulzija B sadrži redukcijsko ili oksidacijsko sredstvo. Kada se Mikroemulzije A i B pomiješaju nastaje Mikroemulzija AB gdje dolazi do reakcije između mikroemulzijskih agregata, a time i do redukcije Au<sup>3+</sup> iona u Au<sup>0</sup> i nastajanja nanočestica zlata. Kada je u mikroemulziji B korišteno jako redukcijsko sredstvo NaBH<sub>4</sub>, prosječna veličina kristala zlata iznosi 11,7 nm što je utvrđeno iz proširenja difrakcijskih maksimuma. Prosječna veličina čestica na rubovima čestičnih agregata za isti uzorak mjerena elektronskom mikroskopijom iznosila je  $7 \pm 2$  nm. Kod radiolitičke sinteze Au<sup>3+</sup> ioni u mikroemulziji bili su reducirani  $\gamma$ -zračenjem. Redukcijska svojstva  $\gamma$ -zračenja bila su podešena propuhivanjem mikroemulzije plinovitim dušikom. Mikroemulzije koje nisu bile propuhane dušikom sadržavale su otopljeni kisik, a time i slabije redukcijske uvjete.  $\gamma$ -zračenjem mikroemulzija zasićenih kisikom dobivene su relativno veće nanočestice zlata (~12 nm) u odnosu na iste uvjete kod dušikom zasićenih mikroemulzija gdje su dobivene nanočestice prosječne veličine čestica 7-10 nm koje su nakon centrifugiranja djelomično agregirale u velike nanočestice promjera oko 150 nm. Dobivene velike nanočestice zlata posjeduju tiksotropna svojstva. Kod mikroemulzijske sinteze na sobnoj temperaturi kod oksidacijskih uvjeta u kiselom području (pH <7) ne nastaju nanočestice zlata. Pri identičnim uvjetima, ali u alkalnom području (pH > 7, jači oksidacijski uvjeti), nastaju dobro dispergirane nanočestice zlata promjera oko 12 nm. Sinteza nanočestica zlata u mikroemulziji kod alkalnog pH, ali ne i kod kiselog pH, može se objasniti oksidacijom alkoholnih skupina (-C-OH) u karbonilne skupine (>C=O) uz pomoć katalitičkog djelovanja hidroksilnih iona i zlata. Paralelno s katalitičkom oksidacijom alkoholnih skupina u mikroemulziji, ioni zlata (Au<sup>3+</sup>) reduciraju se u elementarno zlato (Au<sup>0</sup>) uz nastajanje nanočestica zlata.

**Ključne riječi:** nanočestice zlata, sinteza, mikroemulzija, micela, redukcija, kataliza, elektronska mikroskopija, UV-Vis spektroskopija

## SUMMARY

The gold nanoparticles (AuNPs) were synthesized in a microemulsion Triton X-100/water/cyclohexane/1-pentanol using various reducing agents. Basically, three microemulsion syntheses were studied; (i) the microemulsion synthesis of AuNPs using strong chemical reducing agent ( $\text{NaBH}_4$ ), (ii) the microemulsion synthesis of AuNPs using  $\gamma$ -irradiation (radiolytical synthesis at moderate reducing conditions) and (iii) the microemulsion synthesis of AuNPs at oxidising conditions (with the addition of NaOH aqueous solution). The syntheses were performed at room temperature. As the first step, Microemulsion A containing  $\text{Au}^{3+}$  ions and Microemulsion B containing reducing or oxidising agent were prepared separately. Then, the Microemulsion B was rapidly poured into Microemulsion A. While obtaining Microemulsion AB, a collision, coalescence and exchange of content between the microemulsion aggregates occurred. As a consequence the  $\text{Au}^{3+}$  ions were reduced to  $\text{Au}^0$  and the gold nanoparticles formed. When the strong chemical reducing agent  $\text{NaBH}_4$  was used in the microemulsion, the gold nanoparticles of 11,7 nm in size were obtained as determined on the basis of XRD line broadening. The mean particle size at the edges of aggregates for the same sample as measured by electron microscopy was  $7 \pm 2$  nm. In the next experiments the aureate ( $\text{Au}^{3+}$ ) ions in microemulsions were reduced using  $\gamma$ -irradiation. The reducing power of  $\gamma$ -irradiation was tuned by bubbling microemulsions with nitrogen gas. The microemulsions that were not bubbled contained dissolved oxygen and thus more oxidizing conditions in comparison to the nitrogen saturated microemulsions. Basically, the  $\gamma$ -irradiated oxygen-saturated microemulsions produced relatively larger gold nanoparticles (~12 nm) in comparison to the  $\gamma$ -irradiated nitrogen-saturated microemulsions (7-10 nm), which under isolation by centrifugation aggregated in huge nanoparticles of about 150 nm in size. These gold nanoparticles possessed thixotropic properties. In addition, the microemulsion synthesis of gold nanoparticles under oxidising condition was investigated. The microemulsion stirred at room temperature and at  $\text{pH} < 7$  containing no added reducing agent did not produce gold nanoparticles. At the identical experimental conditions and at  $\text{pH} > 7$  (oxidising conditions) the well-dispersed gold nanoparticles of 12 nm in size as measured using TEM were formed. Microemulsion synthesis of gold nanoparticles in the alkaline range, but not at an acidic pH, could be explained by the oxidation of alcoholic groups ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) into carboxylic groups ( $>\text{C}=\text{O}$ ) due to the catalytic action of hydroxyl ions and gold. In parallel with the catalytic oxidation of alcohol groups in microemulsion, the  $\text{Au}^{3+}$  ions reduced to  $\text{Au}^0$  with subsequently formation of gold nanoparticles.

***Key words:*** gold nanoparticles, synthesis, microemulsions, micelles, reduction, catalysis, electron microscopy, UV - Vis spectroscopy

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
2.1. Mikroemulzije.....	2
2.2. Površinski aktivne tvari (surfaktanti) i kosurfaktanti.....	4
2.3. Sinteza metalnih nanočestica mikroemulzijskom tehnikom.....	5
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	7
3.1. Popis kemikalija.....	7
3.2. Sinteza uzoraka.....	8
3.3. Uređaji korišteni za analizu sintetiziranih uzoraka.....	11
<b>4. REZULTATI</b> .....	16
4.1. Karakterizacija uzorka rendgenskom difrakcijom.....	16
4.2. Karakterizacija uzoraka transmisijskom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.....	19
4.3. Karakterizacija uzoraka UV-Vis spektroskopijom.....	38
<b>5. RASPRAVA</b> .....	43
5.1. Sinteza AuNČ u mikroemulziji kod jakih redukcijskih uvjeta.....	45
5.2. Radiolitička sinteza AuNČ u mikroemulziji kod umjereno jakih redukcijskih uvjeta.....	48
5.3. Radiolitička sinteza AuNČ kod oksidacijskih uvjeta.....	50
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	56
<b>7. LITERATURA</b> .....	57
<b>8. POPIS SIMBOLA I KRATICA</b> .....	60
<b>9. ŽIVOTOPIS</b> .....	61

## 1. UVOD

Nanočestice zlata imaju veliku primjenu u analitičkoj kemiji [1,2], biomedicini [3,4] i kao katalizatori [5-9]. Nanočestice zlata koriste se kao biosenzori [10,11], kao nosači za ciljanu isporuku lijeka do određenog mjesta u organizmu [12] te kao novi kontrastni [13,14] i radiosenzitizacijski agensi [15-17]. Iako je zlato izrazito inertan element, nanočestice zlata pokazuju jaku katalitičku aktivnost za oksidaciju alkohola i ugljičnog monoksida [6-9]. Pored toga, sinteza nanočestica zlata je jedan od najboljih modelnih sustava za istraživanje nukleacije i rasta kristala. Tijekom sinteze mnogi parametri utječu na fizičko-kemijska svojstva dobivenih nanočestica zlata [18]. Izbor redukcijskog sredstva i elektrostatska stabilizacija nanočestica zlata u vodenoj otopini spadaju u dva veoma važna parametra kod sinteze nanočestica zlata. Na primjer, kod sinteze nanočestica zlata klasičnim citratnim postupkom [19,20], citratni ioni imaju dvostruku ulogu: oni su redukcijsko sredstvo i istovremeno svojim negativnim nabojem stabiliziraju nanočestice zlata da ne talože u vodenom mediju. Međutim, citratni ioni kao slabo redukcijsko sredstvo ne mogu reducirati  $\text{Au}^{3+}$  ione u vodenoj otopini kod sobne temperature. Klasična sinteza citratnim postupkom se zbog toga odvija na temperaturama iznad 70 °C. U ovom radu nanočestice zlata sintetizirane su mikroemulzijskom tehnikom [21-24]. Mikroemulzije su stabilni disperzni sustavi koji se sastoje od vode, ulja i surfaktanta (površinski aktivne tvari). Inverzne mikroemulzije sadrže dispergirane kapljice vode u uljnoj fazi. Kapljice vode (vodene jezgre) u potpuno su obavijene zaštitnim monoslojem surfaktanta i zbog toga su dobro dispergirane u uljnoj fazi. U tako dobro dispergiranoj vodenoj fazi otopljeni metalni kationi mogu taložiti, hidrolizirati i/ili se reducirati. Međupovršinski sloj između vodene i uljne faze je veoma važan kod sinteze nanočestica i on u velikoj mjeri ovisi o izboru površinski aktivne tvari. U ovom radu kao površinski aktivna tvar korišten je Triton X-100 koji u svojem polarnom dijelu molekule sadrži oksietilenske grupe, a kao uljna faza korišten je cikloheksan. Kod sinteze nanočestica zlata korištene su dvije mikroemulzije; prva emulzija sadržavala je u vodenoj fazi ione zlata, a druga samo vodu ili redukcijsko sredstvo. Nakon miješanja dviju mikroemulzija sudaranjem i sraščivanjem mikroemulzijskih agregata dolazi do razmjene sadržaja te do kemijske reakcije i nastajanja nanočestica zlata. U ovom radu nanočestice zlata sintetizirane su u mikroemulziji uz podešavanje redukcijskih uvjeta; (i) sinteza nanočestica zlata u mikroemulziji kod jakih redukcijskih uvjeta (korišten je  $\text{NaBH}_4$  kao jaki kemijski reducens), (ii) sinteza nanočestica

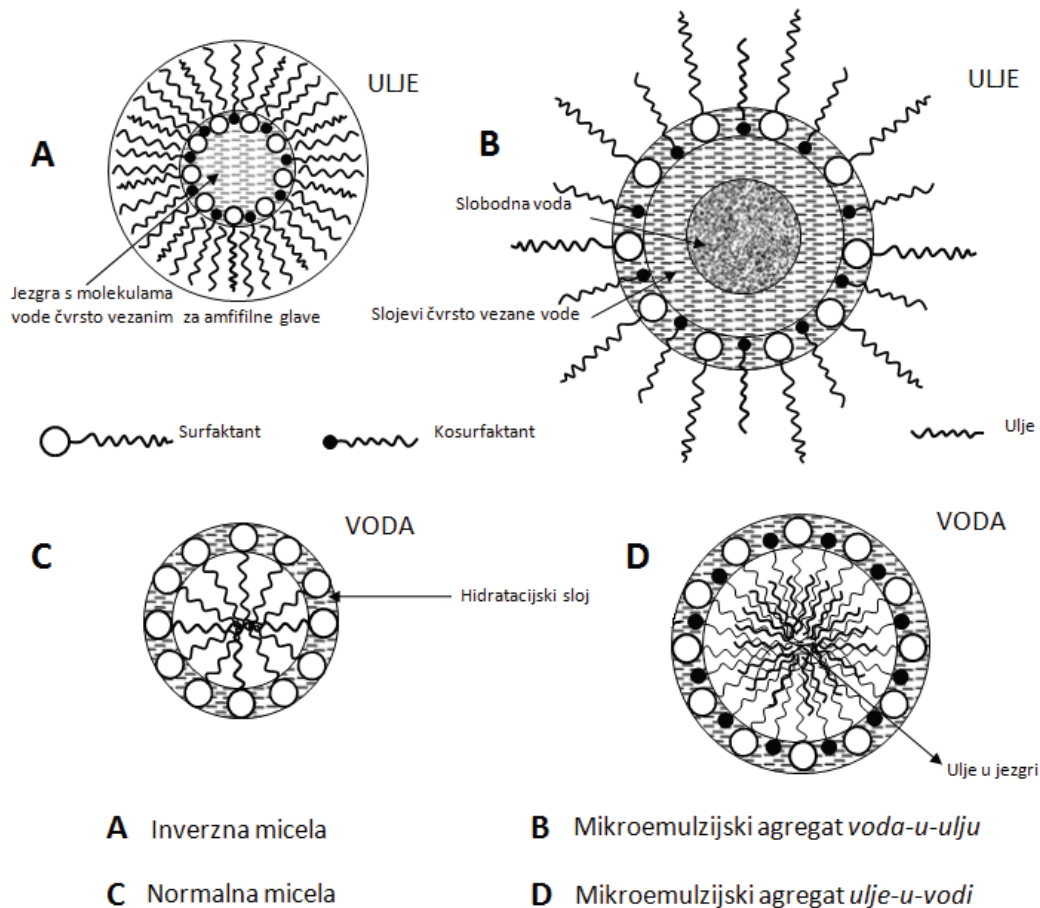


zlata u mikroemulziji  $\gamma$ -zračenjem kod umjereno jakih redukcijskih uvjeta (radiolitička sinteza) i (iii) sinteza nanočestica zlata u mikroemulziji kod oksidacijskih uvjeta (uz dodatak vodene otopine NaOH). Fizičko-kemijska svojstva sintetiziranih nanočestica istraživana su transmisivskom i pretražnom elektronskom mikroskopijom, rendgenskom difrakcijom i UV-Vis spektroskopijom. Rezultati ovog rada pokazali su da izbor redukcijskog sredstva kod mikroemulzijske sinteze ima veliki utjecaj na veličinu, stupanj disperzije i agregaciju nanočestica zlata. Također, u ovom radu je nedvojbeno pokazano da je nanočestice zlata moguće dobiti u oksidacijskim uvjetima, odnosno pokazano je da katalitička oksidacija alkohola u alkalnom pH dovodi do redukcije iona zlata i nastajanja nanočestica zlata.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Mikroemulzije

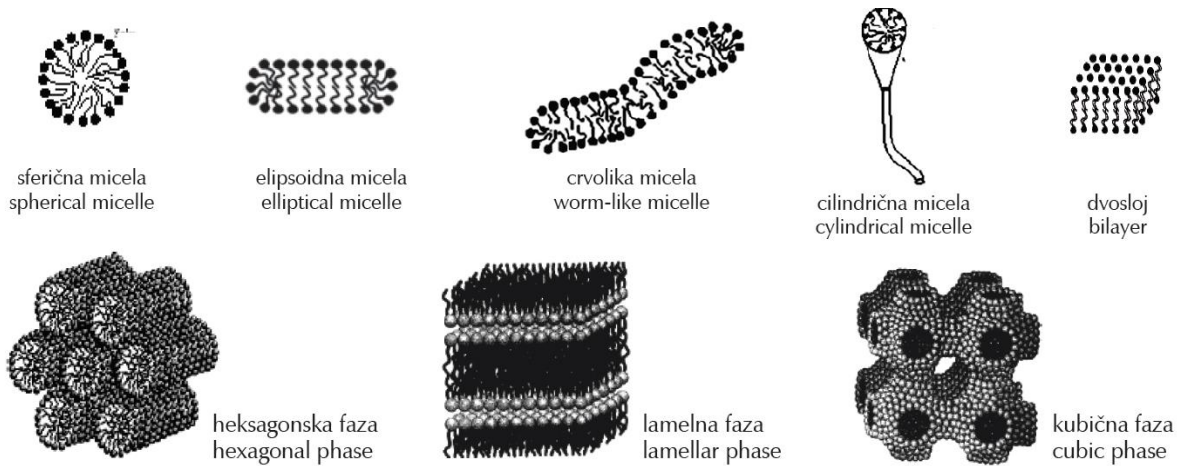
Mikroemulzije su termodinamički stabilni i optički izotropni prozirni sustavi, koji na makroskopskom nivou izgledaju kao bistre otopine. Međutim, na nano-nivou to su heterogeni sustavi jer sadrže dobro dispergirane vodene ili uljne agregate promjera manjih od 100 nm. Mikroemulzijske otopine sadrže ulje, vodu i amfifilne molekule (surfaktante i kosurfaktante). Po unutrašnjoj strukturi mikroemulzija može sadržavati kapljice ulja-u-vodi (u/v) stabilizirane međupovršinskim slojem surfaktanta i kosurfaktanta, kapljice vode u ulju (v/u) ili može biti bikontinuirana faza. Često se mikroemulzije koje sadrže kapljice vode-u-ulju nazivaju inverzne micelle, no inverzne micelle i mikroemulzije se razlikuju s obzirom na to da mikroemulzija sadrži slobodnu vodu u središtu agregata (Slika 1). Također, inverzni mikroemulzijski agregati sadrže mnogu veću količinu vode od inverznih micela i zato su mnogo pogodniji za sintezu nanočestica.



**Slika 1.** Slikoviti prikaz razlike između micela i mikroemulzijskih agregata. Za razliku od inverznih micela, mikroemulzije voda-u-ulju sadrže slobodnu vodu u središtu agregata [22,25].

Mikroemulzije su samoorganizirajući sustavi koji nastaju spontano na sobnoj temperaturi te za njihov nastanak nije potrebno dovesti dodatnu energiju. U mikroemulzijama amfilne molekule surfaktanta potpuno obavijaju kapljice pa disperzna faza i kontinuirana faza nisu u izravnom kontaktu. Kod surfaktanta koji se upotrebljavaju u mikroemulzijama postoji dobra uravnoteženost hidrofilnog i lipofilnog dijela molekule pa spontano stvaraju zakrivljeni oblik na granici dviju faza. Međupovršinska napetost u mikroemulzijama na granicama faza je veoma mala i iznosi otprilike  $10^{-6}$  -  $20 \text{ mN m}^{-1}$  za razliku od emulzija gdje ona iznosi oko  $20 - 50 \text{ mN m}^{-1}$ . Mikroemulzije imaju veliku graničnu površinu pa je u odnosu na emulzije potrebna veća količina surfaktanta. Mikroemulzijski agregati ne poprimaju samo sferične oblike nego oblik agregata ovisi o kemijskom sastavu, izboru surfaktanta, uljne i vodene faze,

koncentraciji surfaktanta, temperaturi, pH i ionskoj jakosti. Postoje elipsoidni, cilindrični, crvoliki, lančasti, dvoslojni i bikontinuirani oblici mikroemulzijskih agregata (Slika 2).

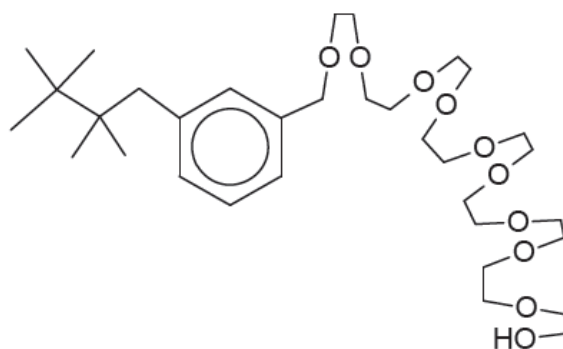


**Slika 2.** Mogući oblici i faze mikroemulzijskih agregata.

## 2.2. Površinski aktivne tvari (surfaktanti) i kosurfaktanti

Surfaktanti ili površinski aktivne tvari su amfifilne molekule građene od hidrofilne “glave” koja je ionska ili jako polarna skupina te hidrofobnog “repa” koji je najčešće dugi ugljikovodični lanac. Površinski aktivne tvari zbog svoje strukture imaju afinitet prema vodi, odnosno prema ulju. Glavna svojstva površinski aktivnih tvari su adsorpcija na međupovršini i samoorganizacija u razne supramolekulske strukture iznad kritične micelarne koncentracije. Površinski aktivne tvari stvaraju (mono)sloj na površini faza i time smanjuju površinsku napetost između dviju tekućina koje se inače ne miješaju te tako povećavaju stabilnost mikroemulzije. Veoma je važan izbor surfaktanta za fizikalno-kemijska i mikrostrukturna svojstva mikroemulzije. Prema vrsti hidrofilnog dijela molekule surfaktanti se mogu podijeliti na anionske, kationske, neionske i amfoterne. Anionski surfaktanti najbrojnija su skupina sa širokom primjenom. Oni se sastoje se od izrazito polarne negativno nabijene “glave” i malog kationa kao što je npr. natrijev ion. Neke podskupine anionskih surfaktanata su karboksilne kiseline ( $\text{RCOO}^- \text{M}^+$ ), sulfati ( $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ ) i sulfonati ( $\text{RSO}_3^- \text{M}^+$ ) te rjeđe fosfati. Disocijacijom kationskih i anionskih surfaktanata u vodenom mediju nastaje pozitivni ili negativni naboj na “glavi” molekule. Kod neionskih surfaktanata polarnost i veličina “glave” reguliraju topljivost u vodi i površinsku aktivnost. pH otopine ne utječe bitno na površinsku aktivnost neionskih surfaktanata i to je njihova prednost. Viši masni alkoholi, esteri i eteri polioeksoetilena i esteri glicerola i sorbitola su neke podskupine neionskih surfaktanata. Na

Slici 3 prikazan je tipičan neionski surfaktant Triton X-100 koji je bio korišten u ovom radu tijekom sinteze nanočestica zlata. Amfoterni (*zwitterion*) surfaktanti mogu imati i pozitivne i negativne funkcionalne skupine, ovisno o uvjetima u kojima se nalaze. Kosurfaktanti povećavaju topljivost surfaktanta i njihovu koncentraciju u međupovršinskom sloju te time smanjuju površinsku napetost na granici faza. Oni su po svojoj strukturi alkoholi s lancem od 4 do 8 ugljikovih atoma, primjerice 1-pentanol. Kosurfaktanti omogućuju znatno kompaktniji međupovršinski sloj s većom koncentracijom površinski aktivnih tvari i spontano nastajanje mikroemulzija s većom zakrivljenošću međupovršinskog sloja i manjim radijusom agregata.

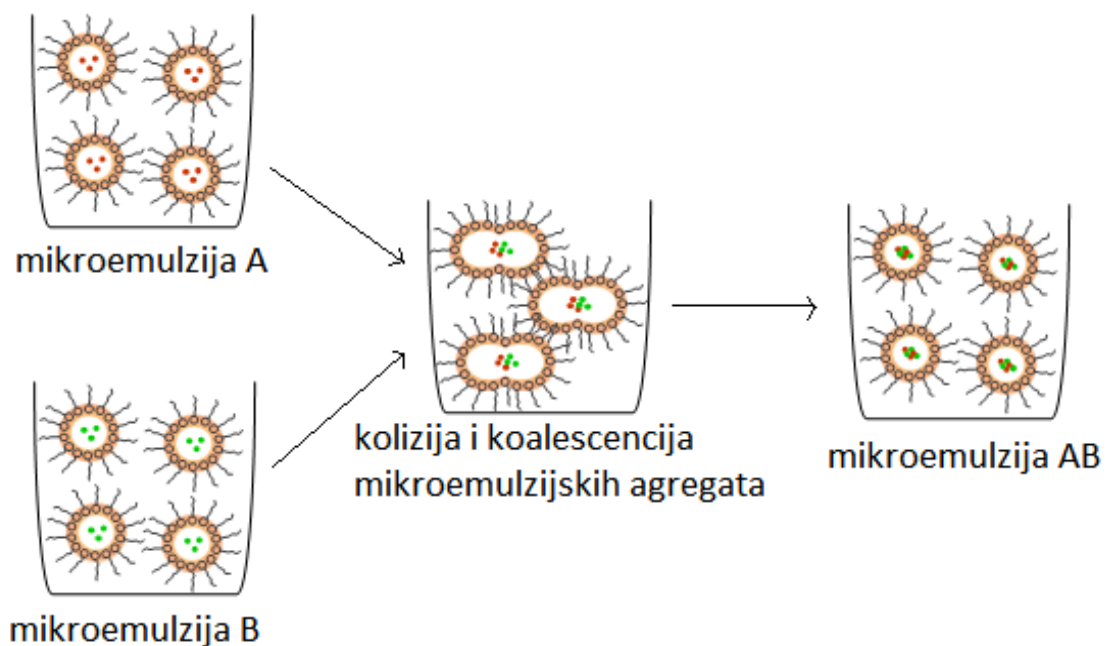


**Slika 3.** Kemijska struktura tipičnog neionskog surfaktanta; Triton X-100 – polioksietilen (9)-4-(1, 1, 3, 3-tetrametilbutil)fenil-eter.

### 2.3. Sinteza metalnih nanočestica mikroemulzijskom tehnikom

Nanočestice su čestice čija se veličina nalazi na nanoskali (najčešće 1 – 100 nm). One imaju bolja ili potpuno nova optička, elektronska, magnetska, površinska i mehanička svojstva od čestica mikrometarske veličine. Nanočestice i nanomaterijali imaju veliku primjenu u elektronici, fizici i dizajnu materijala. Upotrebljavaju se kao senzori, katalizatori, a sve više i u biomedicini. Jedan od načina sinteze anorganskih nanočestica izvodi se u mikroemulzijama *v/u*. U takvoj mikroemulziji kapljice vode okružene su monoslojem surfaktanta koji se u mikroemulziji samoorganizira tako da se svojim polarnim dijelom okrene prema kapljicama vode, a hidrofobnim dijelom prema uljnoj fazi. Na taj način surfaktant čini međusloj između uljne i vodene faze koji omogućava disperziju kapljica vode u ulju. Sol topiva u vodi otapa se u vodenoj jezgri mikroemulzije, a vodena jezgra služi kao nanoreaktor za sintezu nanočestica. Zbog male veličine vodene jezgre i nanočestice su male veličine. Kod sinteze nanočestica u mikroemulziji treba voditi računa o faznom ponašanju i topljivosti, prosječnoj koncentraciji

reagirajućih komponenti u vodenoj fazi, interakcijama među agregatima, omjeru voda/surfaktant, strukturi, svojstvima vodene kapljice i dinamičkom ponašanju mikroemulzija. Veličina čestice ovisi o veličini vodene jezgre agregata, a na nju se među ostalim može utjecati omjerom koncentracija vode i surfaktanta. Sinteza nanočestica mikroemulzijskom tehnikom može se odvijati miješanjem dviju mikroemulzija od kojih jedna sadrži kationski prekursor, a druga precipitacijski medij ili redukcijsko sredstvo. Sudaranjem i sraščivanjem mikroemulzijskih agregata dolazi do razmjene sadržaja te do kemijske reakcije i rasta čestica.



**Slika 4.** Prikaz miješanja dviju mikroemulzija kod sinteze nanočestica. Mikroemulzija A sadrži otopljene metalne soli, a Mikroemulzija B otopljeno redukcijsko sredstvo. Kada se mikroemulzije A i B pomiješaju dolazi do razmjena sadržaja i kolizije mikroemulzijskih agregata. Nastaje Mikroemulzija AB koja sadrži dispergirane nanočestice metala unutar mikroemulzijskih agregata.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Popis kemikalija

Tablica 1. prikazuje popis kemikalija korištenih u ovom radu.

**Tablica 1.** Popis kemikalija koje su korištene za sintezu uzoraka nanočestica zlata.

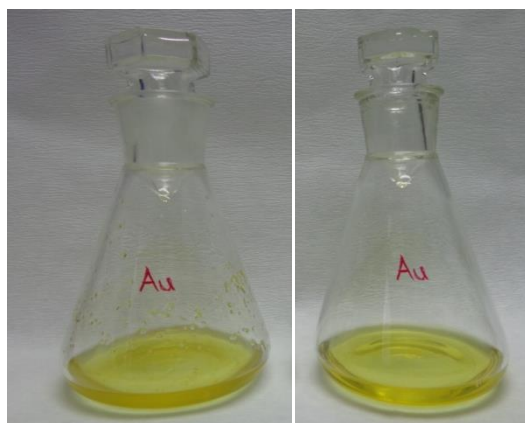
CIKLOHEKSAN	$C_6H_{12}$	Kemika	p.a.	Mr=84,16	1L $\approx$ 0,78 kg
TRITON X-100	$C_{34}H_{62}O_{11}$	Merck	p.a.	Mr=646,87	1L $\approx$ 1,05 kg
1-PENTANOL	$C_5H_{11}OH$	Kemika	p.a. i za kromatografiju	Mr=88,15	1L $\approx$ 0,82 kg
ETANOL apsolutni	$C_2H_6O$	Gram- Mol	p.a.	Mr=46,07	1L $\approx$ 0,79 kg
ACETON	$C_3H_6O$	Kemika	p.a.	Mr=58,08	1L $\approx$ 0,79 kg
NATRIJEV BORHIDRID	$NaBH_4$	Merck	p.a.	Mr=37,83	w=98%
ZLATO (III) KLORID TRIHIDRAT	$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	Sigma Aldrich		Mr=196,97	
NATRIJEV HIDROKSID	$NaOH$	Kemika	p.a.	Mr=40,00	w=98%

Za mjerenje pH vrijednosti mikroemulzija nakon sinteze korišten pH papir s četiri indikatora (pH-Fix 0-14, proizvođač MACHEREY-NAGEL).

### 3.2. Sinteza uzoraka

U ovom radu sintetizirano je sedam uzoraka nanočestica zlata (AuNČ) mikroemulzijskom tehnikom, odnosno sintetizirane su tri serije uzoraka; (i) sinteza AuNČ u mikroemulziji uz dodatak jakog redukcijskog sredstva ( $\text{NaBH}_4$ ), (ii) sinteza AuNČ u mikroemulziji uz redukciju  $\text{Au}^{3+}$  iona  $\gamma$ -zračenjem (radiolitička sinteza) i (iii) sinteza AuNČ u mikroemulziji kod oksidacijskih uvjeta (uz dodatak vodene otopine NaOH). Sve sinteze odvijale su se na sobnoj temperaturi. Dodatni osmi uzorak sintetiziran je u prisustvu 1-pentanola kod oksidacijskih uvjeta, da bi se razjasnio mehanizam nastajanja nanočestica zlata kod oksidacijskih uvjeta.

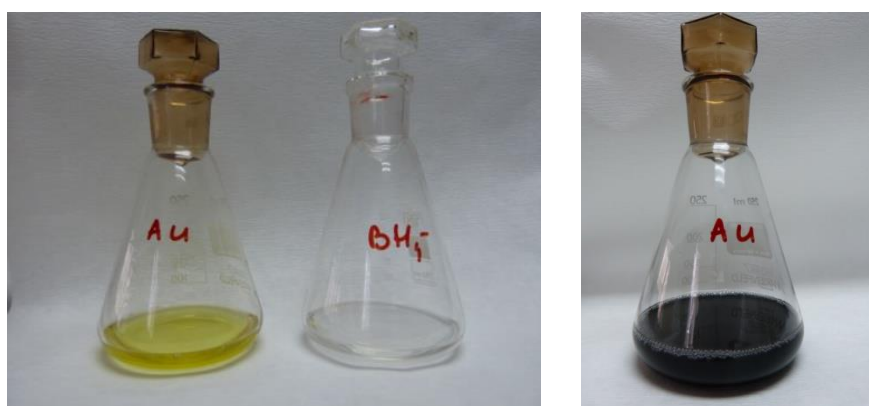
Uzorak MAu-1 je sintetiziran tako da se pripreve dvije mikroemulzije; Mikroemulzija A i Mikroemulzija B. Mikroemulzija A se pripravlja na sljedeći način: u Erlenmeyerovu tikvicu stavi se magnet obložen teflonom te se ulije (otpipetira) 28 mL cikloheksana i zatim doda 3 mL Tritona X-100 i sve se promiješa na magnetskoj mješalici. U tikvicu se doda 1 mL 4 %-tne vodene otopine  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  koja je bila prethodno pripravljena. Mikroemulzija se miješa 5 do 10 minuta. Dobivena mikroemulzija je mutno žute boje. Nakon miješanja doda se 1 mL 1-pentanola dok se mikroemulzija ne razbistri. Ukoliko se mikroemulzija nakon dodatka 1 mL 1-pentanola ne razbistri doda se još par kapi 1-pentanola. Mikroemulzija A je identična za sve uzorke. U drugu tikvicu (Mikroemulzija B) otpipetira se 28 mL cikloheksana i doda se 3 mL Tritona X-100. Nakon miješanja otopine doda se vodena faza, 1 mL prethodno svježe pripravljene otopine 0,4 M  $\text{NaBH}_4$ /0,4 M NaOH. Mikroemulzija B poprimi mutno bijelu boju koja nestaje nakon dodatka 1 mL 1-pentanola. Mikroemulzija B sa natrijevim borhidridom koji služi kao redukcijsko sredstvo ulije se u Mikroemulziju A koja sadrži ione zlata ( $\text{Au}^{3+}$ ) te se smjesa mikroemulzija promiješa.



a)

b)

**Slika 5.** Mikroemulzija A s otopljenim  $\text{Au}^{3+}$  ionima (a) koja se nakon dodatka male količine 1-pentanola kao kosurfaktanta potpuno razbistri (b).



a)

b)

**Slika 6.** (a) Erlenmeyerova tikvica s oznakom Au prikazuje bistru žutu Mikroemulziju A koja sadrži  $\text{Au}^{3+}$  ione, dok druga Erlenmeyerova tikvica prikazuje bistru prozirnu Mikroemulziju B koja sadrži jako redukcijsko sredstvo  $\text{Na}^+\text{BH}_4^-$ . Kad se Mikroemulzija B ulije u Mikroemulziju A nastaje crna Mikroemulzija AB (b) zbog trenutne redukcije  $\text{Au}^{3+}$  iona u  $\text{Au}^0$  (nastajanje nanočestica zlata, uzorak MAu-1).

U početku mikroemulzija postaje crvenkasta, dok daljnjim dodavanjem i miješanjem postaje tamno-ljubičasta, odnosno crna. Dobivena crna mikroemulzija se centrifugira kako bi se dobio talog za analizu. Postupak je sljedeći: u mikroemulziju se doda 7 mL acetona da se naruši stabilnost mikroemulzije, odnosno da se odvoji vodena i uljna faza. Prvo centrifugiranje je na 15000 rpm u trajanju od 7 min. Uzorak se ispiri tri puta s etanolom uz 5 minuta



centrifugiranja pri 13000 rpm te jednom na kraju acetonom i zatim se 5 minuta centrifugira pri 13000 rpm. Koristila se ScanSpeed 2236R High-Speed centrifuga.

Uzorak MAu-2 sintetizira se tako da se Mikroemulzija B pripravi na način da je vodena faza 1 mL H<sub>2</sub>O. Mikroemulzija B ulije se u Mikroemulziju A, smjesa se promiješa te se prebaci u tikvicu za zračenje i propuše se 15 minuta sa dušikom. Nakon toga uzorak je stavljen na zračenje u panoramski izvor  $\gamma$  zračenja <sup>60</sup>Co, na Institutu Ruđer Bošković. Absorbirana doza iznosila je 30 kGy. Mikroemulzija se nakon zračenja centrifugira kod 13000 rpm, 5 minuta, zatim na 20000 rpm, 10 minuta. Sedimentirani talog stavi se u vakuum sušionik na 24 h.

Uzorak MAu-3 sadrži dvostruko veću koncentraciju zlata u odnosu na uzorak MAu-2. To je postignuto tako da Mikroemulzija A nije mješana s Mikroemulzijom B, već je sama Mikroemulzija A propuhana 15 minuta s dušikom, a zatim je uzorak je stavljen na zračenje u panoramski izvor  $\gamma$  zračenja <sup>60</sup>Co, na Institutu Ruđer Bošković. Absorbirana doza iznosila je 30 kGy.

Uzorak MAu-4 sintetizira se tako da se Mikroemulzija B pripravi na isti način kao kod uzorka MAu-2. Mikroemulzija B se ulije u Mikroemulziju A, zatim se mikroemulzije promiješaju te se prebace u tamnu tikvicu za zračenje. Uzorak nije propuhan dušikom, što znači da je u mikroemulziji prisutan otopljeni kisik. Kao redukcijsko sredstvo koristi se  $\gamma$ -zračenje prema identičnim uvjetima kao kod uzorka MAu-2.

Uzorak MAu-5 sintetizira se tako da se Mikroemulzija B pripravi na način da je vodena faza 1 mL 0,4 M svježe pripremljene otopine NaOH. Nakon što se Mikroemulzija B ulije u Mikroemulziju A, smjesa mikroemulzija se promiješa. Smjesa mikroemulzija se ne propuhuje dušikom, a kao redukcijsko sredstvo koristi se  $\gamma$ -zračenje.

Uzorak MAu-6 sintetiziran je tako da se Mikroemulzija B pripremi na način da je vodena faza 1 mL H<sub>2</sub>O. Mikroemulzija B ulije se u Mikroemulziju A te se smjesa mikroemulzija promiješa. Dobivena mikroemulzija miješa se na sobnoj temperaturi pomoću magnetske mješalice.

Uzorak MAu-7 sintetiziran je tako da se Mikroemulzija B pripravi na način da je vodena faza 1 mL 0,4 M svježe pripremljene otopine NaOH. Dodavanjem otopine natrij-hidroksida pH mikroemulzije prebacuje se iz kiselog u alkalno područje. Mikroemulzija B se ulije u Mikroemulziju A te se smjesa mikroemulzija promiješa. Dobivena mikroemulzija se miješa

na sobnoj temperaturi pomoću magnetske mješalice. Kod ove sinteze nije dodavano redukcijsko sredstvo, vodena otopina NaOH stvara oksidacijske uvjete u vodenoj fazi.

**Tablica 2.** Sastav mikroemulzije B i postupak nakon miješanja s Mikroemulzijom A.

	MAu-1	MAu-2	MAu-3	MAu-4	MAu-5	MAu-6	MAu-7
Cikloheksan, 28 mL	+	+	+	+	+	+	+
Triton, 3 mL	+	+	+	+	+	+	+
0,4 M NaOH/0,4 M NaBH <sub>4</sub> , 1 mL	+	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O, 1 mL	-	+	-	+	-	+	-
γ-zračenje	-	+	+	+	+	-	-
Propuhivanje s N <sub>2</sub>	-	+	+	-	-	-	-
0,4 M NaOH, 1 mL	-	-	-	-	+	-	+

### 3.3. Uređaji korišteni za analizu sintetiziranih uzoraka

UV-Vis spektari uzoraka zlata snimljeni su na UV/Vis/NIR spektrometru *Shimadzu* model UV-3600 u Laboratoriju za sintezu novih materijala (IRB). Kvarcne kivete imale su duljinu optičkog puta 1 cm.

Za strukturna karakterizaciju uzoraka difrakcijom rendgenskim zrakama korišten je uređaj APD 2000, *ItalStructures*, Riva Del Garda, Italija koji se nalazi u Laboratoriju za sintezu novih materijala (IRB). Difraktometar je namijenjen praškastim uzorcima te koristi CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) zračenje (uvjeti: 40 kV i 30 mA, grafitni monokromator, NaI-Tl detektor). Rendgenski difraktogrami su snimljeni u području od 10–120° s korakom od 0.03° i zadržavanjem od 23 sekunde po koraku pri 20 °C. Uzorci su stavljeni u tankom sloju na silicijsku pločicu koja je brušena tako da ne pokazuje maksimum u rendgenskom difraktogramu.

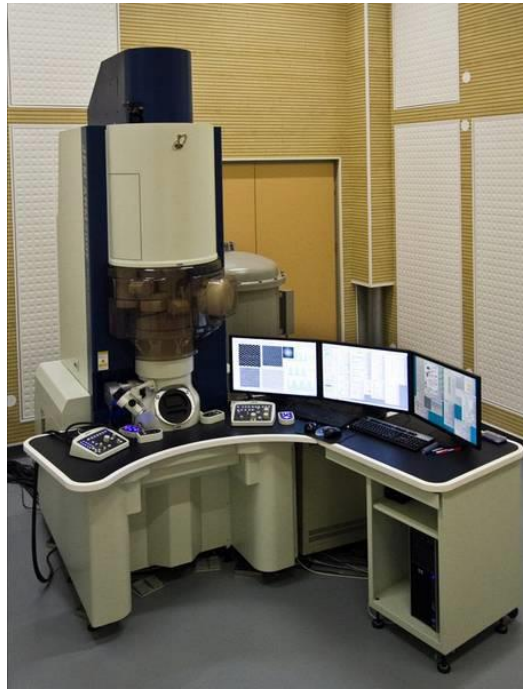
Pretražna mikroskopija emisijom elektrona primjenom polja (engl. “Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) napravljena je u Laboratoriju za sintezu novih materijala na

Institutu „Ruđer Bošković“ u Zagrebu. Za mikrostrukturnu karakterizaciju uzoraka korišten je model JSM-7000F koji je spojen s Oxford EDS/INCA 350 energijski razlučujućim rendgenskim spektrometrom (engl. Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDS). Engleski izraz “Field Emission Scanning Electron Microscopy” (FESEM) prevodi se u hrvatskom jeziku kao “Pretražna mikroskopija emisijom elektrona primjenom polja”. U ovom radu koristiti će se engleska skraćenica FESEM. Praškasti uzorci nanošeni su na vodljivu grafitnu traku, dok su vlažni uzorci iz mikroemulzije nanoseni na pločicu silicija i zatim sušeni na sobnoj temperaturi.



**Slika 7.** Pretražni elektronski mikroskop FESEM model JSM-7000F na Zavodu za kemiju materijala (IRB)

Transmisijski elektronski mikroskop atomske rezolucije sa Cs korektorom, model ARM 200 CF, JEOL koji se nalazi na Kemijskom institutu u Ljubljani na Zavodu za kemiju materijala korišten je također za karakterizaciju sintetiziranih uzoraka. Uzorci su nanošeni na bakrene mrežice te su nakon toga dodatno osušeni prije same analize u vakuum sušioniku prilagođenom nosaču uzoraka za ARM (engl. Atomic Resolution Microscope).

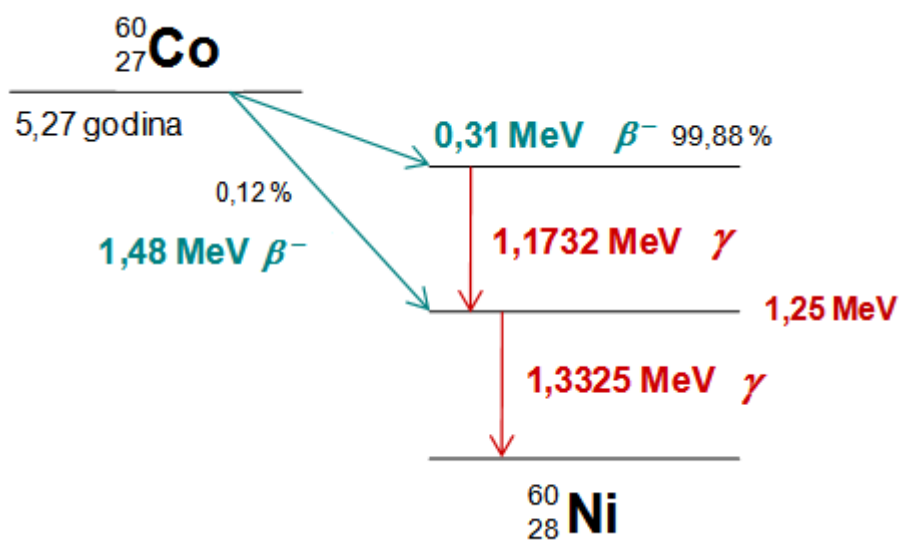


**Slika 8.** Transmisijski elektronski mikroskop atomske rezolucije, ARM 200 CF, JEOL, korišten za mikrostrukturnu karakterizaciju uzoraka u ovom radu. Uređaj se nalazi na Kemijskom institutu u Ljubljani.

Mikroemulzije su bile izložene  $\gamma$ -zračenju koristeći  $^{60}\text{Co}$  izvor na Zavodu za sintezu novih materijala na Institutu „Ruđer Bošković“ prikazan na Slici 9. Slika 10 pokazuje shemu radioaktivnog raspada  $^{60}\text{Co}$ . Brzina doze  $\gamma$ -zračenja bila je oko  $6 \text{ kGy h}^{-1}$  dok je apsorbirana doza bila  $30 \text{ kGy}$ . pH je mjereno pH papirom s četiri indikatorske trakice (pH-Fix 0-14, proizvođač MACHEREY-NAGEL). pH mikroemulzija podvrgnutih  $\gamma$ -zračenju bio je u kiselom području kod uzoraka MAu-2, MAu-3 i MAu-4, a u alkalnom području kod uzoraka MAu-5. U jednoj seriji eksperimenata korišten je plinoviti dušik za propuhivanje mikroemulzija prije izlaganja  $\gamma$ -zračenju (uzorci MAu-2 i MAu-3) dok je u drugoj seriji eksperimenata mikroemulzija bila izložena  $\gamma$ -zračenju u prisutnosti otopljenog kisika u vodi (uzorci MAu-4 i MAu-5).

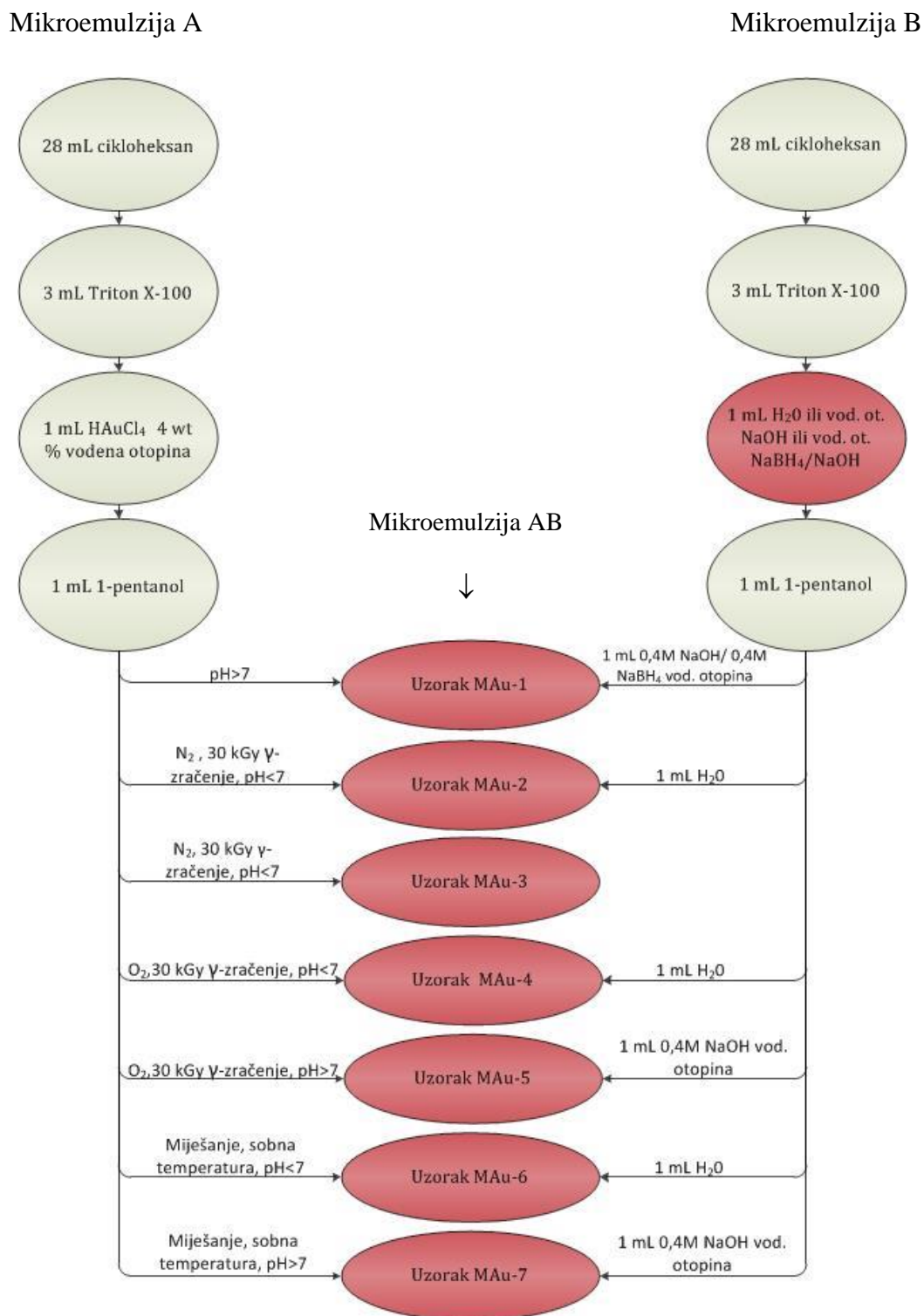


**Slika 9.** Izvor  $\gamma$ -zračenja,  $^{60}\text{Co}$ , na Zavodu za kemiju materijala na Institutu „Ruđer Bošković“.



**Slika 10.** Shema radioaktivnog raspada  $^{60}\text{Co}$ . Vrijeme poluraspada  $^{60}\text{Co}$  je 5,27 godina.

**Shema 1.** Shematski prikaz mikroemulzijske sinteze naočestica zlata (uzorci od MAu-1 do MAu-7).



## 4. REZULTATI

### 4.1. Karakterizacija uzorka rendgenskom difrakcijom

Slika 11 prikazuje rendgenski difraktogram uzorka MAu-1 (a) i MAu-3 (b). Difrakcijski maksimumi kod oba uzorka u potpunosti se poklapaju s difrakcijskim maksimumima zlata, prema ICDD (International Centre for Diffraction Data) kartici br. 04-0784, što ukazuje da se oba uzorka sastoje od čestica zlata. Difrakcijski maksimumi indeksirani su Millerovim indeksima također prema ICDD kartici broj 04-0784. Difrakcijski maksimumi su prošireni što ukazuje na činjenicu da je veličina kristala zlata u nano području. Na osnovi proširenja difrakcijskih maksimuma moguće je procijeniti veličinu kristala prema Scherrerovoj jednadžbi uz uvjet da ne postoje naprezanja kristala koja dodatno proširuju difrakcijski maksimum:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

gdje je  $D_{hkl}$  prosječna veličina kristala okomito na mrežne ravnine  $hkl$  u kristalu,  $K$  je korekcijski faktor ( $K = 0,94$  za sferne čestice),  $\lambda$  označava valnu duljinu  $\text{CuK}\alpha$  zračenja (0,15406 nm),  $\theta$  je Braggov kut, a  $\beta_{1/2}$  stvarna puna širina na polovici difrakcijskog maksimuma (engl. FWHM – the full width at half maximum). Stvarna  $\beta_{1/2}$  se dobiva tako da se od mjerene  $\beta_{1/2}$  mjer oduzme  $\beta_{1/2}$  inst zbog instrumentalnog proširenja maksimuma do kojeg dolazi zbog različitih nesavršenosti instrumenta.  $\beta_{1/2}$  inst za rendgenski difraktometar na kojem je bio analiziran uzorak je približno  $0,05^\circ$  kod  $2\theta = 38,6^\circ$ . Postupak određivanja prosječne veličine kristala uzorka MAu-1 je sljedeći: odredi se  $\beta_{1/2}$  mjer ( $0,76^\circ$ ) za najintenzivniji maksimum kod  $2\theta = 38,6^\circ$  ( $\theta = 19,3^\circ$ ). Stvarna  $\beta_{1/2}$  inst je jednaka  $\beta_{1/2}$  inst =  $0,76^\circ - 0,05^\circ = 0,71^\circ$  (0.01234 rad). Stupnjevi se pretvaraju u radijane prema formuli:

$$1^\circ = 0.0174 \text{ rad}$$

$$\theta = 19,30925^\circ = 0,0174 \cdot \frac{38,61849}{2} = 0,33598 \text{ rad}$$

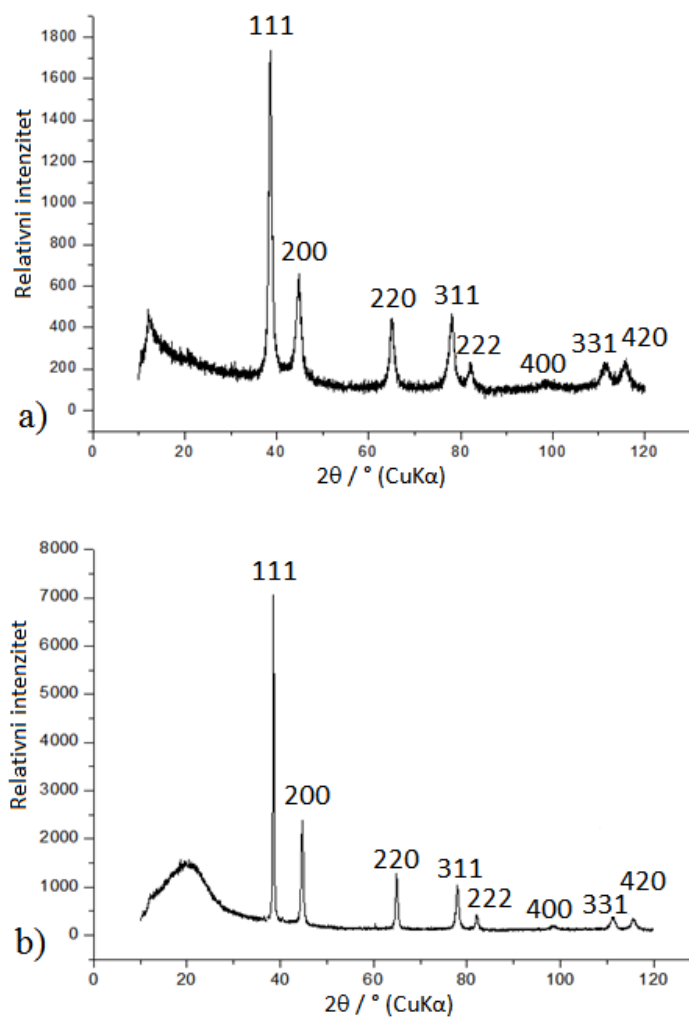
$$D_{hkl} = \frac{0,94 \cdot 0,15406 \text{ nm}}{0,01234 \cdot \cos(0,33598)}$$

$$D_{111}(\text{MAu-1}) = 11,7 \text{ nm}$$

Prosječna veličina kristala okomita na mrežne ravnine 111 je 11.7 nm. Na isti način određena je veličina kristala okomita na mrežne ravnine 111 uzorka MAu-3.  $\beta_{1/2}$  mjer iznosi je  $0,26866^\circ$ , dok najintenzivniji maksimum kod  $2\theta = 38,52^\circ$  ( $\theta = 19,26^\circ$ ). Na temelju tih podataka izračunata prosječna vrijednost Au nanokristala u uzorku MAu-3 iznosi:

$$D_{111}(\text{MAu-3}) = 38,1 \text{ nm.}$$





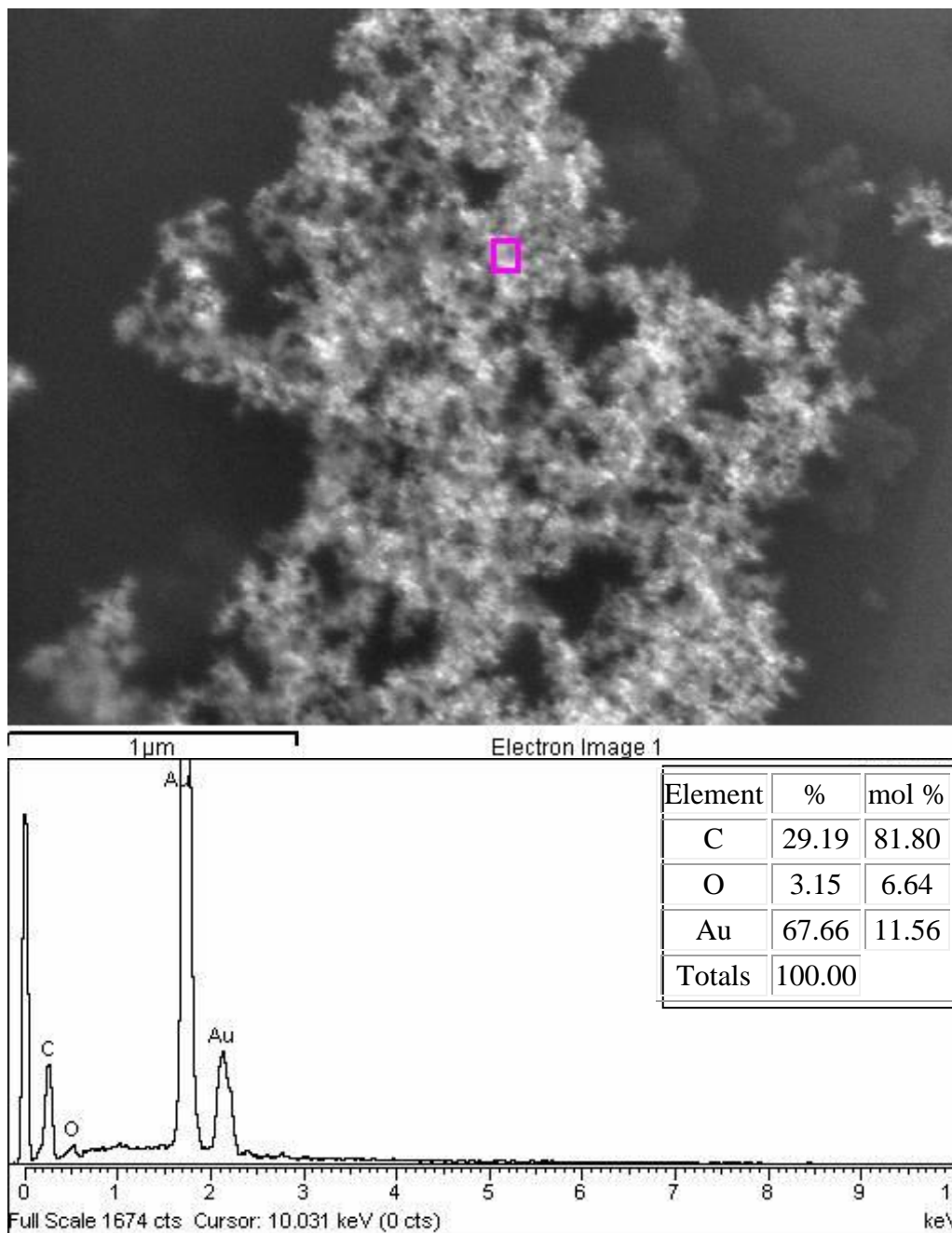
**Slika 11.** Difrakcijska slika nanočestica zlata uzorka MAu-1 (a) i uzorka MAu-3 (b) koji su karakterizirani na osnovi ICDD (International Centre for Diffraction Data) kartice br. 04-0784. Brojevi iznad difrakcijskih maksimuma predstavljaju Millerove indekse. Difrakcijski maksimumi indeksirani su Millerovim indeksima također na osnovi ICDD kartice broj 04-0784. Prosječna veličina nanokristala zlata u uzorku MAu-1 iznosi 11,7 nm, dok u uzorku MAu-3 iznosi 38,1 nm.

#### **4.2. Karakterizacija uzoraka transmisijskom i pretražnom elektronskom mikroskopijom**

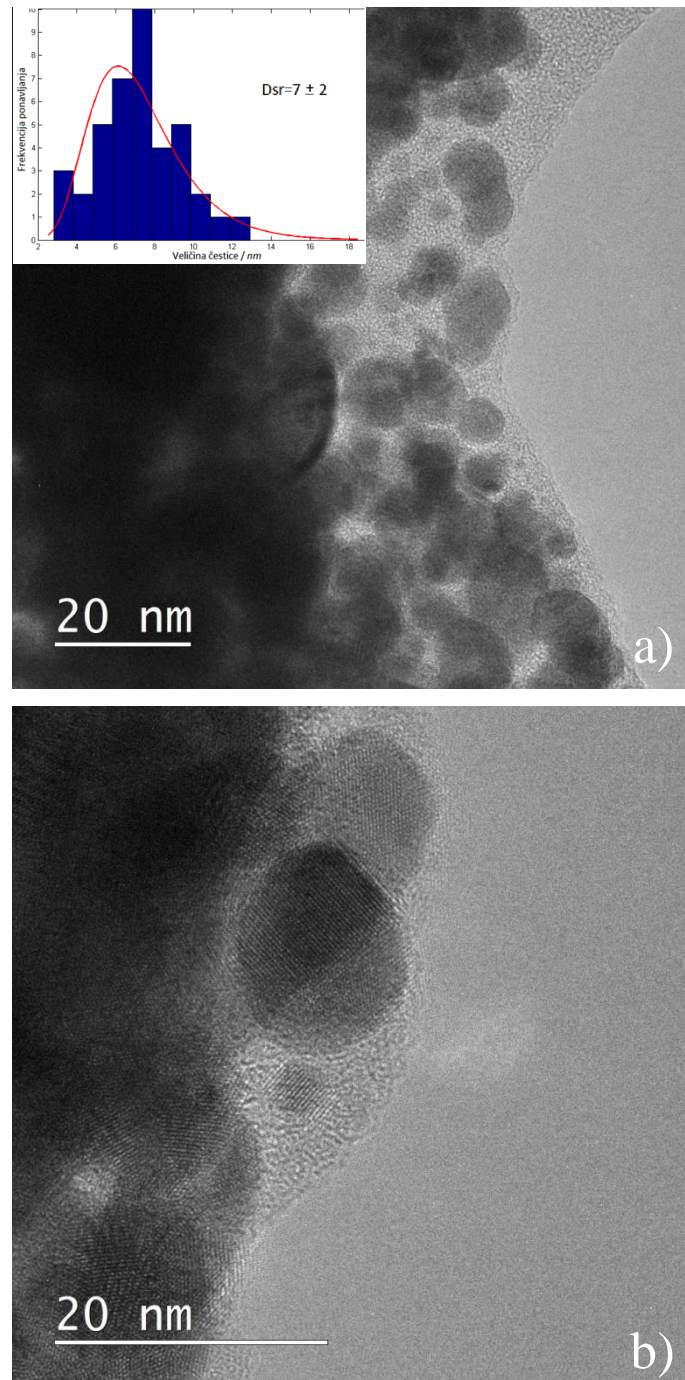
Slika 12 prikazuje pretražnu elektronsku mikrografiju te energijski razlučujući rendgenski spektar (ERRS) uzorka MAu-1. Mikrografija prikazuje diskretne nanočestice koje su djelomično agregirane. ERRS analiza daje kvantitativni sastav elemenata pronađenih u uzorku unutar označenog područja na mikrografiji. Maksimumi u ERRS-u odgovaraju pronađenim elementima. Množinski (atomski) udio zlata iznosi 11,56 %, kisika 6,64 % te ugljika 81,80%. Veliki relativni udio ugljika u označenom području je djelomično zbog grafitne podloge na koju je nanesen uzorak. Elektroni koji padaju na uzorak prodiru dovoljno duboko da prođu kroz praškasti uzorak do grafitne podloge, tako da ugljik iz podloge doprinosi ukupno nađenom ugljiku. Ugljik koji pripada uzorku (ne zna se točno koji udio od ukupnog ugljika) proizlazi iz organskih molekula adsorbiranih na nanočesticama zlata.

Slika 13 prikazuje TEM mikrografiju uzorka MAu-1. Na Slici 13a se vide veliki kompaktni agregati ali i diskretne nanočestice veličine oko 10 nm. Na slici je umetnut histogram distribucije čestica, a srednja veličina čestica iznosi  $7 \pm 2$  nm. Distribucija je određena matematičkom prilagodbom pomoću funkcije Log Normal. Pri većem povećanju vide se pseudo sferične nanočestice zlata čija je veličina 5-10 nm i obavijene su organskim slojem.

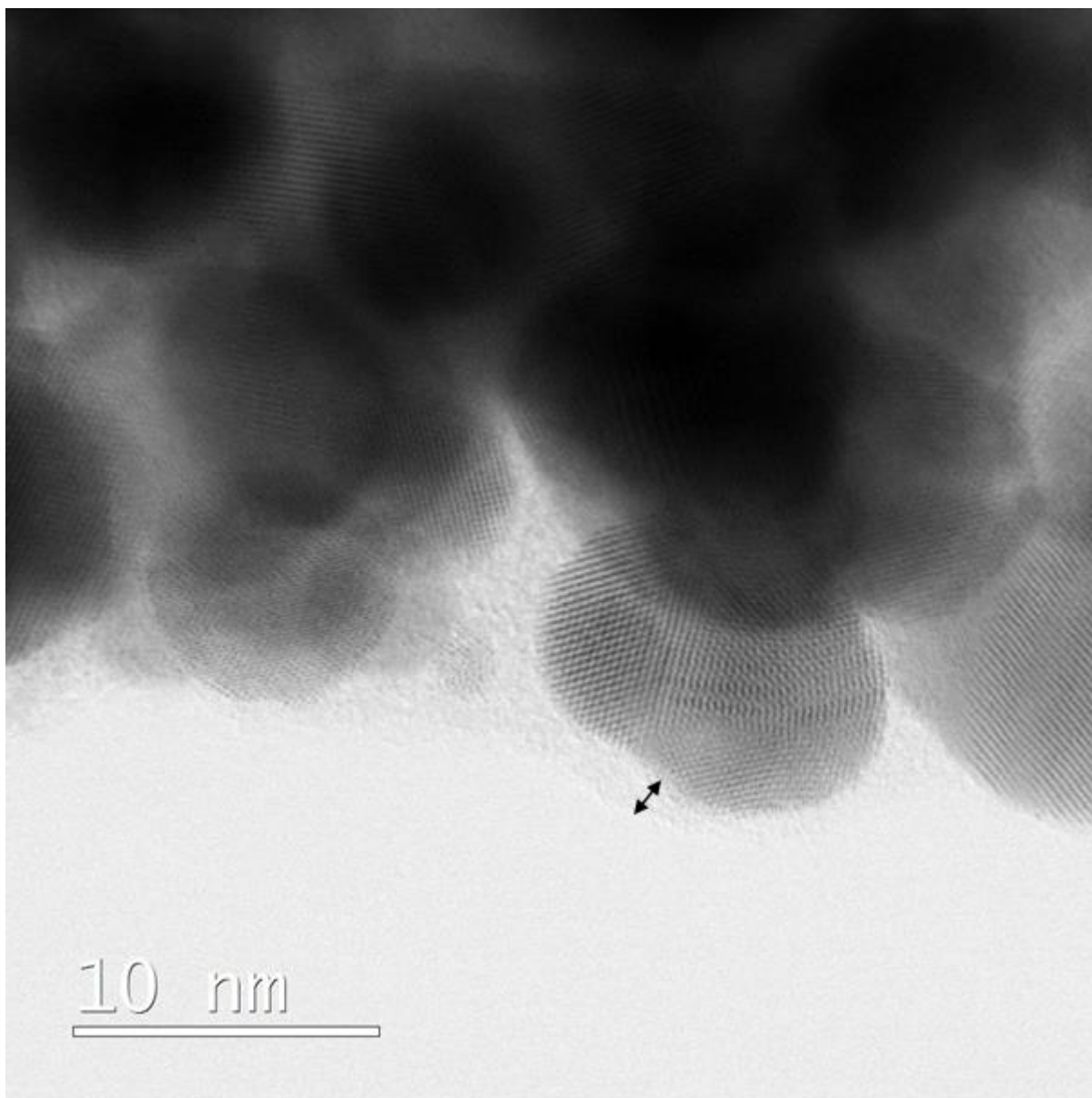
Slika 14 prikazuje visokorezolucijsku TEM mikrografiju uzorka MAu-1, a strelica na slici označava debljinu organskog sloja koja na tom mjestu iznosi 0,94 nm. Vide se također ekvidistantne plohe nanokristala zlata.



**Slika 12.** Pretražna elektronska mikrografija i energijski razlučujući rendgenski spektar (ERRS) uzorka MAu-1. Na mikrografiji su vidljivi agregati diskretnih (razlučivih) nanočestica. Maksimumi u ERRS-u odgovaraju elementima nađenim u malom području uzorka označenog kvadratom na elektronskoj mikrografiji, a tablicom unutar ERRS-a prikazan je kvantitativni sastav elemenata u tom malom području.



**Slika 13.** TEM mikrografije uzorka MAu-1. Ispitivani uzorak je izolirani i redispergirani talog. Vidljivi su veliki kompaktni agregati na čijoj se periferiji (desno) vide diskretne nanočestice veličine oko 10 nm (a). Umetnuta slika prikazuje histogram distribucije čestica uzorka MAu-1 napravljen u MATLAB-u (a). Srednja veličina čestica ( $D_{sr} = 7 \pm 2$  nm) određena je matematičkom prilagodbom pomoću funkcije Log Normal. Kod većeg povećanja (visokorezolucijska mikrografija) vidljive su pseudo sferične nanočestice zlata veličine 5-10 nm obavijene organskim slojem. Vidljive su ekvidistantne plohe nanokristala zlata.



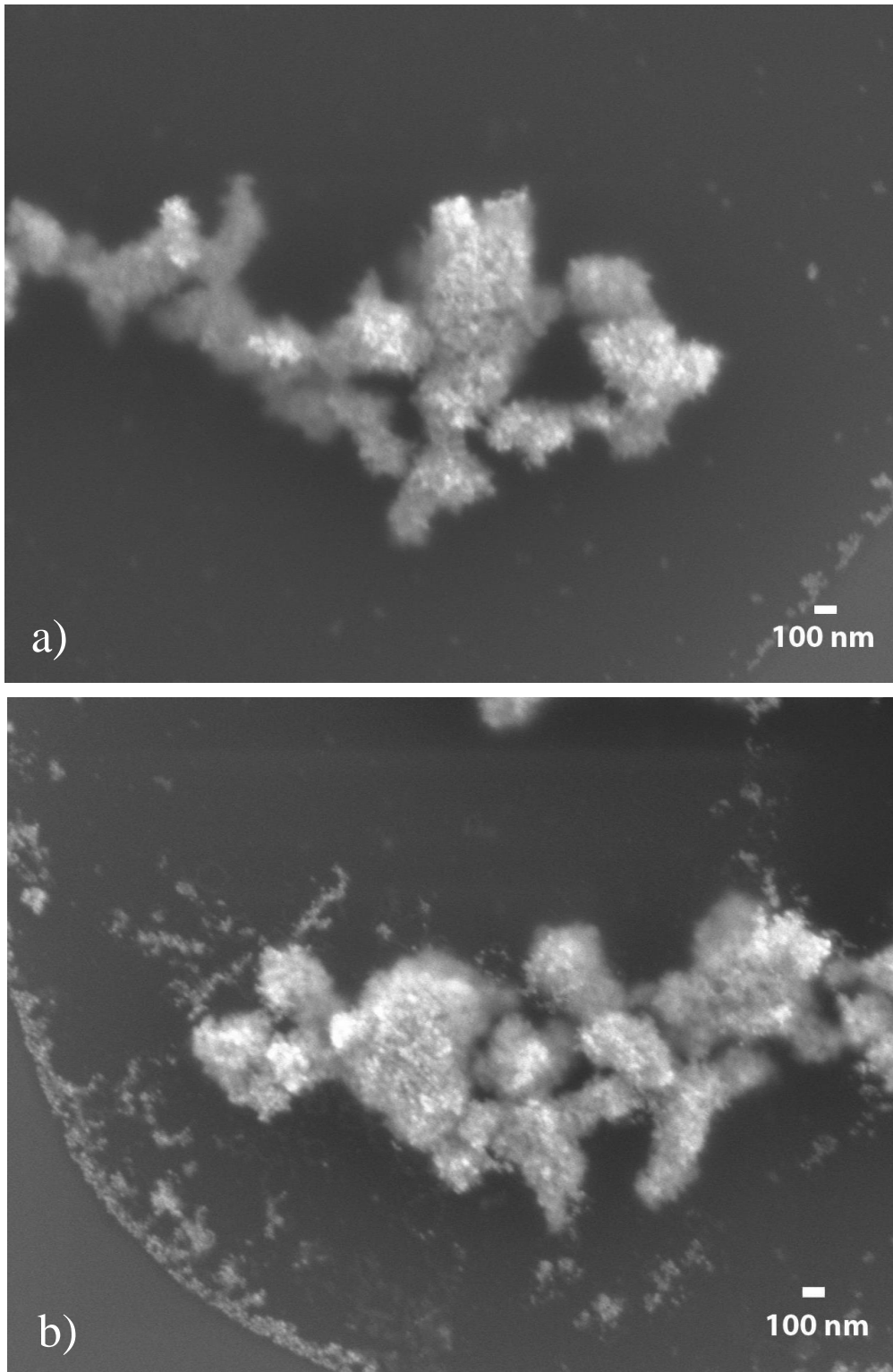
**Slika 14.** Visokorezolucijska TEM mikrografija uzorka MAu-1. Strelica označava debljinu organskog sloja. Na tom mjestu debljina organskog sloja iznosi 0,94 nm. Vidljive su ekvidistantne plohe nanokristala zlata.

Slika 15 prikazuje FESEM mikrografiju uzorka MAu-2. Vidljive su nanočestice veličine oko 10 nm koje su agregirale u veće nepravilne agregate. Slika 15a prikazuje FESEM mikrografiju originalne mikroemulzije dok Slika 15b prikazuje mikrografiju mikroemulzije čija je stabilnost narušena acetonom. Nanočestice su kod obje mikrografije jednake veličine i slične agregacije te se iz toga slijedi kako aceton ne utječe na agregaciju nanočestica zlata.

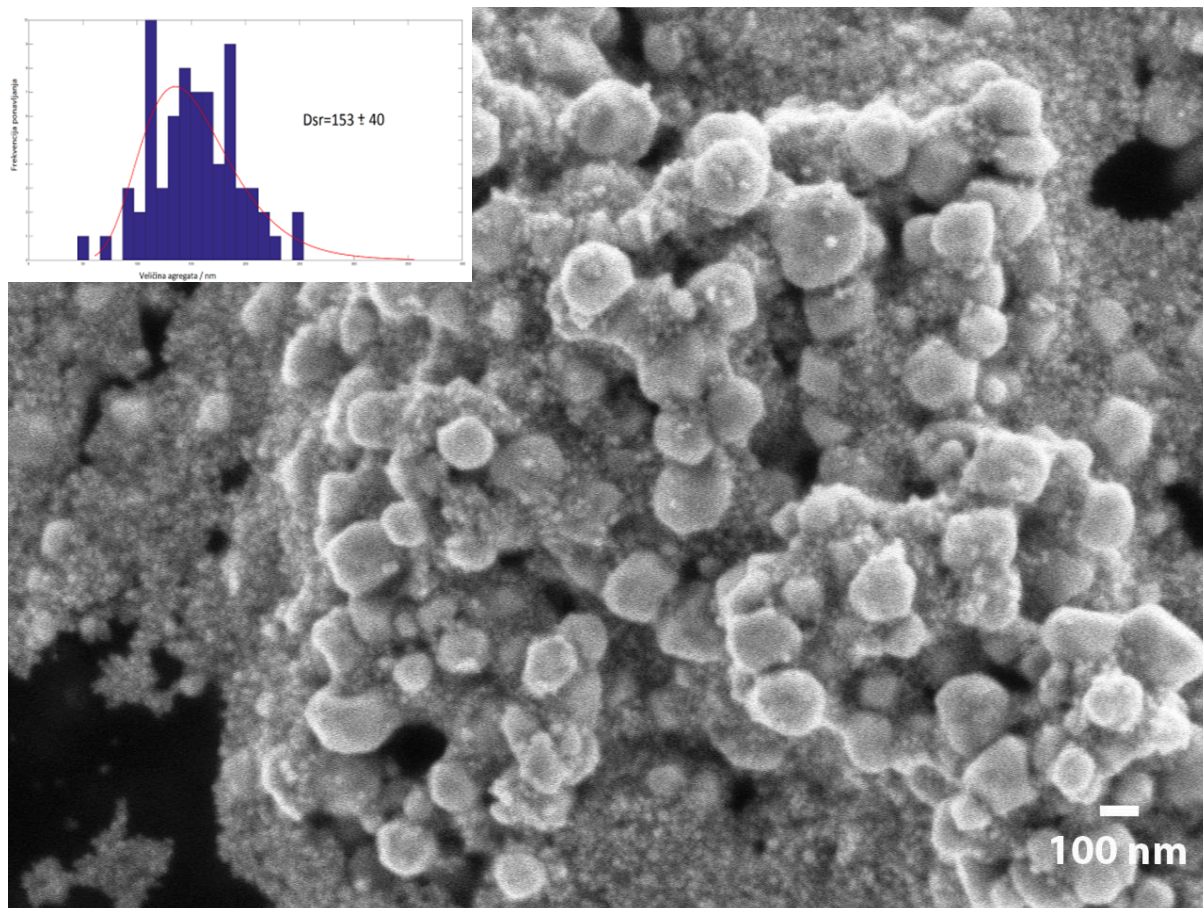
Slika 16 prikazuje FESEM mikrografiju uzorka MAu-2 nakon izolacije uzorka centrifugiranjem. Mjerenjem veličine čestica u kompjuterskom programu Image J vidi kako je veličina malih čestica oko 10 nm, dok veličina krupnih čestica iznosi oko 150-200 nm. Krupne pseudo sferične čestice sastavljene su od mnogo malih nanočestica.

Slika 17 prikazuje pretražnu mikrografiju i ERRS spektar uzorka MAu-2. Vidi se prisutnost kisika, ugljika i zlata u označenom području na velikoj sferičnoj čestici. Množinski udio kisika iznosi 4,08%, ugljika 41,79 % i zlata 51,13 %.

Slika 18 prikazuje pretražnu mikrografiju i ERRS spektar uzorka MAu-2, no u analiziranom označenom području se nalaze male nanočestice zlata. Množinski udio ugljika iznosi 39,31%, kisika 3,20% te zlata 57,49 %.

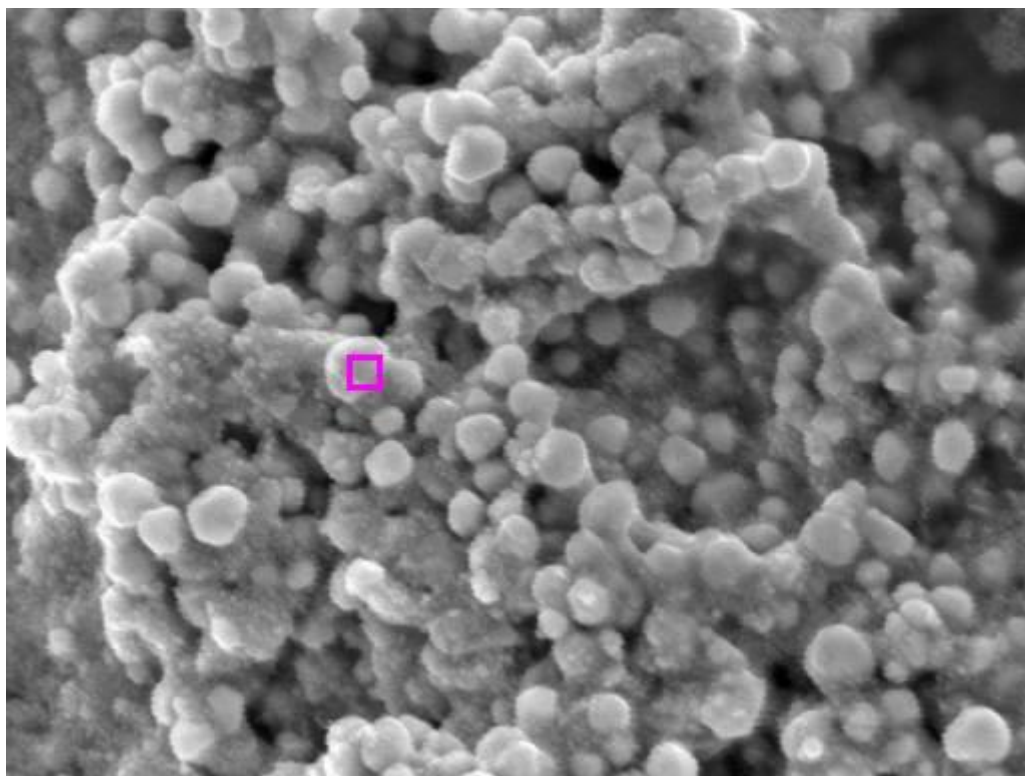


**Slika 15.** FESEM mikrografije mikroemulzije uzorka MAu-2. Vidljive su male nanočestice veličine oko 10 nm koje su agregirane u veće nepravilne agregate. FESEM mikrografija originalne mikroemulzije (a) i mikroemulzije čija je stabilnost narušena acetonom (b) prikazuju nanočestice jednake veličine i agregacije, odnosno acetone ne utječe na agregaciju nanočestica.



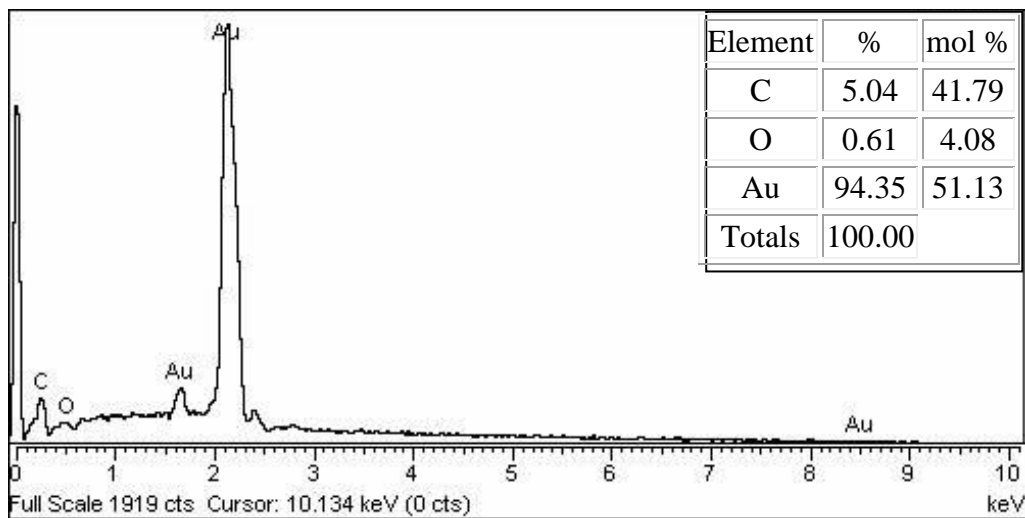
**Slika 16.** FESEM mikrografije uzorka MAu-2 nakon izolacije uzorka centrifugiranjem. Vide se male nanočestice veličine oko 10 nm i krupne čestice veličine oko 150-200 nm. Krupne pseudo sferične čestice sastavljene od mnogo malih nanočestica. Umetnuta slika prikazuje histogram distribucije čestica uzorka MAu-2 napravljen u MATLAB-u.



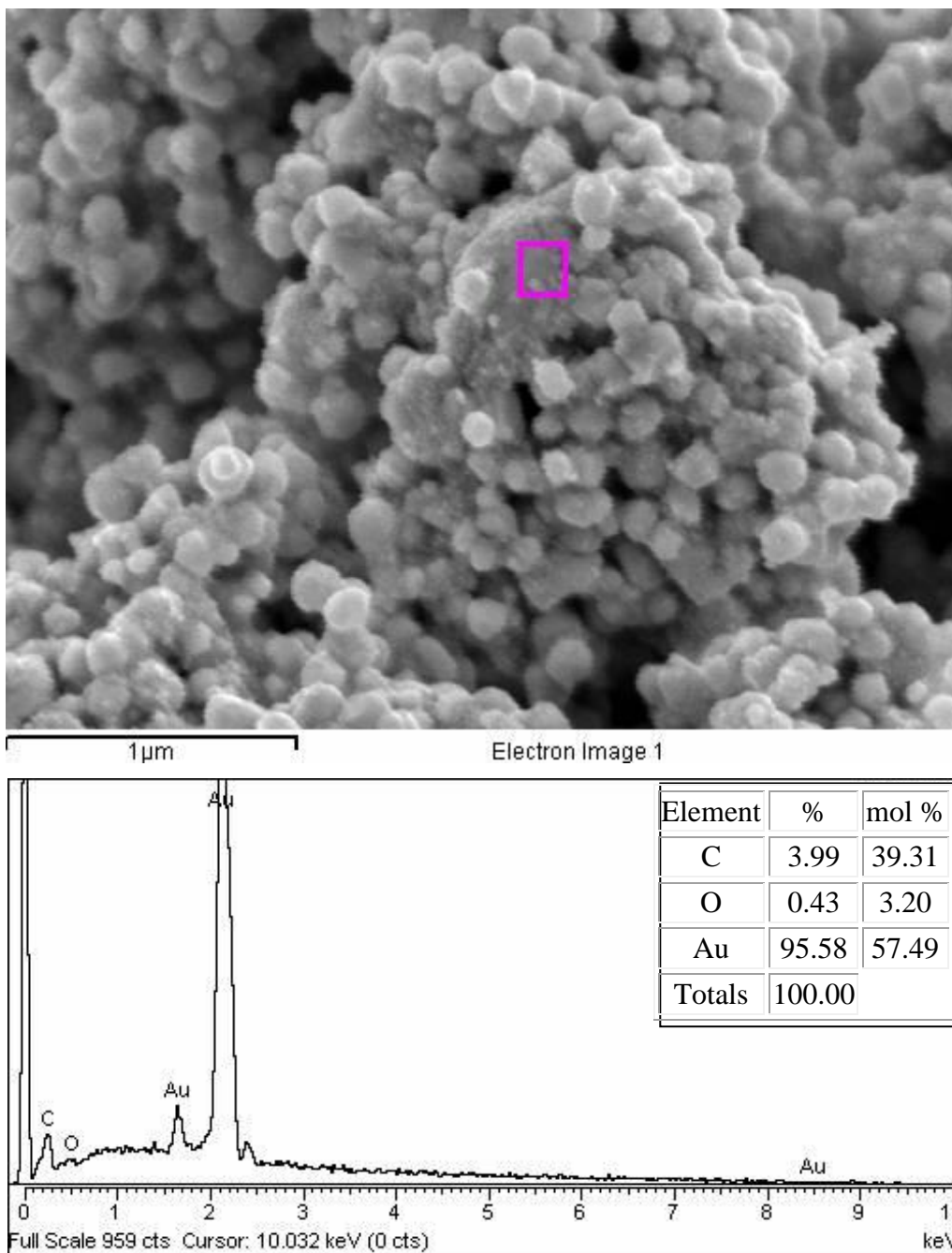


1  $\mu$ m

Electron Image 1



**Slika 17.** Pretražna elektronska mikrografija i energijski razlučujući rendgenski spektar (ERRS) uzorka MAu-2. Maksimumi u ERRS-u odgovaraju elementima nađenim u malom označenom području velike sferične čestice označenog kvadratom na elektronskoj mikrografiji. Tablica unutar ERRS-a prikazuje kvantitavni sastav elemenata u označenom području.

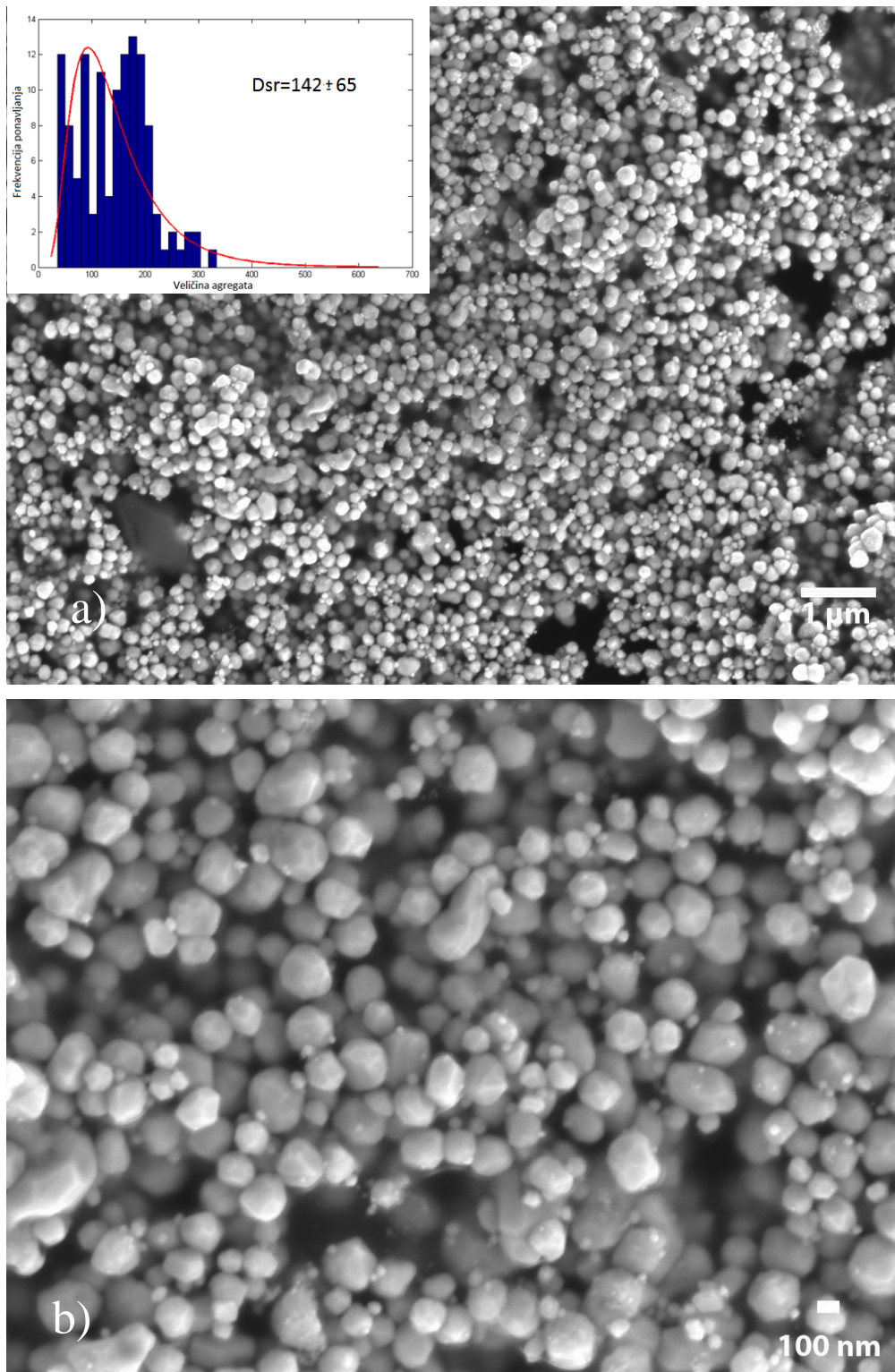


**Slika 18.** Pretražna elektronska mikrofografija i energijski razlučujući rendgenski spektar (ERRS) uzorka MAu-2. Maksimumi u ERRS-u odgovaraju elementima nađenim u području označenim kvadratom na elektronskoj mikrofografiji uzorka gdje se nalaze nanočestice, a tablicom unutar ERRS-a prikazan je kvantitavni sastav elemenata u tom malom području.

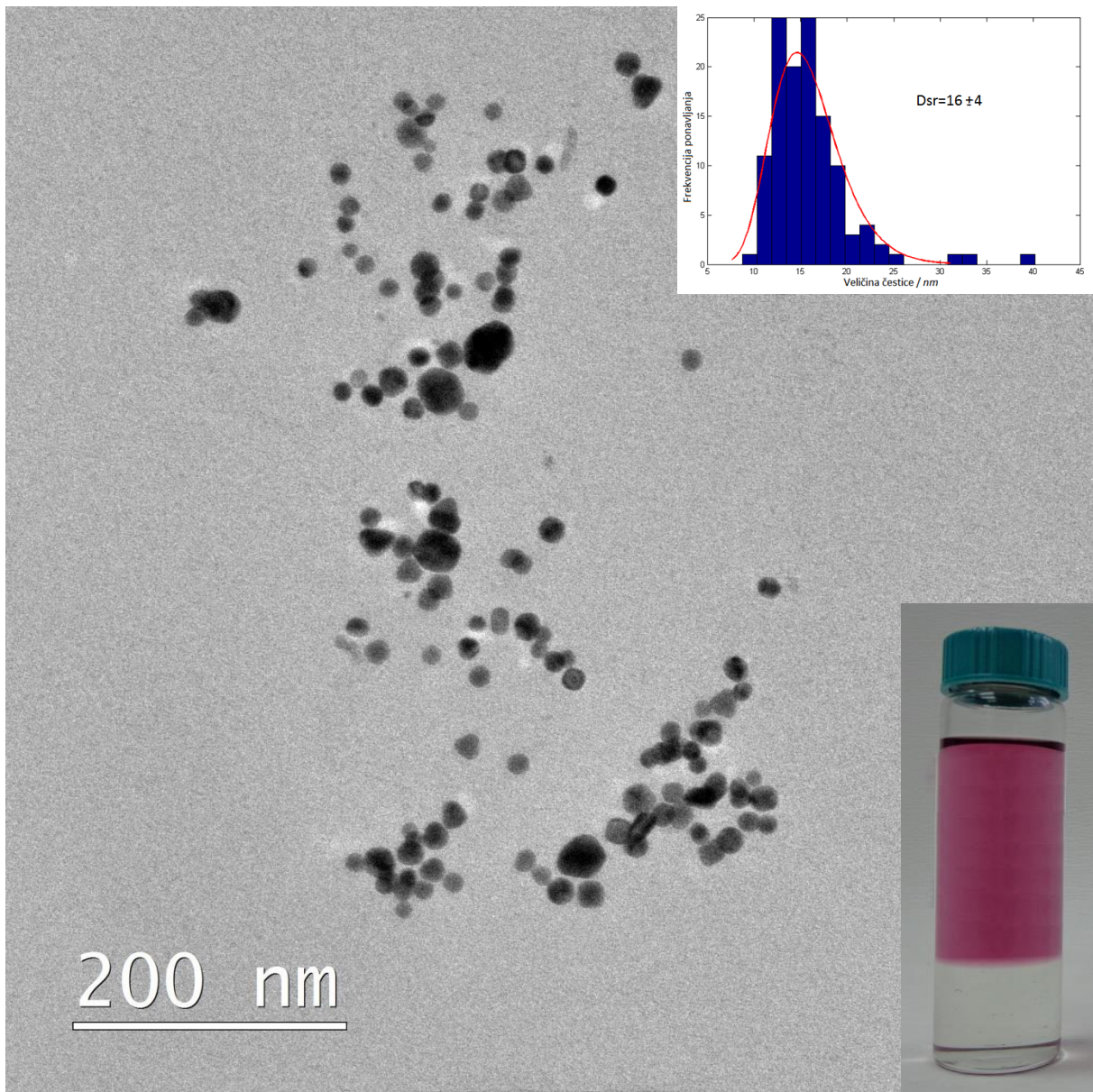
Slika 19 prikazuje FESEM mikrografiju uzorka MAu-3 kod manjeg (a) i većeg povećanja (b). Vidljive su nanočestice nepravilnog oblika i različitih veličina. Umetnut je histogram distribucije čestica uzorka MAu-3 koji je napravljen u MATLAB-u, dok je srednja veličina čestica ( $D_{sr} = 142 \pm 65$ ) određena matematičkom prilagodbom pomoću funkcije Log Normal.

Slika 20 prikazuje TEM mikrografiju matičnice gornjeg sloja uzorka MAu-4. Vidi se mnogo diskretnih nanočestica veličine od 10 nm do 40 nm koje su dobro dispergirane. Prosječna veličina čestica koje su nastale u uzorku MAu-4 iznosi oko 16 nm. Umetnuta slika prikazuje histogram distribucije čestica uzorka MAu-4 napravljen u MATLAB-u, a srednja veličina čestica ( $D_{sr}$ ) određena je matematičkom prilagodbom pomoću funkcije Log Normal.

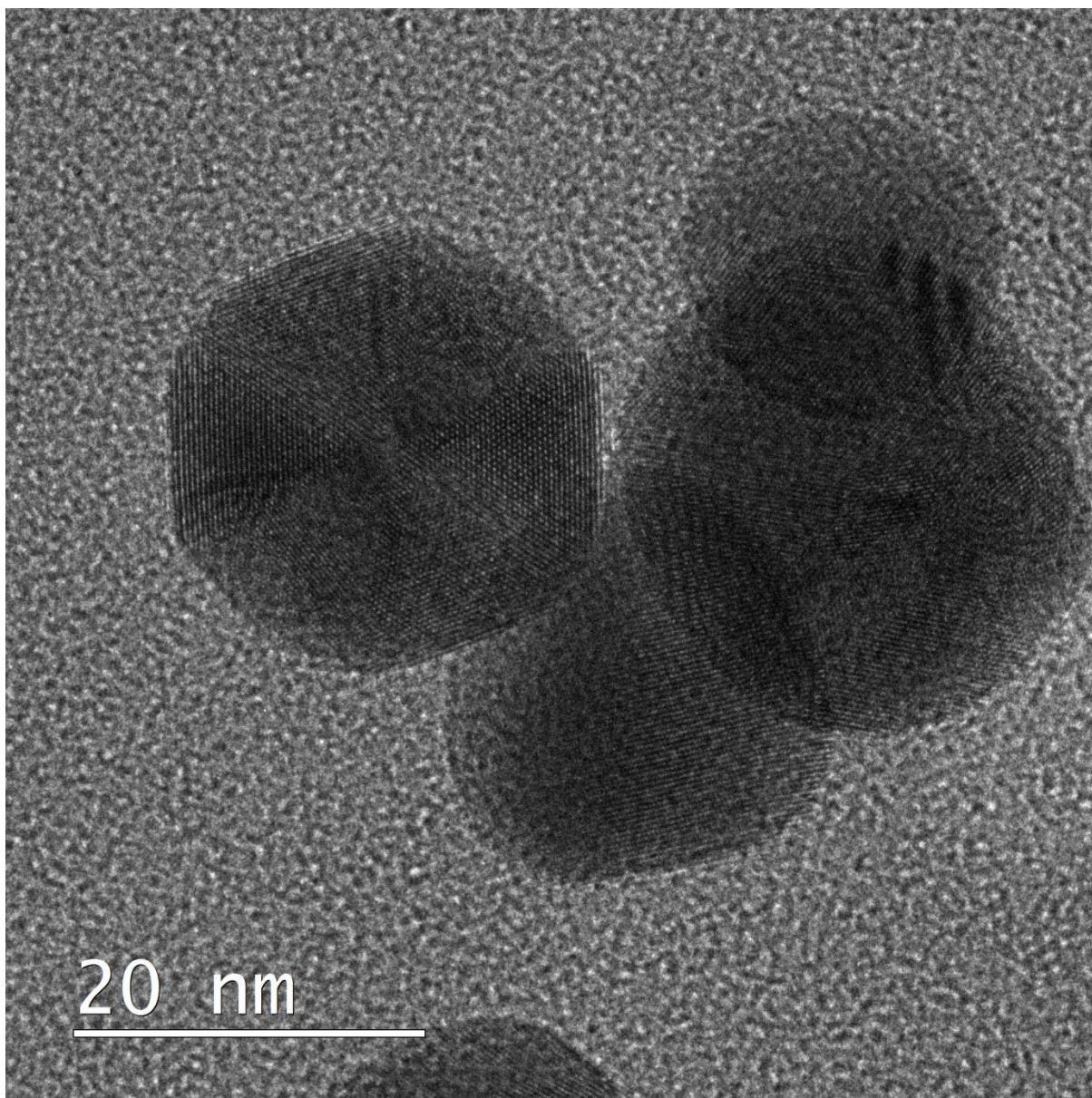
Slika 21 prikazuje TEM visokorezolucijsku mikrografiju gornjeg sloja matičnice MAu-4 uzorka na kojoj se vide četiri pseudo sferične nanočestice zlata čiji su rubovi jasno vidljivi. Veličina čestica je oko 20 nm te su vidljive ekvidistantne plohe.



**Slika 19.** FESEM mikrografije uzorka MAu-3 kod manjeg (a) i većeg povećanja (b). Vide se nanočestica nepravilnog oblika i raznih veličina. Umetnuta slika (a) prikazuje histogram distribucije čestica uzorka MAu-3 napravljen u MATLAB-u. Srednja veličina čestica ( $D_{sr} = 142 \pm 65$ ) određena je matematičkom prilagodbom pomoću funkcije Log Normal.



**Slika 20.** TEM mikrografija matičnice gornjeg sloja uzorka MAu-4. Vidi se mnoštvo diskretnih nanočestica veličine od 10 nm do 40 nm. Čestice su dobro dispergirane te nema gustih agregata. Prosječna veličina čestica koje su nastale u uzorku MAu-4 iznosi oko 16 nm. Umetnuta slika prikazuje histogram distribucije čestica uzorka MAu-4 napravljen u MATLAB-u. Srednja veličina čestica ( $D_{sr}$ ) određena je matematičkom prilagodbom pomoću funkcije Log Normal.



**Slika 21.** TEM visokorezolucijska mikrografija gornjeg sloja matičnice MAu-4 uzorka. U središtu su prikazane četiri pseudo sferične nanočestice zlata čiji su rubovi jasno vidljivi. Veličina čestica je oko 20 nm. Vidljive su ekvidistantne plohe nanokristala.

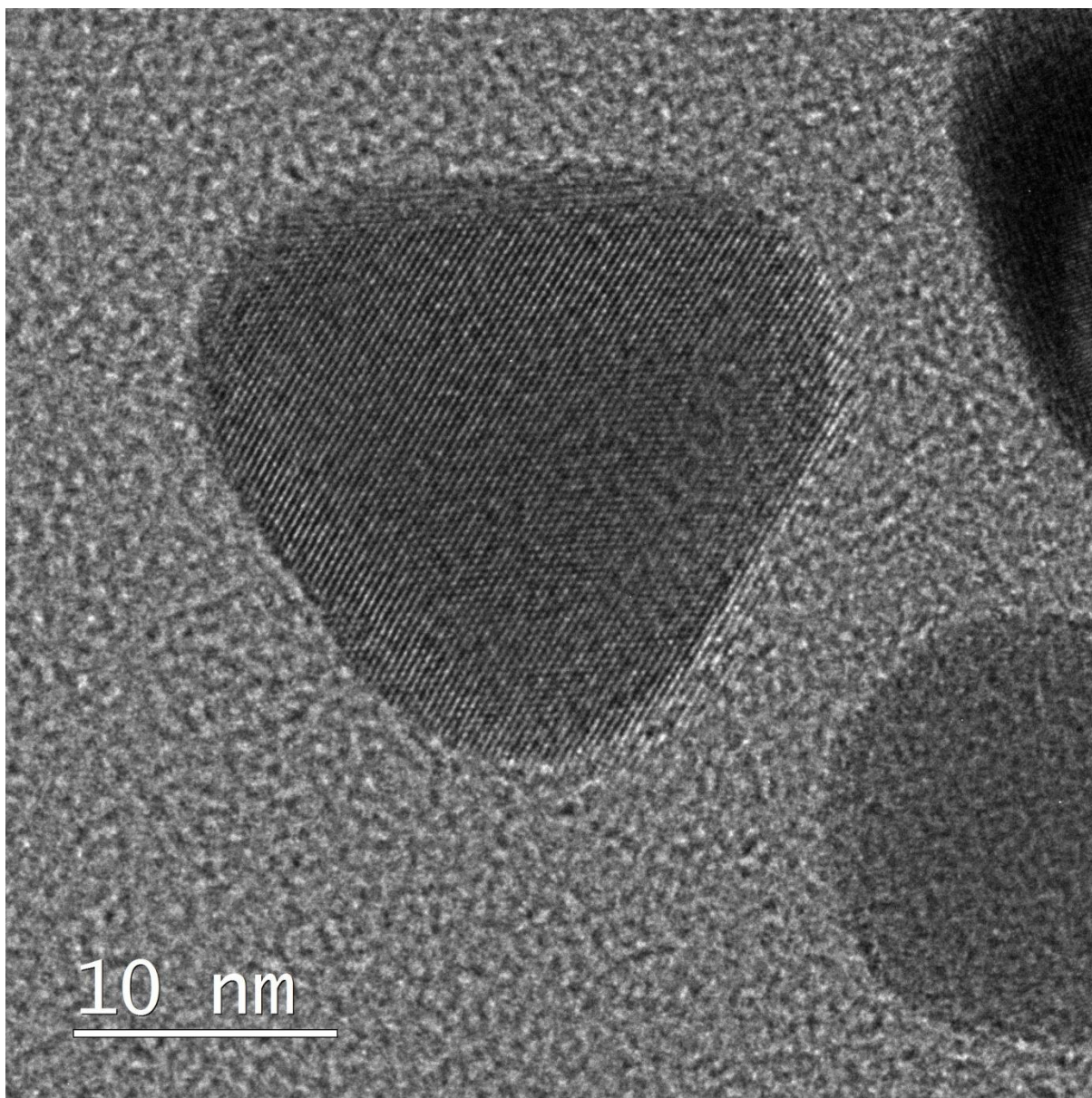
Slika 22 također prikazuje TEM visokorezolucijsku mikrografiju gornjeg sloja matičnice uzorka MAu-4. Prikazana je čestica u obliku trokuta sa zaobljenim rubovima, a ekvidistantne plohe su jasno vidljive.

Slika 23 prikazuje TEM mikrografije uzorka MAu-5. Prikazan je rub velikog i kompaktnog agregata (a) te je vidljiv je organski omotač koji okružuje čestice čija prosječna debljina organskog sloja iznosi oko 2,3 nm (b).

Slika 24 prikazuje TEM mikrografiju uzorka MAu-5 gdje je dobro vidljivo kako je mala čestica srasla s velikom česticom. Vidljiv je organski omotač koji okružuje obje čestice.

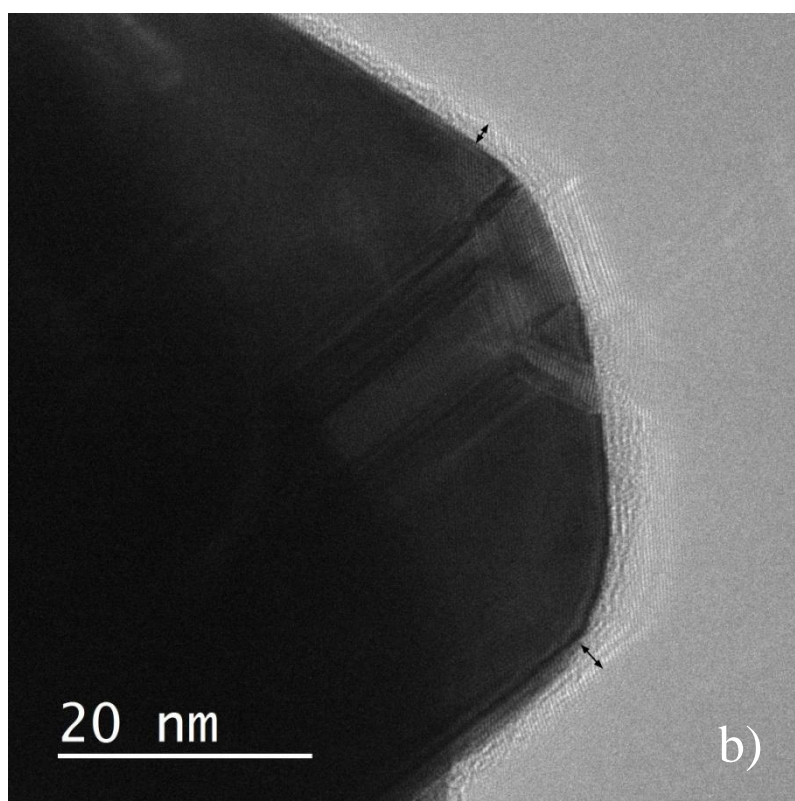
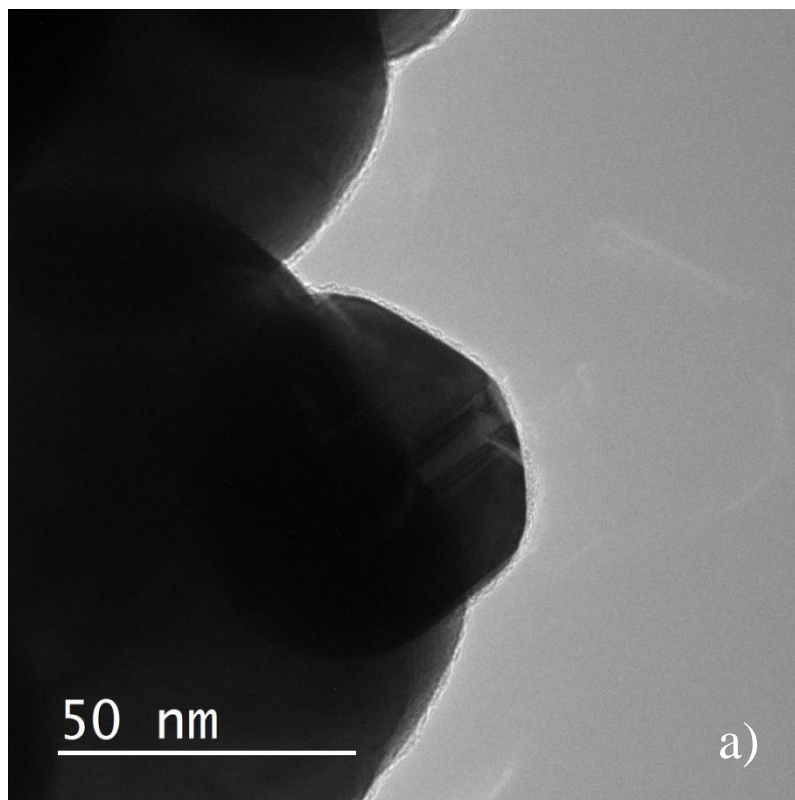
Slika 25 prikazuje TEM mikrografiju uzorka MAu-7 u kojemu prosječna veličina čestica koje su dobro dispergirane iznosi  $12 \pm 5$  nm. Umetnuta slika prikazuje histogram distribucije čestica uzorka MAu-7, a srednja veličina čestica ( $D_{sr}$ ) određena je matematičkom prilagodbom pomoću funkcije Log Normal.

Slika 26 prikazuje TEM visokorezolucijsku mikrografiju uzorka MAu-7. Prikazane su pseudo sferične nanočestice zlata (Slika 26a) čija je veličina oko 10 nm. Prikazane su dvije nanočestice koje su međusobno srasle (Slika 26b), a ekvidistantne plohe su jasno vidljive.

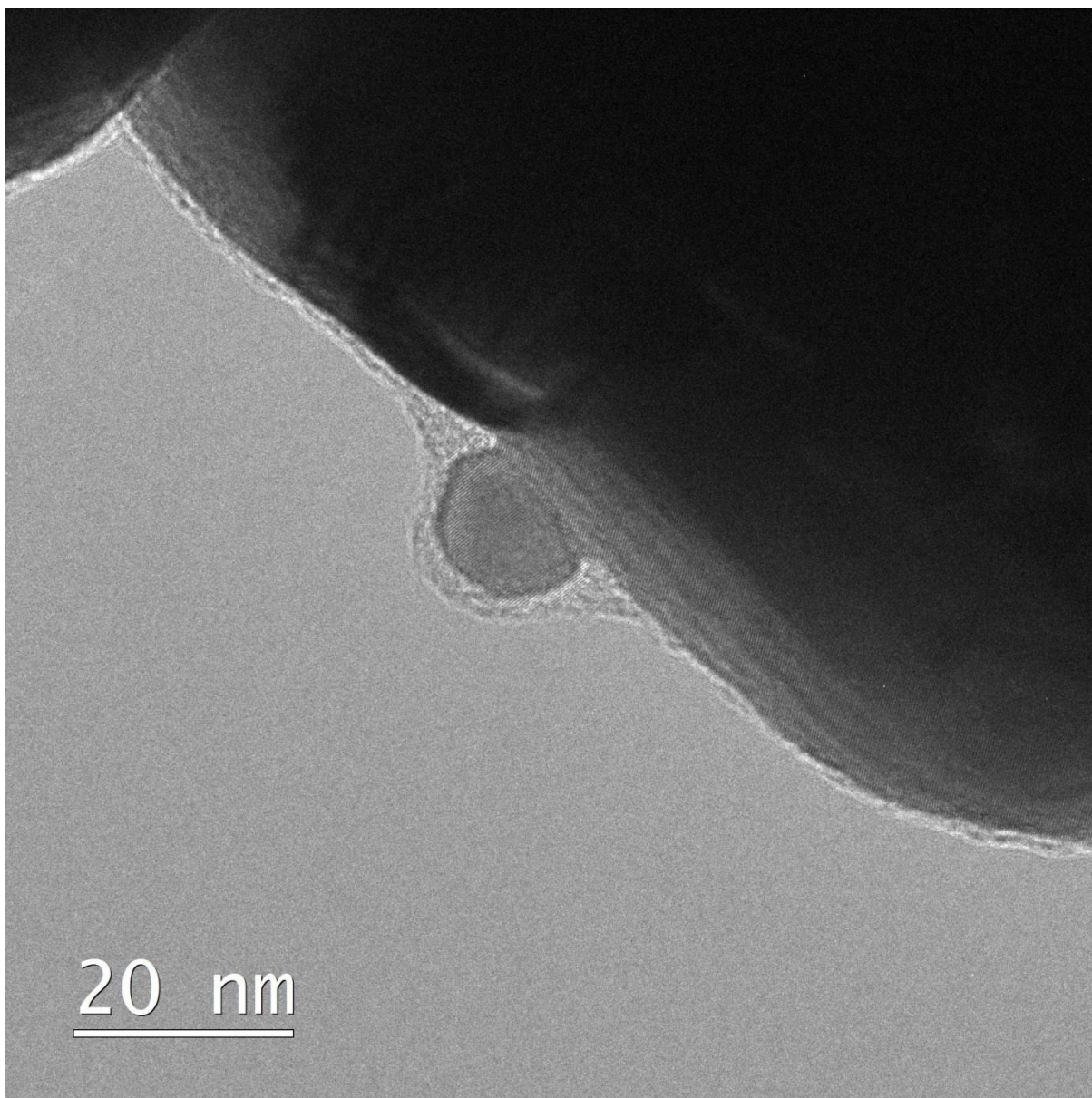


**Slika 22.** TEM visokorezolucijska mikrografija gornjeg sloja matičnice uzorka MAu-4. Prikazana je čestica u obliku trokuta sa zaobljenim rubovima. Ekvidistantne plohe su jasno vidljive. Čestica je snimljena u smjeru [111] i najvjerojatnije je po prostornoj dijagonali odrezana kocka.

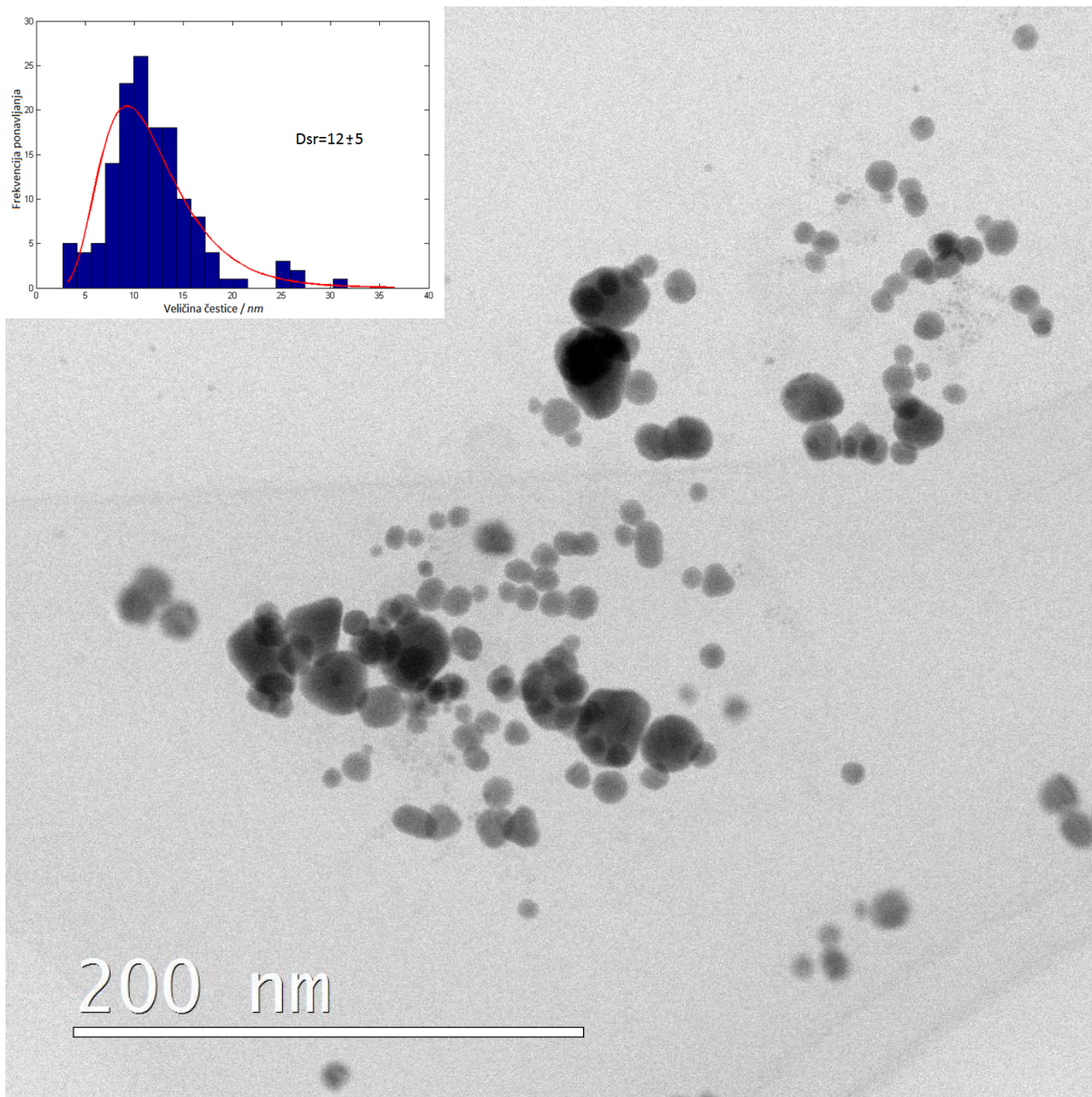




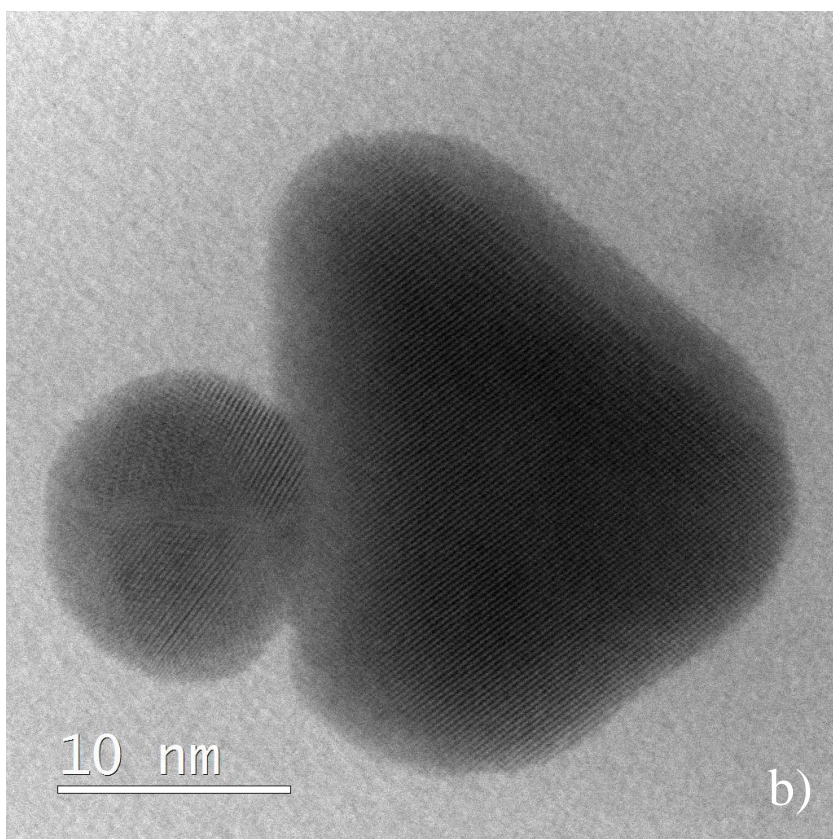
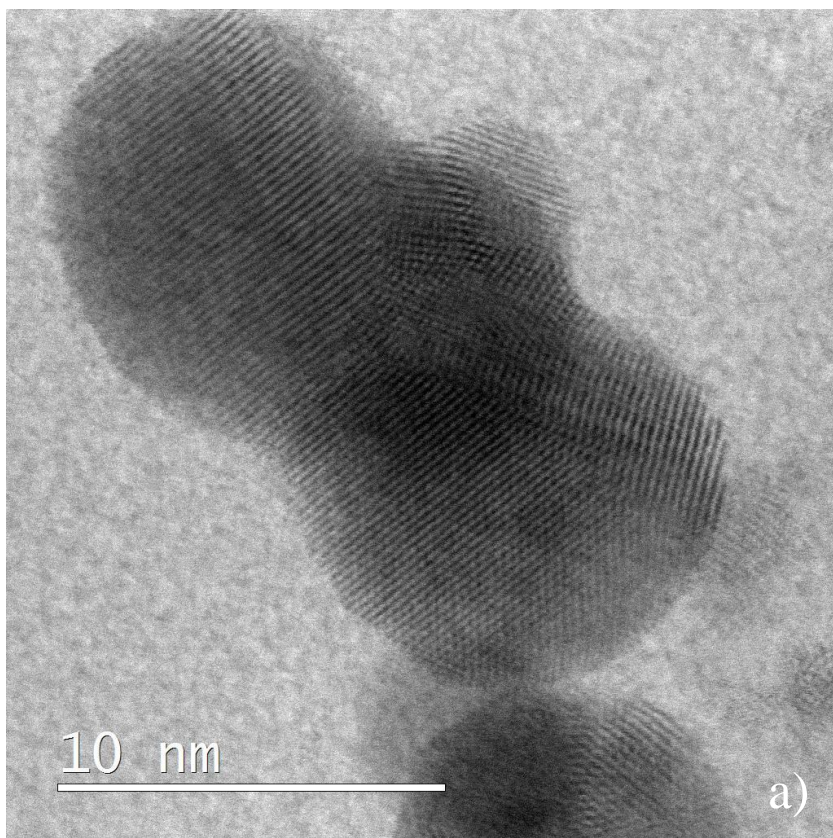
**Slika 23.** TEM mikrografije uzorka MAu-5. Prikazan je rub velikog i kompaktnog agregata (a). Vidljiv je organski omotač koji okružuje čestice (b). Prosječna debljina organskog sloja iznosi oko 2,3 nm (b).



**Slika 24.** TEM mikrografija uzorka MAu-5. Vidljivo je kako je mala čestica srasla s velikom česticom. Vidi se organski omotač koji okružuje veliku i malu česticu.



**Slika 25.** TEM mikrografija uzorka MAu-7. Prosječna veličina čestica iznosi  $12 \pm 5$  nm. Čestice su dobro dispergirane. Umetnuta slika prikazuje histogram distribucije čestica uzorka MAu-7 napravljen u MATLAB-u. Srednja veličina čestica ( $D_{sr}$ ) određena je matematičkom prilagodbom pomoću funkcije Log Normal.



**Slika 26.** TEM visokorezolucijska mikrografija uzorka MAu-7 a) i b). Prikazane su pseudo sferične nanočestice zlata veličine oko 10 nm (a). Jasno su vidljive ekvidistantne plohe. Prikazane su dvije čestice međusobno srasle (b).

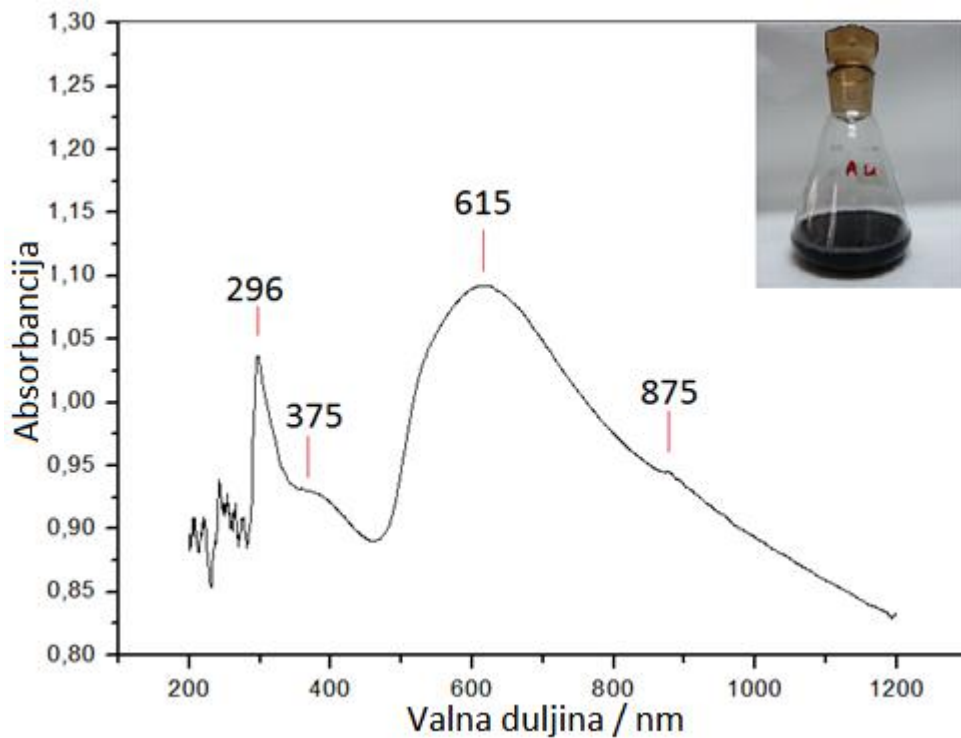
### 4.3. Karakterizacija uzoraka UV-Vis spektroskopijom

UV-Vis spektrometrijskom analizom uzoraka dobiveni su podaci o prosječnoj veličini i koncentraciji nančestica zlata u uzorcima mikroemulzija. Iz dobivenog UV-Vis spektra za uzorak MAu-1 na Slici 27 vidi se karakterističan plazmonski pik na 615 nm valne duljine koji odgovara veličini agregata zlata nanočestica od 148 nm [26]. Uzorak je razrijeđen s „čistom“ mikroemulzijom (Mikroemulzija B čija je vodena faza 1 mL H<sub>2</sub>O) u omjeru 1 : 2, što odgovara 33,3 % volumnom udjelu uzorka. Iz UV-Vis spektra za uzorak MAu-2 na Slici 28 vidi se karakteristični plazmonski pik na 539 nm valne duljine iz kojeg je izračunata veličina nanočestica zlata iznosila 7 nm. Može se također uočiti maksimum na 690 nm koji ukazuje na agregirane nanočestice zlata pri čemu veličina agregata iznosi 202 nm. Veličina agregata kod pika pri 690 nm izračunata je pomoću sljedećeg izraza [27]:

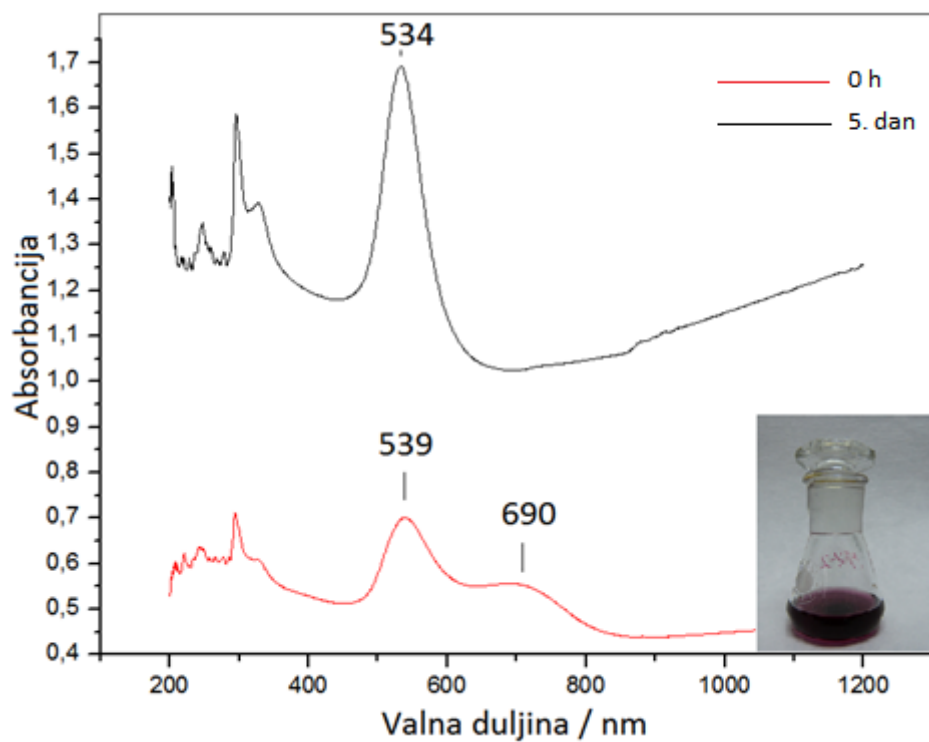
$$X = \lambda_{max} - 500$$
$$d = \begin{cases} X < 23; 3 + 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot X^4 \\ X \geq 23; [\sqrt{X - 17} - 1]/0,06 \end{cases}$$

pri čemu je  $\lambda_{max}$  vrijednost valne duljine na kojoj se nalazi plazmonski maksimum. Ako je  $\lambda_{max}$  manja od 523 nm, veličina nanočestica se računa po gornjem izrazu za  $X < 23$ , a ako je  $\lambda_{max}$  veće ili jednako 523 nm, veličina čestica se računa prema donjem izrazu za  $X \geq 23$ . U ovom radu veličina nanočestica računata je po ovom modelu samo za nanočestice zlata koje su imale UV-Vis maksimum iznad 615 nm ( $X > 115$ ). Za uzorke koji imaju UV-Vis maksimum ispod 615 nm, veličina i koncentracija nanočestica računata je prema modelu Haissa i suradnika, (2007). Uzorak MAu-3 sadrži agregate nanočestica zlata veličine 120 nm, a karakteristični pik na 585 nm očitao je iz UV-Vis spektra na Slici 29. Slika 30 prikazuje UV-Vis spektre uzorka MAu-4 odmah nakon  $\gamma$ -ozračivanja mikroemulzije te 2,5 h i 5 dana nakon  $\gamma$ -ozračivanja. Iz priloženih spektara vidi se kako se plazmonski pik na 537 nm s vremenom smanjuje. Slika 31 prikazuje UV-Vis spektre gornjeg i donjeg sloja matičnice MAu-4 dva dana nakon centrifugiranja. Matičnica se sastoji od dva potpuno odijeljena sloja (faze), gornjeg crvenog sloja (crvena boja je zbog prisutnih nanočestica zlata), dok je drugi sloj bezbojan (u tom sloju nema nanočestica zlata). Slika 32 prikazuje UV-Vis spektre uzorka MAu-5. UV-Vis intenzitet karakterističnog plazmonskog pika smanjuje se s vremenom. Veličina nanočestica izračunata na osnovi modela Haissa i suradnika, 2007. , odmah nakon

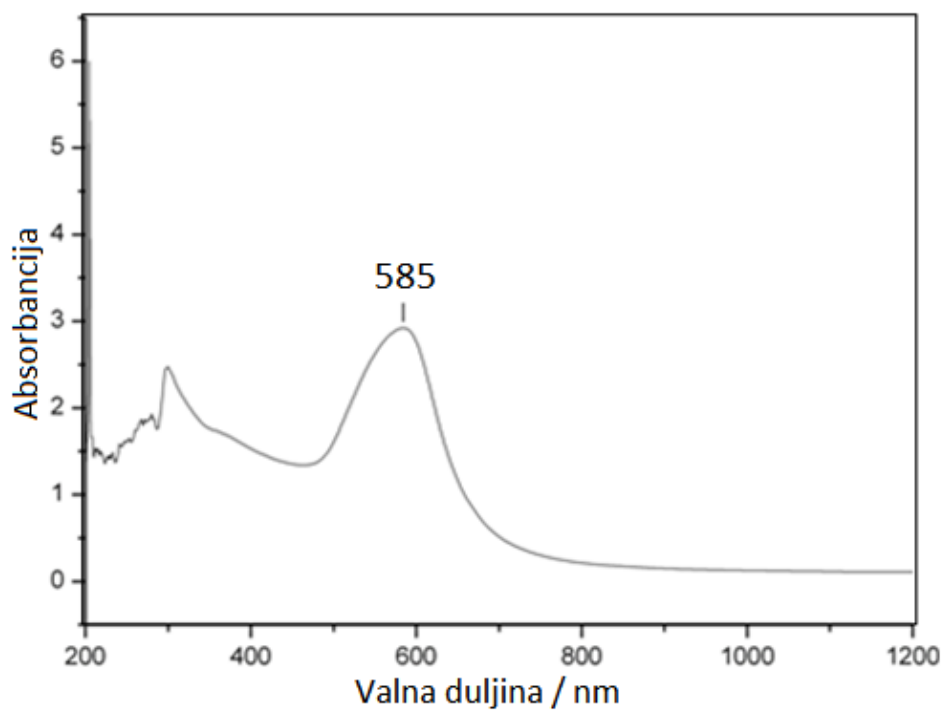
sinteze iznosi 6-7 nm, nakon 2,5 h također 6-7 nm, dok 5. dan nakon sinteze čestice počinju rasti i njihova veličina iznosi oko 11 nm. Slika 34 prikazuje UV-Vis spektre uzorka MAu-6. UV-Vis spektri uzorka MAu-6 ne posjeduju plazmonski maksimum karakterističan za nanočestice zlata, odnosno kod tog uzorka (mikroemulzija bez dodanog redukcijskog sredstva u kiselom pH) ne dolazi do redukcije iona zlata i ne nastaju nanočestice zlata. Uzorak je zadržao karakterističnu žutu boju. Slika 35 prikazuje UV-Vis spektre uzorka MAu-7, 2 h, 6 h, 24 h, 48 h i 100 h nakon početka sinteze. Plazmonski maksimum na 550 nm (točne vrijednosti nalaze se u Tablici 2) povećava se s vremenom do 48 h nakon sinteze, a nakon toga intenzitet plazmonskog maksimuma počinje padati.



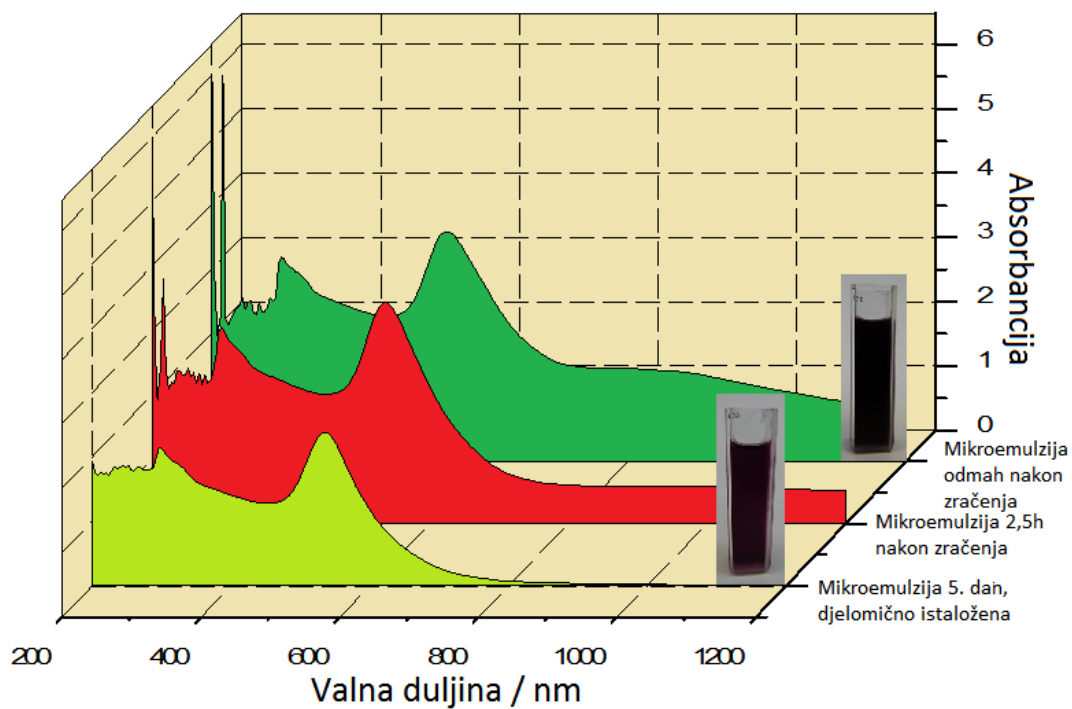
**Slika 27.** UV spektar uzorka MAu-1. Uzorak je razrijeđen s „čistom“ mikroemulzijom u omjeru 1 : 2 (33 % -tno razrijeđenje).



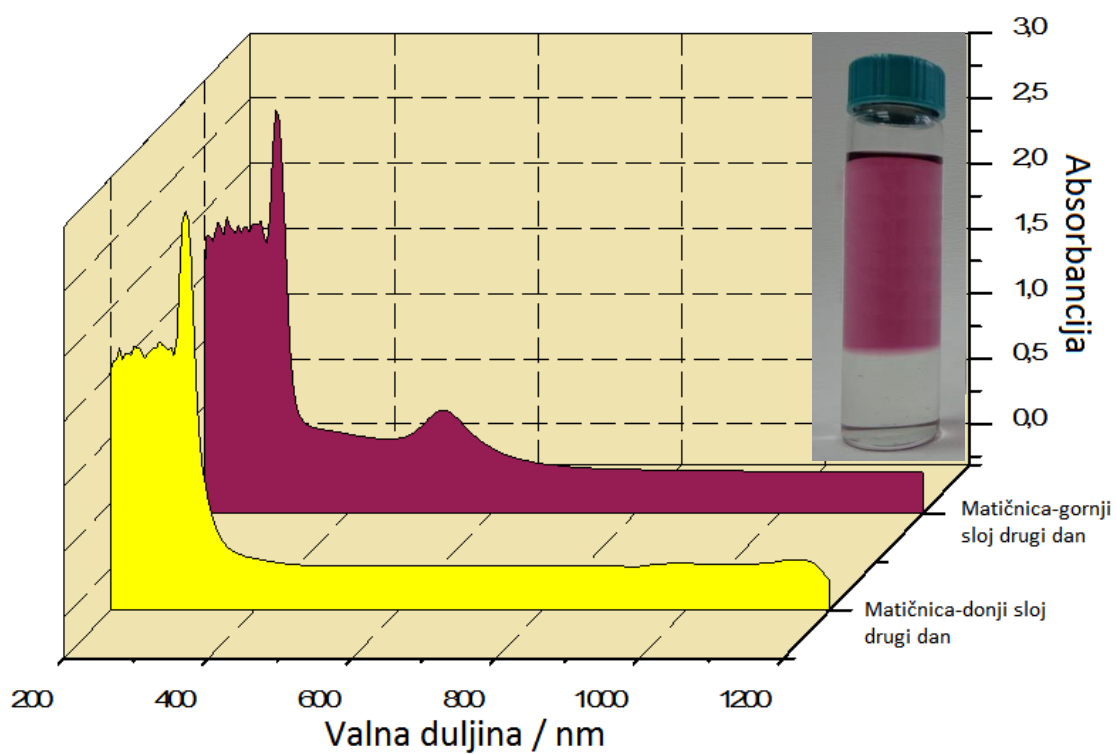
**Slika 28.** UV spektar uzorka MAu-2. Uzorak je razrijeđen s „čistom“ mikroemulzijom u omjeru 1 : 2 (33 % -tno razrijeđenje).



**Slika 29.** UV spektar uzorka MAu-3.

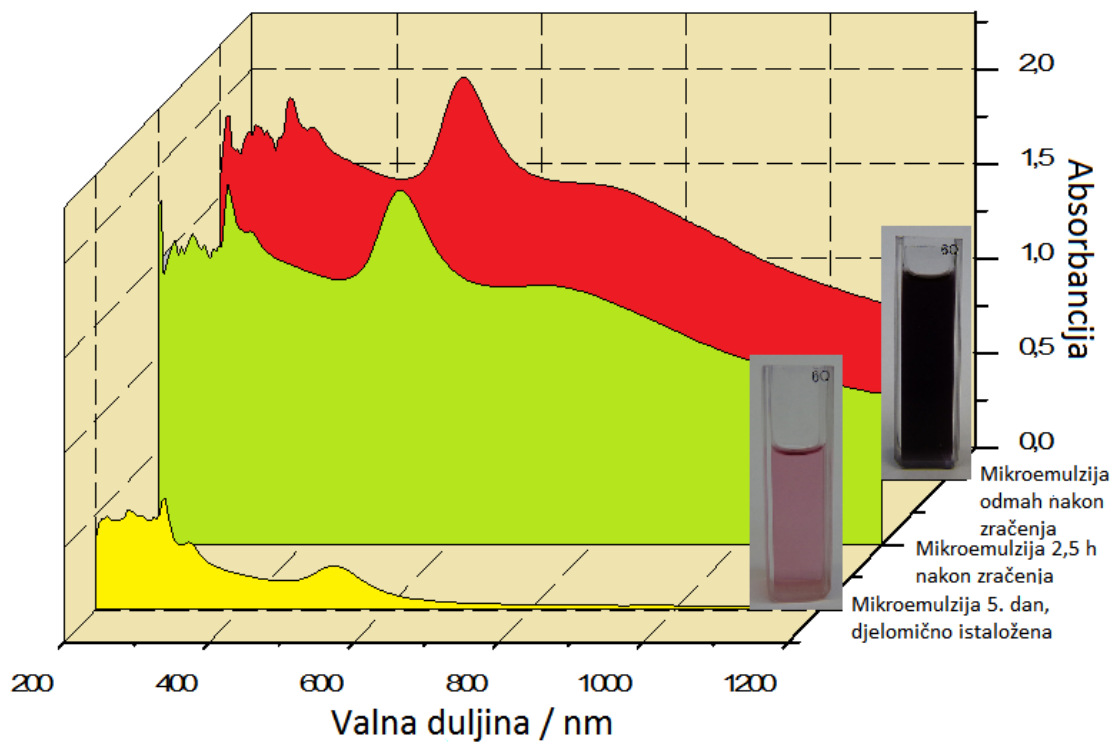


Slika 30. UV spektar uzorka MAu-4.

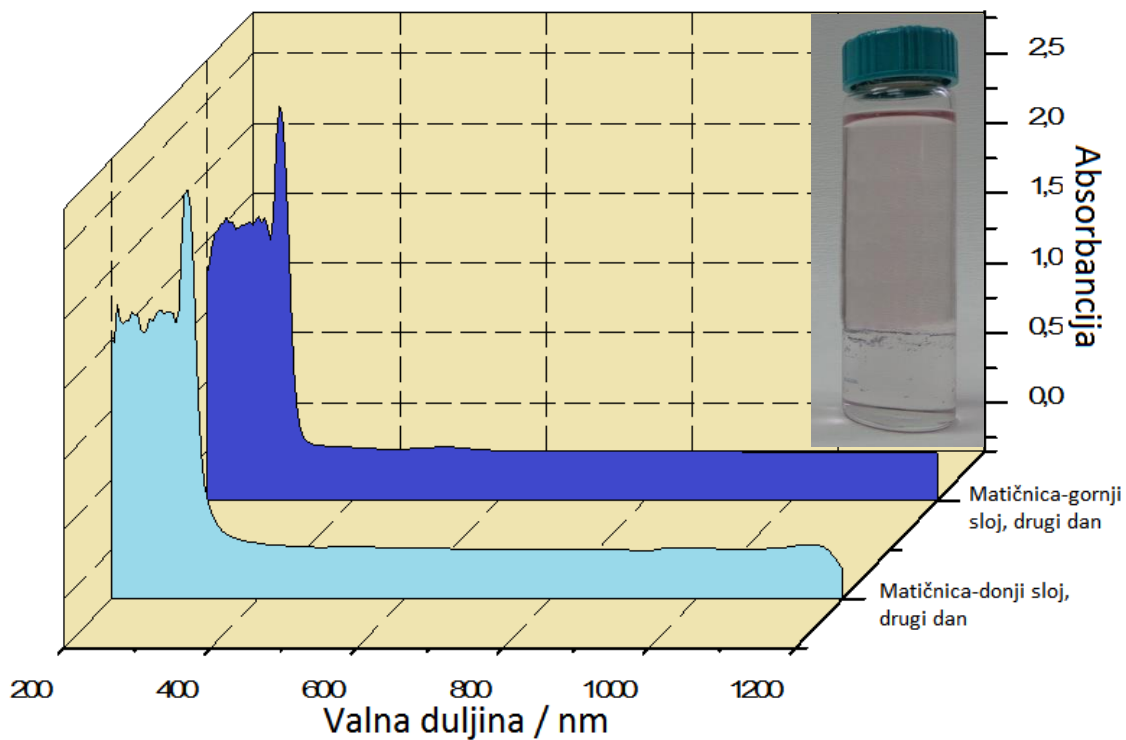


Slika 31. UV spektar matičnice uzorka MAu-4.

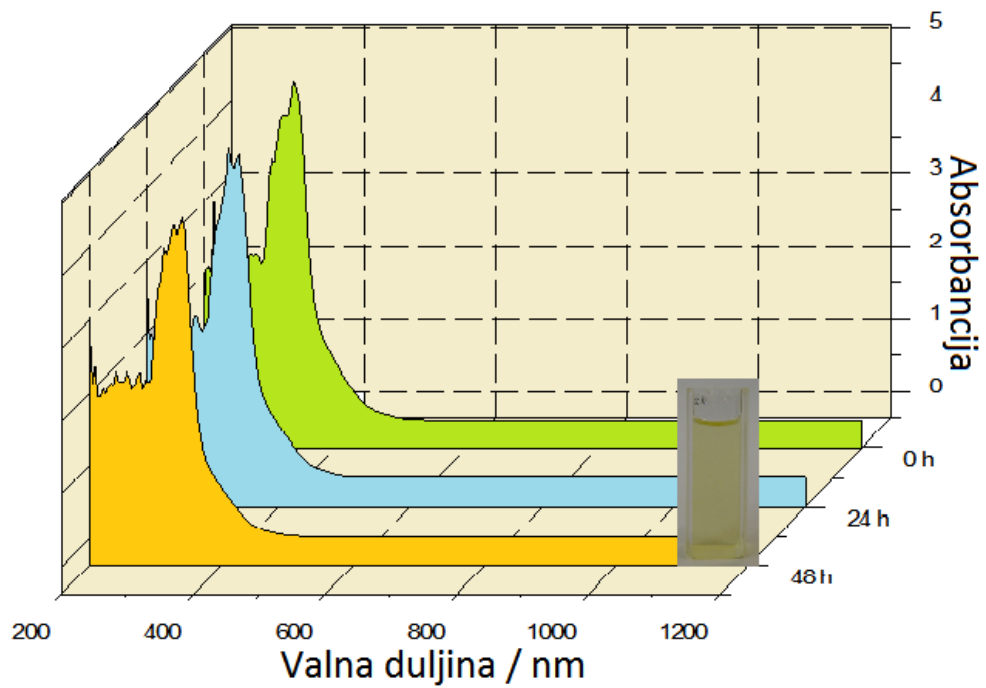




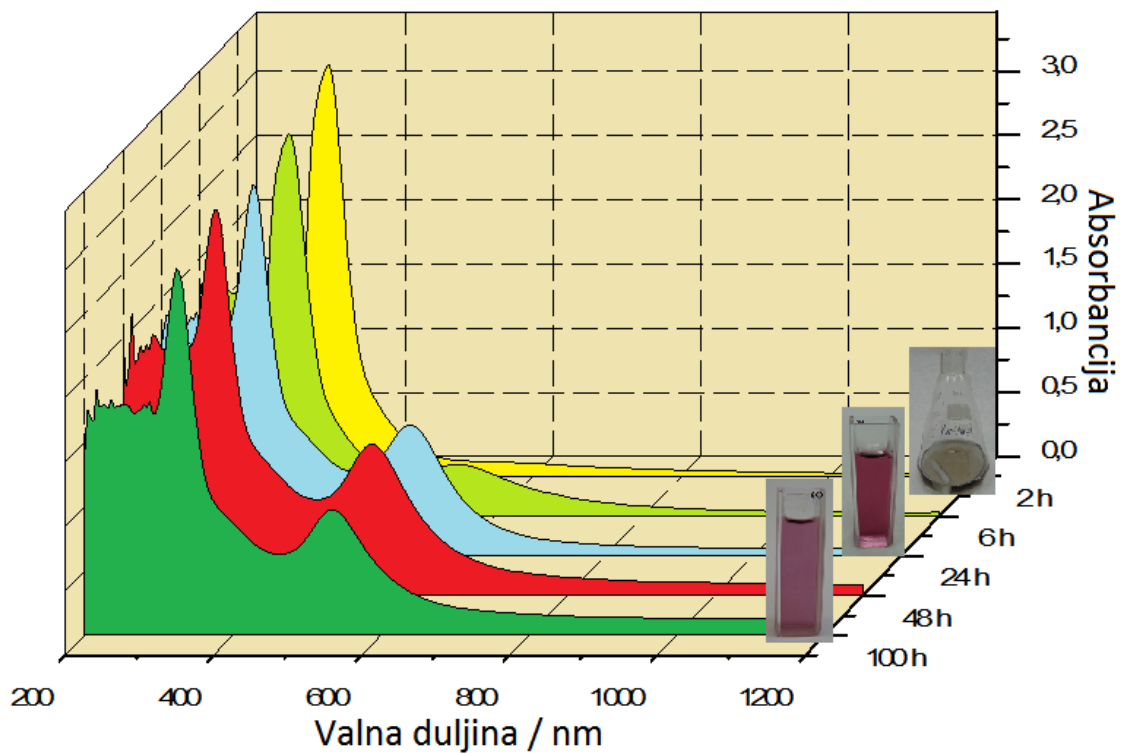
Slika 32. UV spektar uzorka MAu-5.



Slika 33. UV spektar matičnice uzorka MAu-5.



**Slika 34.** UV spektri uzorka MAu-6 nakon 0 h, 24 h i 48 h.



**Slika 35.** UV spektri uzorka MAu-7 nakon 2 h, 6 h, 24 h, 48 h i 100 h.

**Tablica 3.** Procjena veličina nanočestica zlata sintetiziranih uzorka određene pomoću UV-Vis spektroskopije i transmisijske elektronske mikroskopije (TEM). Prosječna veličina čestica iz UV-Vis spektara određena je prema modelu W. Heissu [26] pri čemu je  $A_{ppr}$  absorbancija plazmanskog maksimuma, dok je  $A_{450}$  absorbancija pri valnoj duljini od 450 nm. Iznimno, prosječna veličina čestica iz UV-Vis spektara za uzorke MAu-1 i MAu-3 određena je prema Khlebtsovom modelu [27].

Uzorak	$\lambda_{ppr}/$ nm	$A_{ppr}$	$A_{450}$	Prosječna veličina čestica UV/Vis spektrometrijom	Prosječna veličina čestica – TEM	$\epsilon_{450}/$ $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ $\text{cm}^{-1}$	$C / \text{mol dm}^{-3}$	pH
MAu-1	615	1,09		148 nm	agregati + 7 nm čestice	$2,03 \cdot 10^7$	-	8
MAu-2	539 690	0,70 0,56	0,51	7 nm 202 nm	- -	$2,03 \cdot 10^7$	$2,51 \cdot 10^{-8}$	4,2
MAu-3	585	-	-	120 nm	140 nm (FESEM)	-	-	-
MAu-4								
0 h	537 824	3,56 -	2,28 -	12 nm 275 nm	$15,9 \pm 4,4$ nm (analizirana matičnica uzorka MAu- 4)	$1,09 \cdot 10^8$ -	$2,09 \cdot 10^{-8}$ -	6
2,5 h	536	3,43	2,00	20 nm		$2,67 \cdot 10^8$	$5,21 \cdot 10^{-9}$	
5. dan	534	2,39	1,28	30 nm		$1,96 \cdot 10^9$	$6,53 \cdot 10^{-10}$	
MAu-5								7,5
0 h	536 690	2,13 1,56	1,58	6-7 nm 202 nm	- -	$1,26 \cdot 10^7$ -	$1,25 \cdot 10^{-7}$ -	
2,5h	536	1,88	1,40	6-7 nm	-	$1,26 \cdot 10^7$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	
5. dan	530	0,23	0,15	11 nm	-	$8,27 \cdot 10^7$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	
MAu-6	Nema plazmanskog pika							6
MAu-7								7
0 h	-	-	-	-	-	-	-	
2 h	554	0,11	0,20	4-5 nm	12 nm	$3,62 \cdot 10^6$	$5,52 \cdot 10^{-8}$	
6 h	550	0,40	0,33	11 nm		$8,27 \cdot 10^7$	$3,99 \cdot 10^{-9}$	
24 h	538	1,02	0,67	13 nm		$1,39 \cdot 10^8$	$4,82 \cdot 10^{-9}$	
48 h	538	1,18	0,75	3-4 nm		$1,49 \cdot 10^6$	$5,03 \cdot 10^{-7}$	
100 h	547	0,39	0,35	-		-	-	

## 5. RASPRAVA

### 5.1. Sinteza AuNČ u mikroemulziji kod jakih redukcijskih uvjeta

Sinteza nanočestica zlata (AuNČ) podrazumijeva dva osnovna koraka; (i) redukciju iona zlata ( $\text{Au}^{3+}$ ) u elementarno zlato ( $\text{Au}^0$ ) i (ii) stabilizaciju AuNČ u vodenom ili organskom mediju tako da ne dolazi do promjene u veličini čestica i/ili taloženja. Primjerice, kod sinteze AuNČ klasičnim citratnim postupkom, citratni ioni služe kao redukcijsko sredstvo i u isto vrijeme svojim negativnim nabojem stabiliziraju nanočestice zlata da ne talože u vodenom mediju [19,20]. Homogena disperzija nanočestica zlata u vodenom mediju je koloidna otopina, dok se u literaturi često za takve sustave upotrebljava izraz „topljive“ nanočestice zlata u vodi. U ovom radu AuNČ sintetizirane su mikroemulzijskom tehnikom. Korištena je mikroemulzija voda-u-ulju sastava: Triton X-100/voda/cikloheksan/1-pentanol. Svojstva mikroemulzija opisana su u uvodnom dijelu (str. 2-6). Sinteza AuNČ započinje pripravom dviju mikroemulzija prema Shemi 1 (str. 14). Kod sinteze uzorka MAu-1 u Mikroemulziju A dodano je 1 mL 4 % otopine  $\text{HAuCl}_4$  kao prekursor  $\text{Au}^{3+}$  iona, a u Mikroemulziju B dodano je 1 mL 0,4 M  $\text{NaBH}_4$  otopljenog u 0,4 M vodenoj otopini  $\text{NaOH}$  kao jako redukcijsko sredstvo. Nakon toga Mikroemulzija B se ulije u Mikroemulziju A, nastaje Mikroemulzija AB gdje dolazi do sudaranja, rasta i razmjene sadržaja između mikroemulzijskih asocijata. S obzirom na to da je  $\text{NaBH}_4$  izrazito jaki kemijski reducens, u mikroemulziji AB dolazi do trenutne promjene boje iz svijetlo žute u tamnocrveno-crnu boju, odnosno do redukcije  $\text{Au}^{3+}$  iona u  $\text{Au}^0$  i nastajanja nanočestica zlata (uzorak MAu-1) prema ovoj pojednostavljenoj kemijskoj jednadžbi:



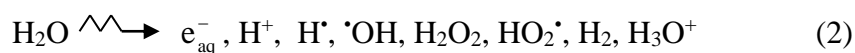
Prema literaturnim izvorima [28] brza redukcija  $\text{Au}^{3+}$  iona s  $\text{NaBH}_4$  kao jakim redukcijskim sredstvom u pravilu dovodi do nastajanja malih nanočestica zlata (ispod 10 nm). To se može obrazložiti brzom i potpunom redukcijom  $\text{Au}^{3+}$  u  $\text{Au}^0$  nakon koje slijedi stvaranje klastera zlata, nukleacija i rast nukleusa u nanometarske čestice.

Uzorak MAu-1 karakteriziran je rendgenskom difrakcijom (Slika 11a), UV-Vis spektroskopijom (Slika 34), pretražnom elektronskom mikroskopijom (Slika 12) i transmisijском elektronskom mikroskopijom (Slike 13 i 14). Položaji difrakcijskih

maksimuma kod uzorka MAu-1 (Slika 11a) u potpunosti se podudaraju s difraktogramom zlata (ICDD kartica 04-0784). Prosječna veličina kristala zlata računata na osnovi proširenja difrakcijskih maksimuma iznosi 11,7 nm. Iz proširenja difrakcijskih maksimuma određuje se veličina kristala, a iz UV-Vis i elektronske spektroskopije veličina čestica. Ako se jedna nanočestica zlata sastoji od jednog kristala zlata onda prosječna veličina kristala odgovara prosječnoj veličini nanočestica. Kada se čestica metala sastoji od nekoliko kristala, prosječna veličina čestica znatno je veća od prosječne veličine kristala (na primjer uzorak MAu-3). Kod MAu-1 uzorka to nije slučaj, prosječna veličina nanočestica na osnovi TEM mjerenja iznosi  $7 \pm 2$  nm što je čak nešto manje od prosječne veličine kristala (11,7 nm). Međutim, iz TEM mikrografije na Slici 13 a) je vidljivo da MAu-1 uzorak sadrži i velike tamne čestice, najvjerojatnije kompaktne agregate sastavljene od nanočestica. To je u skladu s položajem i velikom širinom plazmanskog maksimuma u UV-Vis spektru na 615 nm. Veličina čestica računata na osnovi plazmanskog maksimuma prema modelu W. Haissa i suradnika [27] daje vrijednost od 148 nm. Nastanak velikih agregata nanočestica kod uzorka MAu-1 može se obrazložiti nastajanjem AuNČ u vodenoj fazi. Brza i trenutna redukcija  $\text{Au}^{3+}$  iona u vodenoj fazi (Mikroemulzija A) s jakim redukcijskim sredstvom  $\text{NaBH}_4$  koje se nalazi isto u vodenoj fazi (Mikroemulzija B) ima za posljedicu brzo nastajanje nanočestica zlata također u vodenoj fazi. Vodena faza u mikroemulziji je dio mikroemulzijskih agregata, odnosno kapljice vode zaštićene su i stabilizirane organskim omotačem od uljne faze, a time i dobro dispergirane i topljive u uljnoj fazi. Međutim, moguće je pretpostaviti da je  $\text{NaBH}_4$  narušio strukturu međupovršinskog organskog sloja oko nanočestica zlata, a time i njihovu stabilnost zbog čega je došlo do djelomične agregacije nanočestica zlata u mikroemulziji. UV-Vis spektar takvog uzorka (mikroemulzije) karakteriziran je širokim maksimumom na 615 nm. Uzorak MAu-1 analiziran je UV-Vis spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom kao mikroemulzija, međutim uzorak MAu-1 je i izoliran centrifugiranjem te zatim osušen u vakuumu. Takav uzorak je izrazito tvrd i jako ga je teško ponovno dispergirati u vodenom ili organskom mediju. TEM analiza provedena je na izoliranom MAu-1 uzorku koji je onda naknadno dispergiran u vodi prije TEM mjerenja. Izrazita kompaktnost izoliranog uzorka MAu-1 i poteškoće kod pokušaja njegove disperzije u vodenom mediju ukazuje da je  $\text{NaBH}_4$  imao veliki utjecaj na organsku fazu, koja je vjerojatno polimerizirala u čvrstu krutinu.

## 5.2. Radiolitička sinteza AuNČ u mikroemulziji kod umjereno jakih redukcijskih uvjeta

Uporabom jakog kemijskog reducensa NaBH<sub>4</sub> dolazi do trenutne redukcije iona zlata u mikroemulziji i sinteze nanočestica zlata. U ovom radu korištena je i radiolitička sinteza u kojoj su Au<sup>3+</sup> ioni u mikroemulziji bili reducirani  $\gamma$ -zračenjem.  $\gamma$ -zračenje je prodorno elektromagnetsko zračenje velike energije (1,25 MeV).  $\gamma$ -zrake imaju dovoljno energije da u međudjelovanju s vodenim ili organskim medijem ioniziraju taj medij. Mikroemulzija se pored međupovršinskog sloja sastoji od vodene i uljne faze, obje faze mogu biti ionizirane prolaskom  $\gamma$ -zračenja.  $\gamma$ -zračenjem vode koja ne sadrži otopljeni kisik nastaju ioni i radikali prema jednadžbi [29-32]:



Hidratizirani elektron ( $e_{\text{aq}}^-$ ) i vodikov radikal ( $\text{H}^\bullet$ ) su jaki redukcijski agensi, dok je hidroksilni radikal ( $\bullet\text{OH}$ ) jaki oksidacijski agens. Kada želimo osigurati jake redukcijske uvjete, medij koji  $\gamma$ -zračimo prethodno propuhujemo dušikom kako bi iz medija uklonili otopljeni kisik. Ako medij nije propuhan dušikom, u mediju je prisutan otopljeni kisik i zbog toga jaki redukcijski agensi, hidratizirani elektron ( $e_{\text{aq}}^-$ ) i vodikov radikal ( $\text{H}^\bullet$ ), reagiraju s kisikom prema jednadžbama [30, 33]:



Nastali superoksidni  $\text{O}_2^{\bullet-}$  i hidroperoksilni/perhidroksilni  $\text{HO}_2^\bullet$  radikali imaju oksidacijska svojstva. Dakle, propuhivanjem medija s dušikom naglasit će se redukcijska svojstva  $\gamma$ -zračenja, a kod medija koji nije propuhivan dušikom, u prisutnosti otopljenog kisika biti će naglašena oksidacijska svojstva  $\gamma$ -zračenja. U ovom radu redukcijska svojstva  $\gamma$ -zračenja bila su podešena propuhivanjem mikroemulzije plinovitim dušikom. Mikroemulzije koje nisu bile propuhivane dušikom sadržavale su otopljeni kisik, a time i slabije redukcijske uvjete (jednadžbe 3 i 4).  $\gamma$ -zračenjem mikroemulzije zasićene dušikom u kiselom području (uzorak MAu-2) dobivena su „dva uzorka“ (sinteza je provedena dva puta). Kada se kap mikroemulzije nanese na Si podlogu i analizira odmah nakon zračenja pretražnom

elektronskom mikroskopijom uzorak MAu-2 se sastoji od nanočestica veličine oko 10 nm (Slika 15b). Ako se u takvu mikroemulziju doda mala količina acetona i zatim karakterizira pretražnom elektronskom mikroskopijom, vidljivo je da se uzorak MAu-2 opet sastoji od nanometarskih čestica (Slika 15a), odnosno aceton ne utječe na veličinu nanočestica u mikroemulziji. Općenito, aceton se dodaje u mikroemulziju prije centrifugiranja da naruši njenu stabilnost i tako omogući lakšu izolaciju nanočestica zlata u obliku taloga. Kada se nanočestice zlata izoliraju iz mikroemulzije centrifugiranjem, a talog osuši i zatim karakterizira pretražnom elektronskom mikroskopijom (Slika 16), uzorak MAu-2 se sastoji od dvije vrste nanočestica, malih nanočestica veličine oko 10 nm i znatno većih nanočestica veličine oko 150 nm. Kod dvostruko veće početne koncentracije zlata u mikroemulziji (uzorka MAu-3) male nanočestice zlata nakon centrifugiranja u potpunosti agregiraju u velike nanočestice promjera oko  $142 \pm 7$  nm (Slika 19a). Oba uzorka nakon izolacije centrifugiranjem posjeduju tiksotropna svojstva. Tiksotropija [34] je prvi put opažena kod željezovih hidroksida (Schalek i Szegvari, 1923.). Željezov hidroksid (ferihidrit) nastaje brzim taloženjem iz otopine željezovih(III) nitrata s amonijakom u obliku čvrstog gela. Takav gel postaje tekućina laganim protresanjem ili dodirivanjem špatulom. Nakon mirovanja tekućina ponovno reverzibilno prelazi u gel. Izraz tiksotropija [34] je skovao Peterfi 1927. godine, kao kombinaciju grčkih riječi thixis (miješanje ili protresanje) i trepo (iskretanje ili mijenjanje). U širem smislu tiksotropija se može smatrati reverzibilnom promjenom viskoznosti materijala uslijed primjenjenog stresa (smicanje, protresanje). Kod uzoraka MAu-2 i MAu-3 primijećeno je da u dodiru sa špatulom gelasto-praškasti uzorci postaju tekućine koje se mirovanjem ponovno skrutnu. Može se pretpostaviti da tiksotropna svojstva tih uzoraka nastaju zbog specifične (samo)organizacije organskih molekula na površini nanočestica zlata [35] uslijed  $\gamma$ -zračenja mikroemulzija. Također, može se pretpostaviti da široki difrakcijski maksimum kod uzorka MAu-3 na  $2\theta = 20^\circ$  (Slika 11b) pripada takvim slabo uređenim (kristalnim) organskim molekulama. Usporedbom veličine nanokristala zlata kod uzorka MAu-3 (38,1 nm) određenih na osnovi proširenja difrakcijskih maksimuma (Slika 11b) i veličine nanočestica zlata ( $142 \pm 65$ ) određenih na osnovi pretražne elektronske mikroskopije (Slika 19a) može se zaključiti da jedna nanočestica zlata uzorka MAu-3 sadrži približno u prosjeku 4 kristala zlata ( $142 \text{ nm} / 38,1 \text{ nm} \approx 4$ ).

Osnovno pitanje koje se nameće je zbog čega su nanočestice zlata veličine  $\sim 10$  nm agregirale u velike čestice veličine oko 150 nm (Slika 16) nakon centrifugiranja mikroemulzije? Slika 5 u ovom radu prikazuje dvije mikroemulzije žute boje zbog dodanih 1 mL 4 % - tne otopine

H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. Lijeva mikroemulzija je lagano zamućena, dok se desna mikroemulzija nakon dodavanja par kapi 1-pentanola potpuno razbistrila. Bistra, homogena mikroemulzija predstavlja izotropni sustav, dok je zamućena mikroemulzija heterogena. Mikroemulzija će biti potpuno bistra i ponašat će se kao izotropna tekuća faza samo onda ako su u njoj potpuno otopljene sve tvari. Poznato je da ulje nije topljivo u vodi, kao ni voda u ulju. Uloga površinski aktivne tvari (surfaktanta) u mikroemulzijama je da poveća topljivost slabo topljivih ili netopljivih tvari u vodenoj i/ili organskoj fazi. Mikroemulzijski agregati u organskoj fazi mogu vezati i otopiti hidrofилne molekule iz vodene faze i obrnuto, a topljivost hidrofилnih molekula u uljnoj fazi proporcionalna je koncentraciji površinski aktivne tvari do neke granične vrijednosti. Na topljivost hidrofилnih molekula u vodenoj fazi može utjecati kemijski sastav mikroemulzije, ali i temperatura. S povišenjem temperature izotropna mikroemulzija se zamućuje (*engl.* clouding), jer mikroemulzijski agregati voda-u-ulju na određenoj kritičnoj temperaturi nisu više topljivi u uljnoj fazi (vrijedi i obrnuto). Iznad točke (temperature) zamućenja izotropna mikroemulzija će se potpuno razdvojiti u dvije prozirne tekuće faze. Jedna tekuća faza sadržavat će pretežno organske molekule s velikim udjelom površinski aktivne tvari, a druga faza će sadržavati vodenu fazu sa znatno manjim udjelom organskih molekula. Na taj način sve tvari koje su vezane na površinsku aktivnu tvar bit će ekstrahirane iz mikroemulzije i koncentrirane u malom volumenu tekuće faze s velikim udjelom površinski aktivne tvari. Centrifugiranjem se pospješuje takva separacija mikroemulzije u dvije faze, a sama tehnika se naziva ekstrakcija pomoću točke zamućenja (*engl.* cloud point extraction). Pomoću te tehnike moguće je ekstrahirati i koncentrirati zlato prisutno u tragovima kod prirodnih uzoraka (npr. u vodi) u organsku fazu i zatim analitički odrediti točnu koncentraciju zlata u uzorku [36, 37], što inače ne bi bilo moguće. U ovom radu nanočestice zlata su centrifugiranjem pomoću površinski aktivne tvari (Triton X-100) ekstrahirane iz mikroemulzije i koncentrirane na dnu epruvete. Triton X-100 u tom procesu ima dvije uloge, on (*i*) jako adsorbira na površini nanočestice zlata („kompleksira“) s nanočesticama zlata i (*ii*) ekstrahira i koncentrira nanočestice iz mikroemulzije u tekuću fazu na dnu epruvete s velikim udjelom organske tvari.

U tom procesu nanočestica zlata sabijene u malom volumenu pod jakom centrifugalnom silom agregiraju u velike čestice, a ta agregacija proporcionalna je početnoj koncentraciji zlata u mikroemulziji. Kod uzoraka MAu-3 koji je imao dva puta veću početnu koncentraciju zlata, sve nanočestice su agregirale u velike čestice (Slika 19), a kod uzorka MAu-2 zbog manje koncentracije zlata samo je dio nanočestica agregirao u velike nanočestice (Slike 16 i 18).



Triton X-100 ima točku zamućenja kod 67 °C, međutim metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol i 1-pentanol snižavaju točku zamućenja mikroemulzijske (micelarne) otopine Triton X-100 na temperaturu nižu od sobne a centrifugiranje samo ubrzava razdvajanje mikroemulzije u dvije faze. Pored toga razdvajanje mikroemulzije u dvije faze može potaknuti i promjena u kemijskom sastavu mikroemulzije, primjerice oksidacija alkoholnih skupina u aldehidne ili esterske skupine.

Uzorak MAu-2 koji nije centrifugiran posjeduje UV-Vis maksimume na 539 i 690 nm, a starenjem mikroemulzije nakon 5 dana isti uzorak ima samo jedan maksimum na 534 nm (Slika 28). To se može objasniti promjenom elektrostatskog okruženja oko nanočestica zlata sa starenjem mikroemulzije. Starenjem uzorka MAu-2 dolazi najvjerojatnije do jačeg elektrostatskog odbijanja nanočestica zlata i zbog toga nanočestice zlata iz djelomično agregiranog stanja (UV-Vis maksimum na 690 nm) prelaze u dobro dispergirani sustav (UV-Vis maksimum na 534 nm).

$\gamma$ -zračenjem mikroemulzija u prisutnosti otopljenog kisika u kiselom području (pH <7) dobivene su dobro dispergirane nanočestice zlata veličine oko  $16 \pm 4$  nm (Slika 20). S druge strane,  $\gamma$ -zračenjem mikroemulzija u alkalnom području (pH >7) dobivene su velike i agregirane nanočestice zlata.

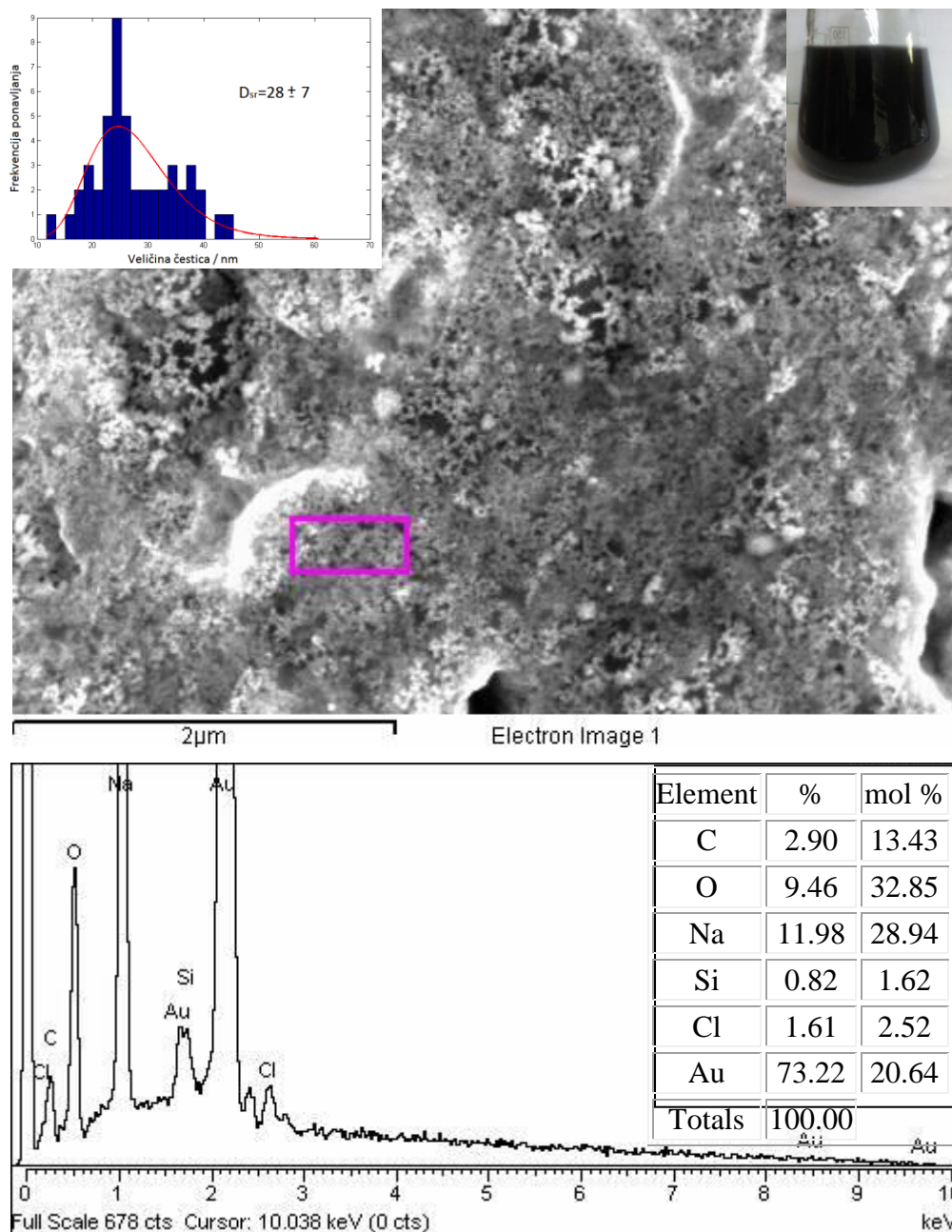
### 5.3. Radiolitička sinteza AuNČ u mikroemulziji kod oksidacijskih uvjeta

Kod mikroemulzijske sinteze na sobnoj temperaturi bez dodavanja redukcijskog sredstva u kiselom području (pH <7) ne nastaju nanočestice zlata (MAu-6, Slika 34) što je razvidno iz nepostojanja plazmanskog maksimuma u UV-Vis spektru. Pri identičnim uvjetima u alkalnom području (pH > 7) nastaju dobro dispergirane nanočestice zlata promjera oko 12 nm, a njihova koncentracija u mikroemulziji postupno raste do 48 h nakon početka reakcije (uzorak MAu-7, Slika 35). UV-Vis spektar uzorka MAu-7 nema absorpcijski maksimum iznad 550 nm što ukazuje da kod tog uzorka nisu nastale agregirane nanočestice zlata. Prosječna veličina nanočestica zlata u uzorku MAu-7 određena na osnovi karakterizacije transmisivskom elektronskom mikroskopijom iznosi  $12 \pm 45$  nm (Slika 25). Nakon 48 h koncentracija nanočestica zlata u uzorku MAu-7 počinje opadati što ukazuje na njihovu oksidaciju i/ili na djelomično taloženje i agregaciju. Mikroemulzijska sinteza nanočestica zlata u alkalnom području, ali ne i kod kiselog pH, upućuje na katalitičko djelovanje hidroksilnih iona.

Spirin i suradnici [38, 39] pretpostavili su da u mikroemulzijskom sustavu s Triton X-100 kao površinski aktivnom tvari dolazi do oksidacije alkoholnih skupina na kraju oksietilenskih lanaca prema jednadžbi:



gdje je  $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9$ . Oksidacijom hidroksilne skupine (-OH) u karbonilnu (aldehidnu -CHO) skupinu dolazi do redukcije  $\text{Au}^{3+}$  u  $\text{Au}^0$  i nastajanja nanočestica zlata. Ako oksidacijom alkoholne skupine može doći do redukcije  $\text{Au}^{3+}$  i nastajanja nanočestica zlata, onda nije nužno da to budu alkoholne skupine na krajevima oksietilenskih lanaca u Triton-X-100. U ovom radu 1-pentanol je korišten u mikroemulziji kao kosurfaktant. Da bi se provjerilo da li 1-pentanol u alkalnom području može reducirati  $\text{Au}^{3+}$  u  $\text{Au}^0$ , 500  $\mu\text{L}$  4% - tne otopine  $\text{HAuCl}_4$  i 1 mL 0,4 M vodene otopine NaOH dodano je u 30 mL 1-pentanol uz miješanje na sobnoj temperaturi. pH takve otopine bio je 10-11. Na taj način eksperimentalni uvjeti i molni odnos  $\text{Au}^{3+}$  NaOH/1-pentanol je bio isti kao u mikroemulziji kod uzorka MAu-7. U takvom eksperimentu prozirna bijela otopina nakon nekoliko minuta miješanja počela je tamnjeti i nakon 10 do 15 minuta na dnu tikvice istaložio je crni talog. Talog je osušen, stavljen na Si podlogu i karakteriziran pretražnom elektronskom mikroskopijom. Slika 36 prikazuje pretražnu elektronsku mikrografiju i energijski razlučujući rendgenski spektar (ERRS) tako dobivenog crnog taloga. Maksimumi u ERRS-u odgovaraju elementima nađenim u malom području uzorka označenog kvadratom na elektronskoj mikrografiji, a tablicom unutar ERRS-a prikazan je kvantitativni sastav elemenata u tom malom području. Uzorak se sastoji od nanočestica veličine oko 10 nm, a po kemijskom sastavu analizirano područje uzorka sadrži 20,64 % zlata, što je znatno više nego kod uzorka MAu-1 koji je dobiven redukcijom s  $\text{NaBH}_4$ .



**Slika 36.** Pretražna elektronska mikrografija i energijski razlučujući rendgenski spektar (ERRS) nanočestica zlata dobivenih baznom katalizom u 1-pentanolu. Maksimumi u ERRS-u odgovaraju elementima nađenim u malom području uzorka označenog kvadratom na elektronskoj mikrografiji, a tablicom unutar ERRS-a prikazan je kvantitativni sastav elemenata u tom malom području. Ugljik (C) je iz organske faze adsorbirane na nanočesticama zlata; kisik (O) je iz organske faze; natrij (Na) iz NaOH vodene otopine; silicij(Si) potječe od silicijeve podloge na koju je nakapan uzorak (mikroemulzija), zlato (Au) je iz nastalih nanočestica zlata, a klor (Cl) iz  $\text{HAuCl}_4$  (početna kemikalija, prekursor za zlato).

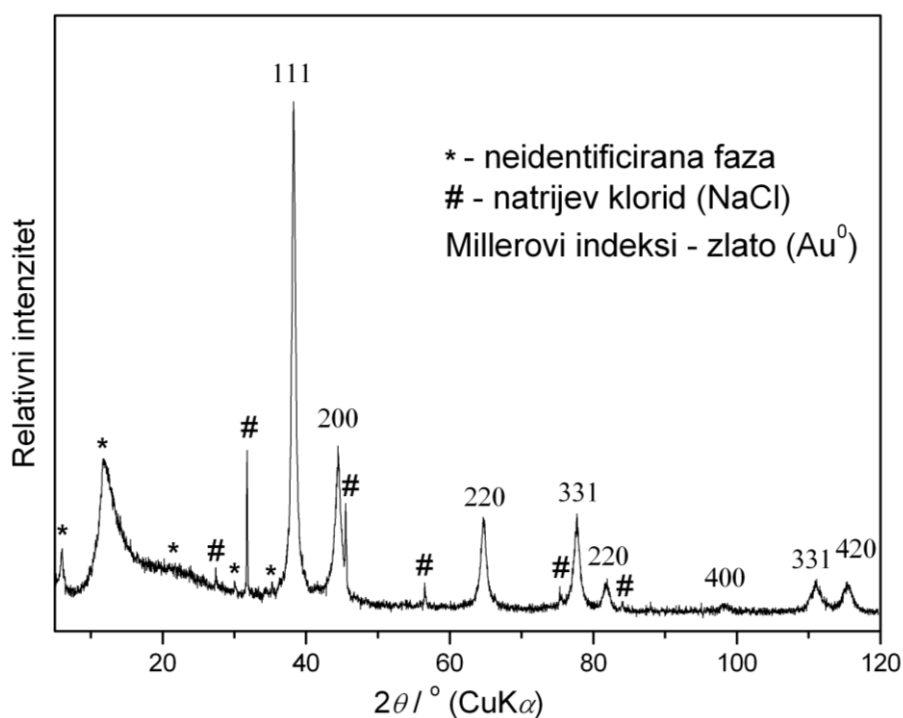
ERRS (Slika 36) ne dokazuje jednoznačno da su nastale čestice Au<sup>0</sup>, jer analizirane čestice pored 20,64 mol% zlata (Au) sadrže i 32,85 mol % kisika (O). Zlato, iako je plemeniti metal, tvori i okside AuO i Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kako analizirane nanočestice sadrže više kisika nego zlata, postoji mogućnost da su analizirane nanočestice zapravo AuO ili Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zbog toga je napravljen difraktogram uzorka zlata dobivenog baznom katalizom u 1-pentanolu (Slika 37). Karakterizacija rendgenskom difrakcijom dokazuje da se nanočestice uzorka prikazane na Slici 36 sastoje od zlata (Au<sup>0</sup>) kao dominantne faze. Prosječna veličina kristala zlata računata Sherrerovom metodom iznosi 11,7 nm. Uski maksimumi (Slika 37) pripadaju natrijevom kloridu (NaCl) koji je nastao neutralizacijom H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> s dodanim NaOH. Uzorak nije ispiran, tako da su NaCl kristali adsorbirani na nanočesticama zlata. Pored te dvije faze uzorak zlata dobiven baznom katalizom u 1-pentanolu (Slika 37) sadrži i maksimume označene \* koji nisu pripisani niti jednoj fazi (neidentificirani maksimumi).

Rezultati elektronske mikroskopije (Slika 36) i rendgenske analize (Slika 37) nedvojbeno pokazuju da alkohol (1-pentanol) u alkalnom području može reducirati Au<sup>3+</sup> do Au<sup>0</sup> pri čemu nastaju nanočestice zlata veličine oko 10 nm. 1-pentanol ne može stabilizirati nastale nanočestice zlata i zato one agregiraju (crna boja) i talože na dnu Erlenmayerove tikvice. Isti eksperiment s 1-pentanolom ponovljen je kod pH 7, međutim kod tih uvjeta otopina alkohola s otopljenim ionima zlata ostaje žute boje, odnosno ne dolazi do nastajanja nanočestica zlata.

Dodatni eksperiment s 1-pentanolom pokazuje da alkoholi mogu reducirati Au<sup>3+</sup> do Au<sup>0</sup> u alkalno-vodenom mediju bez prisutnosti alkoholnih skupina na kraju oksietilenskih lanaca (Triton X-100). Neovisno o sintezi nanočestica zlata, selektivna katalitička oksidacija alkohola na nanočesticama zlata (ili metala zlata) predmet je intezivnog istraživanja [6-9]. To područje istraživanja je važno za farmaceutsku i agrokemijsku industriju, a ekološki je mnogo prihvatljivije od klasične kemijske oksidacije alkohola koja se zasniva na uporabi toksičnih anorganskih spojeva kao što kromati, permaganati i peroksidi. Kod istraživanja mehanizama oksidacije alkohola na zlatu utvrđeno je da katalitička svojstva posjeduju i hidroksilni ioni i zlato (nanočestice zlata). Najvažniji prvi korak u oksidaciji alkohola u alkalnom području predstavlja deprotonacija alkohola i stvaranje alkoksidnog intermedijera prema jednadžbi [6]:



gdje  $H_\alpha$  predstavlja vodik iz alkoholne skupine, a  $H_\beta$  vodik iz alkilne skupine. Nastali alkoxid je izrazito reaktivan i jako podložan oksidaciji te služi kao prekursor za nastajanje aldehida [6]:



**Slika 37.** Difraktogram uzorka nanočestica zlata dobivenih baznom katalizom u 1-pentanolu. Brojevi iznad difrakcijskih maksimuma predstavljaju Millerove indekse. Difrakcijski maksimumi indeksirani su Millerovim indeksima prema ICDD kartici br. 04-0784, što ukazuje na to da se uzorak sastoji od zlata ( $Au^0$ ). Prosječna veličina kristala zlata računata Sherrerovom metodom iznosi 11,7 nm. Uski difrakcijski maksimumi označeni s # pripadaju natrijevom kloridu, (ICDD kartica br. 05-0628), a maksimumi označeni \* nisu pripisani niti jednoj fazi (neidentificirani maksimumi).

Aldehidi nisu stabilni u alkalnom području. Daljnje reakcije aldehida u druge produkte su također bazno katalizirane. Hidroksilni ioni adsorbirani na površini nanočestica zlata znatno smanjuju energetska barijeru za eliminaciju alkilnog vodika  $H\beta$ , odnosno kod te reakcije zlato ima katalitička svojstva. Naprotiv, najvažniji prvi korak, odnosno početna deprotonacija alkohola ne ovisi o katalitičkim svojstvima zlata, već je samo bazno katalizirana. Taj prvi bazno katalizirani korak (jednadžba 6) jako dobro objašnjava zašto nanočestice zlata u mikroemulziji nastaju kod alkalnog pH (MAu-7), ali ne i kod  $pH < 7$ .

Nastajanje nanočestica zlata baznom katalizom u 1-pentanolu pokazuje da nanočestice zlata možemo sintetizirati bez upotrebe redukcijskog sredstva. Štoviše, nanočestice zlata u 1-pentanolu dobivene su oksidacijom organskih molekula (1-pentanola) uz prisutnost otopljenog kisika i dodatak vodene otopine NaOH, što predstavlja izrazito oksidacijske uvjete. Usprkos tome, u ovom radu je pokazano da je i u takvim oksidacijskim uvjetima moguća redukcija  $Au^{3+}$  iona do  $Au^0$  i nastajanje nanočestica zlata. Oksidacijom nižih alkohola, na primjer etanola, također je moguće sintetizirati nanočestice zlata. Rezultati ovog rada otvaraju novo područje sinteze nanočestica zlata bez upotrebe redukcijskog sredstva, odnosno nanočestice zlata moguće je sintetizirati oksidacijom organskih molekula vezanih na ione zlata.

## 6. ZAKLJUČAK

Nanočestice zlata (AuNČ) sintetizirane su u mikroemulzijskom sustavu Triton X-100/voda/cikloheksan/1-pentanol pri čemu su korištena tri različita redukcijska sredstva; (i) jako redukcijsko sredstvo (NaBH<sub>4</sub>), (ii)  $\gamma$ -zračenje (radiolitička redukcija) i (iii) bez dodanog redukcijskog sredstva, odnosno kod oksidacijskih uvjeta sinteze. Veličina nanočestica zlata, njihova distribucija po veličini, agregacija, stupanj disperzije i stabilnost u tekućem mediju ovisi o jačini redukcijskog sredstva i uvjetima kod redukcije. Redukcijsko sredstvo ne utječe samo na redukciju Au<sup>3+</sup> iona u Au<sup>0</sup>, nego ima utjecaj i na organsku fazu u mikroemulziji. Jaka redukcijska sredstva (NaBH<sub>4</sub> i  $\gamma$ -zračenje) mogu izazvati polimerizaciju ili umrežavanje organskih molekula u mikroemulziji, a to se onda odražava i na fizičko-kemijska svojstva mikroemulzije (razdvajanje u dvije faze) i sintetiziranih nanočestica zlata (tikotropna svojstva AuNČ). Početni pH mikroemulzije također utječe na sintezu nanočestica zlata. Najjači utjecaj pH vrijednosti primjećen je kod mikroemulzijske sinteze bez dodanog redukcijskog sredstva. Kod takve sinteze u području pH < 7 ne dolazi do redukcije, dok u alkalnom području (jači oksidacijski uvjeti) nastaju dobro dispergirane nanočestice zlata veličine oko 11 nm. Mikroemulzijska sinteza nanočestica zlata kod alkalnog pH može se objasniti oksidacijom alkoholnih skupina (-C-OH) u karbonilne skupine (>C=O) uz pomoć katalitičkog djelovanja hidroksilnih iona i zlata. Paralelno s katalitičkom oksidacijom alkoholnih skupina u mikroemulziji, ioni zlata (Au<sup>3+</sup>) reduciraju se u elementarno zlato (Au<sup>0</sup>) uz nastajanje nanočestica zlata.

## 7. LITERATURA

1. Pal, A., Photoinitiated gold sol generation in aqueous Triton X-100 and its analytical application for spectrophotometric determination of gold. *Talanta* **46** (1998) 583–587.
2. Kwon, M.J., Lee, J., Wark, A.W., and Lee, H.J., Nanoparticle-Enhanced Surface Plasmon Resonance Detection of Proteins at Attomolar Concentrations: Comparing Different Nanoparticle Shapes and Sizes. *Analytical Chemistry* **84** (2012) 1702–1707.
3. Jiao, P., Y Zhou, H., X Chen, L., and Yan, B., Cancer-targeting multifunctionalized gold nanoparticles in imaging and therapy. *Current Medicinal Chemistry* **18** (2011) 2086–2102.
4. Dykman, L., and Khlebtsov, N., Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 2256–2282.
5. Ide, M.S., and Davis, R.J., The Important Role of Hydroxyl on Oxidation Catalysis by Gold Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research* **47** (2014) 825–833.
6. Kwon, Y., Lai, S.C.S., Rodriguez, P., and Koper, M.T.M., Electrocatalytic Oxidation of Alcohols on Gold in Alkaline Media: Base or Gold Catalysis? *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 6914–6917.
7. Vinod, C.P., Wilson, K., and Lee, A.F., Recent advances in the heterogeneously catalysed aerobic selective oxidation of alcohols. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **86** (2011) 161–171.
8. Yuan, Y., Yan, N., and Dyson, P.J., pH-Sensitive Gold Nanoparticle Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols. *Inorganic Chemistry* **50** (2011) 11069–11074.
9. Zope, B.N., Hibbitts, D.D., Neurock, M., and Davis, R.J., Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis. *Science* **330** (2010) 74–78.
10. Nguyen, D.T., Kim, D.-J., and Kim, K.-S., Controlled synthesis and biomolecular probe application of gold nanoparticles. *Micron* **42** (2011) 207–227.
11. Chang, C.-C., Chen, C.-P., Lee, C.-H., Chen, C.-Y., and Lin, C.-W., Colorimetric detection of human chorionic gonadotropin using catalytic gold nanoparticles and a peptide aptamer. *Chem. Commun.* **50** (2014) 14443–46.
12. Tiwari, P., Vig, K., Dennis, V., and Singh, S., Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *Nanomaterials* **1** (2011) 31–63.
13. Hainfeld, J.F., Slatkin, D.N., and Smilowitz, H.M., The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice. *Physics in Medicine and Biology* **49** (2004) N309–N315.
14. Reuveni, T, Motiei, M., Romman, Z., Popovtzer, A., Popovtzer, R., Targeted gold nanoparticles enable molecular CT imaging of cancer: an invivo study. *Int. J. Nanomed.* **6** (2011) 2859–2864.



15. Hainfeld, J.F., Slatkin, D.N., Focella, T.M., and Smilowitz, H.M., Gold nanoparticles: a new X-ray contrast agent. *The British Journal of Radiology* **79** (2006) 248–253.
16. Jain, S., Coulter, J.A., Hounsell, A.R., Butterworth, K.T., McMahon, S.J., Hyland, W.B., Muir, M.F., Dickson, G.R., Prise, K.M., Currell, F.J., Cell-Specific Radiosensitization by Gold Nanoparticles at Megavoltage Radiation Energies. *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics* **79** (2011) 531–539.
17. Butterworth, K.T., McMahon, S.J., Currell, F.J., and Prise, K.M., Physical basis and biological mechanisms of gold nanoparticle radiosensitization. *Nanoscale* **4** (2012) 4830.
18. Zhao, P., Li, N., and Astruc, D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coordination Chemistry Reviews* **257** (2013) 638–665.
19. Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc* **11** (1951) 55–75.
20. Frens, G., Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nat. Phys. Sci.* **241** (1973) 20–22.
21. Zielińska-Jurek, A., Reszczyńska, J., Grabowska, E., and Zaleska, A., Nanoparticles preparation using microemulsion systems (InTech) (2012).
22. Jurkin, T., and Gotić, M., Uvod u mikroemulzije. *Kemija u Industriji* **62** (2013) 389–399.
23. Jurkin, T., and Gotić, M., Microemulsion Synthesis of Nanoparticles. *Kemija u Industriji* **62** (2013) 401–415.
24. Uskoković, V., and Drogenik, M., Synthesis of materials within reverse micelles. *Surf. Rev. Lett.* **12** (2005) 239–277.
25. Moulik, S.P., and Paul, B.K., Structure, dynamics and transport properties of microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **78** (1998) 99–105.
26. Haiss, W., Thanh, N.T.K., Aveyard, J., and Fernig, D.G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Analytical Chemistry* **79** (2007) 4215–4221
27. Khlebtsov, N.G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from Extinction Spectra. *Anal. Chem.* **80** (2008) 6620–6625.
28. Polte, J., Ahner, T.T., Delissen, F., Sokolov, S., Emmerling, F., Thünemann, A.F., Kraehnert, R., Mechanism of gold nanoparticle formation in the classic citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 1296–1301.

29. Gachard, E., Remita, H., Khatouri, J., Keita, B., Nadjo, L., and Belloni, and J. (1998). Radiation-induced and chemical formation of gold clusters. *New J. Chem.* **22** (1998) 1257–1265.
30. Von Sonntag, C., Formation of Reactive Free Radicals in an Aqueous Environment. In *Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair*, (Springer Berlin Heidelberg), (2006) pp. 7–46.
31. Abidi, W., Remita, H., 2010. Gold based nanoparticles generated by radiolytic and photolytic methods. *Rec. Paten Eng.* **4** (2010) 170–188.
32. Dey, G.R., El Omar, A.K., Jacob, J.A., Mostafavi, M., Belloni, J., Mechanism of trivalent gold reduction and reactivity of transient divalent and monovalent gold ions studied by gamma and pulse radiolysis. *J.Phys.Chem.* **A115** (2011) 383–391.
33. Hanžić, N., Jurkin, T., Maksimović, A., and Gotić, M. The synthesis of gold nanoparticles by a citrate-radiolytical method. *Radiation Physics and Chemistry* **106** (2015) 77–82.
34. Barnes, H.A., Thixotropy a review, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **70** (1997) 1-33.
35. Huang, R., Carney, R.P., Stellacci, F., and Lau, B.L.T., Colloidal Stability of Self-Assembled Monolayer-Coated Gold Nanoparticles: The Effects of Surface Compositional and Structural Heterogeneity. *Langmuir* **29** (2013) 11560–11566.
36. El-Naggar, W.S., Lasheen, T.A., Nouh, E.-S.A., and Ghonaim, A.K., Cloud point extraction and preconcentration of gold in geological matrices prior to flame atomic absorption determination. *Cent.eur.j.chem.* **8** (2010) 34–40.
37. Urucu, Oya Aydın, Gündüz, Zeynep Yurtman, Yetimoğlu, Ece Kök, Cloud point preconcentration of gold (III) and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Indian Journal of Chemical Technology* **20** (2013) 106-110.
38. Spirin, M.G., Brichkin, S.B., and Razumov, V.F., Synthesis and stabilization of gold nanoparticles in reverse micelles of aerosol OT and Triton X-100. *Colloid Journal* **67** (2005) 485–490.
39. Spirin, M.G., Brichkin, S.B., and Razumov, V.F., Studies on absorption spectra of uniform gold nanoparticles prepared in Triton X-100 reverse micelles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **196** (2008) 174–179.

## 8. POPIS SIMBOLA I KRATICA

$D$ - absorbirana doza, Gy

$\lambda$ - valna duljina, nm

$\theta$ - Braggov kut, °

$\beta_{1/2}$ - puna širina na polovici difrakcijskog maksimuma, °

$D_{hkl}$ - prosječna veličina kristala okomito na mrežne ravnine  $hkl$  u kristalu, nm

$K$ - korekcijski faktor, -

$D_{sr}$ - srednja veličina čestica, nm

$\lambda_{max}$ - vrijednost valne duljine na kojoj se nalazi plazmonski maksimum, nm

$\lambda_{ppr}$ - vrijednost valne duljine plazmonskog maksimuma, nm

$A_{ppr}$ - absorbancija plazmonskog maksimuma

$A_{450}$ - absorbancija pri valnoj duljini od 450 nm

$\epsilon_{450}$ - molarni absorpcijski koeficijent, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>

$c$ - koncentracija sferičnih nanočestica zlata u vodenom mediju, mol dm<sup>-3</sup>

AuNČ- nanočestice zlata

AuNPs- *engl.* gold nanoparticles

ERRS- energijski razlučujući rendgenski spektar

FESEM- pretražna mikroskopija emisijom elektrona primjenom polja (*engl.* field emission scanning electron microscopy)

TEM- transmisijska elektronska mikroskopija

ICDD- internacionalna baza difrakcijskih podataka (*engl.* International Center for Diffraction Data)

UV-Vis- ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija

## 9. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 11. studenog 1992. godine u Zagrebu. Pohađala sam osnovnu školu “Rude” u Rudama te gimnaziju “Antun Gustav Matoš” u Samoboru gdje sam i maturirala. Upisala sam preddiplomski studij Primjenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2011. godine. Stručnu praksu i završni rad radila sam u Laboratoriju za sintezu novih materijala na Institutu “Ruđer Bošković” u Zagrebu.