

Syntese og karakterisering av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler for antibakterielle formål

Hanne Martinsen Nesteng



Masteroppgave i Materialvitenskap for energi- og
nanoteknologi

60 studiepoeng

Kjemisk Institutt
Matematisk-naturvitenskapelig fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Juni 2020

© Hanne Martinsen Nesteng – Kjemisk institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet,
Universitetet i Oslo

2020

Syntese og karakterisering av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler for antibakterielle formål

Hanne Martinsen Nesteng

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Forfatterbidrag

Kandidaten utførte følgende eksperimenter og analyser:

- Kinetikkeksperimenter
- Syntese av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler
- SEM-avbildning
- PXRD eksperimenter
- Dataanalyse av BF-STEM bilder for fremstilling av histogrammer av størrelsesfordelingen til $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler
- Etablering av metode for elektrodekalibreringer og Ag^+ -konsentrasjonsmålinger med en sølvion-selektiv elektrode
- Deponering av kommersielle Ag nanopartikler på bæremateriale (alumina (Al_2O_3) og hydroksylapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)).

Kandidaten var tilstede under følgende eksperimenter:

- HAADF-STEM avbildning og HAADF-STEM-EDS grunnstoffkartlegging av syntetiserte nanopartikler utført av medveileder Martin Jensen
- Dataanalyse av PXRD eksperimenter, som ble utført av Dr. David Wragg

Forord

Arbeidet i denne masteroppgaven ble utført ved forskningsgruppen Nanostrukturer og funksjonelle materialer (NAFUMA) ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Oppgaven er en del av arbeidet i graden *Master of Science* ved studieprogrammet Materialvitenskap for energi- og nanoteknologi, påbegynt i august 2018 og avsluttes juni 2020.

Det er flere som fortjener en takk for at denne oppgaven har blitt til. En spesiell takk til min hovedveileder, professor Anja O. Sjøstad for utmerket veiledning og støtte gjennom arbeidet, og for å alltid ha en åpen dør. Tusen takk for at du har delt din utømmelige kunnskap og introdusert meg for et spennende fagfelt, du har vært en stor inspirasjon.

Professor Patricia Kooyman fortjener også en takk for veiledende tilbakemeldinger, gode råd og inspirasjon. Takk for besøket ditt her ved Universitetet i Oslo, og for å ha delt din kunnskap om TEM.

Jeg vil også gi en stor takk til min medveileder, PhD kandidat Martin Jensen for grundig opplæring på lab og SEM-instrumentet. Tusen takk for at du har satt av tid til utallige timer til arbeid på TEM-en, vitenskapelige diskusjoner og all hjelp. Fremtidige masterstudenter er heldige som får dere som veiledere!

Takk til Dr. David Wragg for opplæring og hjelp til XRD-målinger, og Salah Amedi for spennende diskusjoner.

Sist men ikke minst, vil jeg takke Ida Christensen, Silje Holm Sørensen, Christine Pettersen, Marie Krüger og Martin Tran som har fylt dagene med latter og hyggelige lunsjpauser. Uten dere hadde ikke studiehverdagen på Blindern vært den samme. Tusen takk til familie, søsteren min Siri Nesteng og min bedre halvdel Thanu Uthram som alltid har troen på meg og heier meg frem.

Hanne Martinsen Nesteng

Sammendrag

Overordnet mål i dette M. Sc prosjektet har vært å etablere nødvendig metodikk for å studere Ag^+ -oppløsningsprosessen av sølvbaserte nanopartikler i vann for antibakterielle formål.

Mono- og bimetalliske nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5, 10$ og 50) har blitt syntetisert via termisk reduksjon i vandig miljø. $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 ble brukt som metallforløpere, type II vann som løsningsmiddel og natriumsitrat som reduksjonsmiddel og surfaktant. I en typisk syntese ble det brukt en total metallionkonsentrasjon på $0,25$ eller $2,50$ mM, 50 eller 100 mL løsningsmiddel, 5 mL 1% natriumsitratløsning og en syntesetemperatur og –tid på henholdsvis 100°C og 30 minutter.

Det ble utført enkle visuelle reduksjonskinetikkes eksperimenter av metallforløperne $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 , for å studere den relative reaksjonskinetikken. Ut fra visuell observasjon og BF-STEM avbildning, ble det klart at gullforløperen hadde en betydelig raskere reduksjonskinetikk enn sølvforløperen. HAADF-STEM-EDS grunnstoffkartlegging ble anvendt på utvalgte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 5, 10$ og 50) nanopartikkelprøver for å studere grunnstoffordelingen. Det ble observert en kjerne(Au)-skall(Ag) grunnstoffordelingstype for samtlige prøver, som samsvarte med forventningen fra kinetikkesperimentene. For $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5, 10$ og 50) nanopartikler syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon, ble det observert dannelse av kubeformede agglomerater og stavformede partikler. I tillegg ble det observert tilstedeværelse av Cl i prøven med nominell sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$, som kan ha ført til utfelling av AgCl. Utfelling av salter og dannelse av agglomerater ble videre unngått ved bruk av en lav metallionkonsentrasjon.

Syntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ble karakterisert med SEM (BF-STEM) avbildning for å analysere partikkelstørrelsesfordelingen ved fremstilling av histogrammer. Histogramanalyse av størrelsesfordelingen viste en monomodale størrelsesfordeling, der størrelsen avtok med økende gullinnhold for bimetalliske nanopartikler. Monometalliske Ag nanopartikler fulgte ikke størrelsestrenden, da nukleringen ble styrt av reduksjonskinetikken til Ag-metallforløperen og ikke Au-metallforløperen som i de bimetalliske syntesene. Videre ble nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ karakterisert med pulverrøntgendiffraksjon for faseidentifikasjon, hvor det ble observert tilstedeværelse av en ccp-fase som er i full overensstemmelse med at både Ag og Au krystalliserer med en ccp-type struktur og har tilnærmet like enhetscelledimensjoner. Det kunne derfor utelukkes andre krystallinske faser som for eksempel Ag_2O .

Det ble deponert kommersielle Sigma-Aldrich Ag nanopartikler på to forskjellige bærematerialer i pulverform (γ -alumina og hydroksylapatitt), for å gjøre en første iterasjon på å fremskaffe materialer for studie av Ag^+ -oppløsning av sølvbaserte nanopartikler. Deponering av 1 vekt % Ag nanopartikler på γ -alumina viste tydelig via BF- og HAADF-STEM avbildning at Ag partiklene både var lokalisert på

aluminapulveret og på karbonfilmen, hvilket betyr at partiklene ikke heftet på pulveret. Videre ble det deponert 0,5 vekt % Ag nanopartikler på hydroksylapatitt som heftet til pulveret, men hvor Ag partiklene agglomererte under prosessen. Resultatene ble bekreftet via SEM-avbildning og EDS-analyse. Utfordringer knyttet til heft og agglomerering må derfor løses før metoden kan anvendes til Ag⁺-oppløsningsstudier av syntetiserte Ag_{100-x}Au_x nanopartikler. Det ble derfor bestemt å studere Ag⁺-oppløsningen i suspensjoner i det videre arbeidet.

Det ble kjøpt inn en sølvion-selektiv elektrode og utviklet metode for kalibrering og Ag⁺-konsentrasjonsmålinger, som videre skulle brukes til å studere Ag⁺-oppløsningsprosessen i egensyntetiserte Ag_{100-x}Au_x nanopartikler. Under metodeutviklingen til kalibrering av elektroden ble det utført fem like kalibreringer over en lengre tidsperiode (30 dager), som viste at målingene var relativt reproducerbare og at elektroden oppførte seg stabilt over tid. Fra metodeutviklingen til Ag⁺-konsentrasjonsmålinger hvor det ble brukt kommersielle Sigma-Aldrich Ag nanopartikler, ble syretilsats (HNO₃) med og uten tilgang på oksygen undersøkt. Det ble funnet at Ag⁺-konsentrasjonen var i stor grad pH-avhengig og at oksygentilførselen påvirket Ag⁺-ion oppløsningsprosessen i mindre grad. Videre Ag⁺-konsentrasjonsmålinger av egensyntetiserte nanopartikler skulle derfor foregå med tilgang på oksygen med og uten syretilsats i suspensjonene, da effekten av å jobbe i en Ar-atmosfære var liten.

Metodeutviklingen fra kalibrering og Ag⁺-konsentrasjonsmålinger, ble videre brukt til Ag⁺-ion oppløsningsstudier av kommersielle og egensyntetiserte Ag_{100-x}Au_x (x = 0, 5 og 10) nanopartikler, der med og uten surgjøring av nanopartikkelsuspensjonene til henholdsvis pH = 2 - 3 og pH = 7 ble anvendt. Ag⁺-ion oppløsningseksperimentene av nanopartiklene viste kompliserte kurveforløp, der det ble observert partikkelagglomerering under alle eksperimentene, men som var klart tydeligst i de surgjorte suspensjonene. Ag⁺-konsentrasjonen gikk gjennom en maksimumskonsentrasjon før den avtok i alle tilfellene. Som en forklaring på den observerte reduksjonen i Ag⁺-konsentrasjon, ble det foreslått en vekselvirkning mellom frigjorte Ag⁺-ioner og sitratjoner fra den elektrostatisk stabiliseringen som førte til dannelse av sølvsitrat. Som forventet, hadde de surgjorte nanopartikkelsuspensjonene en høyere Ag⁺-konsentrasjon til sammenligning med prøvene ved pH = 7. Tilstedeværelsen av innlegert Au i nanopartiklene førte til en økning i Ag⁺-ion oppløsningen med økende gullinnhold, som kom tydeligst frem i de surgjorte suspensjonene der Ag, Ag₉₅Au₅ og Ag₉₀Au₁₀ nanopartikler ble undersøkt.

Forkortelser

AAS	–	Atom absorpsjonsspektroskopi
ADF	–	Sirkulær mørkefelt (Annular Dark Field)
AES	–	Atom emisjonsspektroskopi
Ag	–	Sølv
Au	–	Gull
BF / DF	–	Lysfelt / mørkefelt (Bright Field / Dark Field)
BSE	–	Tilbakespredte elektroner
ccp	–	Kubisk tetteste kulepakning
DBP	–	Desinfeksjonsbiprodukter
EDS	–	Energidispersiv spektroskopi
<i>et al.</i>	–	<i>et alii</i> («og fler»)
fcc	–	Kubisk flatesentrert
FEG	–	Feltemisjonskanon
HAADF	–	Høyvinkel sirkulær mørkefelt (High-Angle Annular Dark-Field)
HRTEM	–	Høyoppløselig transmisjonselektronmikroskopi
ICP-OES	–	Induktiv koplet plasma optisk emisjonsspektrometri
ISA	–	Ionestyrke-justerer (Ionic Strength Adjuster)
ISE	–	Ioneselektiv elektrode
LaB ₆	–	Lantanheksaborid
MS	–	Massespektroskopi
NAFUMA	–	Nanostrukturer og funksjonelle materialer
ppb	–	Deler per milliard (parts per billion)
ppm	–	Deler per million (parts per million)
PVP	–	Polyvinylpyrrolidone
PXRD	–	Pulverrøntgendiffraksjon

ROS	–	Reaktive oksygen spesier
rpm	–	Omdreiningar per minutt
S.A.	–	Sigma-Aldrich
SE	–	Sekundærelektroner
SEM	–	Sveipelektronmikroskopi
STEM	–	Sveiptransmisjonselektronmikroskopi
TEM	–	Transmisjonselektronmikroskopi
UV-Vis	–	Ultrafiolett-synlig lys spektroskopi
W	–	Wolfram

Innholdsfortegnelse

1	Introduksjon.....	1
1.1	Antibakterielle nanomaterialer	2
1.1.1	Antibakteriell mekanisme.....	3
1.1.2	Antibakteriell mekanisme til Ag nanopartikler	4
1.1.3	Begrensninger og utfordringer ved bruk av nanomaterialer	6
1.2	Endringer i egenskaper fra bulk- til nanomaterialer	8
1.2.1	Null-dimensjonale nanopartikler	8
1.3	Ag-Au systemet.....	10
1.3.1	Fasediagram.....	11
1.3.2	Tidligere arbeid	13
1.4	Motivasjon og definisjon av oppgaven.....	24
2	Metode og teori.....	26
2.1	Nuklering og vekst av nanopartikler	26
2.1.1	Nuklering av nanopartikler – termodynamiske betraktninger	26
2.1.2	Vekst av nanopartikler.....	28
2.1.3	LaMer modellen	30
2.1.4	Bimetalliske nanopartikler.....	31
2.2	Syntese av nanopartikler.....	33
2.2.1	Løsningsbaserte metoder	34
2.3	Stabilisering av kolloidale metallpartikler i væsker	37
2.3.1	Sterisk stabilisering	38
2.3.2	Elektrostatisk stabilisering.....	38
2.3.3	Elektrosterisk stabilisering	41
2.3.4	(Tri)natriumsitrat som reduksjons- og stabiliseringsmiddel.....	42
2.4	Deponering av metallpartikler på bæremateriale.....	43
2.4.1	Fremstillingsmetoder	43
2.5	Karakterisering av nanopartikler	45
2.5.1	Elektronmikroskopi	45
2.5.2	Pulverrøntgendiffraksjon.....	55
2.5.3	Ioneselektiv elektrode.....	57
3	Eksperimentelt	62
3.1	Kjemikalieoversikt	62
3.2	Syntese av Ag _{100-x} Au _x nanopartikler via reduksjon i vandig miljø.....	63

3.2.1	Optimalisering av syntesebetingelser for Ag nanopartikler	66
3.2.2	Kinetikk eksperimenter	66
3.3	Deponering av partikler på bæremateriale.....	67
3.3.1	γ – alumina som bæremateriale.....	68
3.3.2	Hydroksylapatitt som bæremateriale.....	68
3.4	Karakterisering	68
3.4.1	Elektronmikroskopi	68
3.4.2	Pulverrøntgendiffraksjon.....	71
3.4.3	Ioneselektiv elektrode.....	72
4	Resultater.....	76
4.1	Syntese av Ag-Au nanopartikler	76
4.1.1	Reduksjonskinetikk til $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3	76
4.1.2	$\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler fremstilt via reduksjon i vandig miljø	82
4.2	Fremstilling av Ag-Au-metall-på-bærer materialer.....	98
4.2.1	Deponering av Ag nanopartikler på alumina – Ag / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	98
4.2.2	Deponering av Ag nanopartikler på hydroksylapatitt – Ag / $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100
4.3	Ioneselektiv (Ag^+) elektrodemålinger	102
4.3.1	Metodeutvikling for kalibrering av elektrode.....	102
4.3.2	Metodeutvikling for Ag^+ - konsentrasjonsmålinger ved bruk av kommersielle Ag nanopartikler	105
4.3.3	Ag^+ - konsentrasjonsmålinger av egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler	107
5	Diskusjon.....	118
5.1	Grunnstoffordeling og partikkelstørrelser i $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler	118
5.2	$[\text{Ag}^+]$ - oppløsningsstudier og utforming av et modellsystem.....	121
6	Konklusjon.....	125
7	Videre arbeid	127
8	Litteraturliste	129
9	Vedlegg.....	136
9.1	Reduksjonskinetikk til $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$	136
9.2	Grunnstoffordeling i $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler	137
9.3	Metodeutvikling for kalibrering av elektrode.....	140
9.4	Ag^+ - konsentrasjonsmålinger av syntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler	141

1 Introduksjon

Det ble anerkjent av FNs generalforsamling i 2010 at det er en menneskerett å ha tilgang på rent drikkevann og sanitet. Likevel har i dag 1 av 3 mennesker, eller 2,2 milliarder mennesker verden over ikke denne tilgangen [1]. Pålitelig tilgang til rent og rimelig vann regnes som en av de mest grunnleggende humanitære målene, og er fortsatt en stor global utfordring i det 21. århundre [2]. Som en konsekvens av dette, er vannbårne sykdommer som diaré og kolera blant de aller største dødsårsakene for barn under fem år, og hver dag dør over 800 barn av sykdommer forårsaket av urent vann eller mangel på hygiene [3]. Et av bærekraftsmålene til FN er derfor å sikre bærekraftig vannforvaltning og tilgang til rent vann, med gode sanitærforhold for alle innen 2030 [4]. Dersom det skal bli en realitet, er det nødvendig med desentraliserte og gode vannrensingssystemer. Dette gjelder særlig i utviklingsland hvor vann- og avløpsvanninfrastruktur og økonomiske forhold ikke er like velutviklet, og i noen tilfeller ikke-eksisterende, sammenlignet med industriland. En person som ikke har tilgang på trygt drikkevann, som for eksempel fra en beskyttet borehullbrønn eller fra et kommunalt rørforsyningssystem, er nødt til å stole på andre kilder som overflatevann, ubeskyttede og muligens forurensede brønner, eller upålitelige leverandører som selger vann som ikke er kontrollert og godkjent [5]. Det medfører større sannsynlighet for å bli smittet av vannbårne sykdommer. Den raskt voksende globale befolkningen og forbedringen av levestandard, krever en kontinuerlig og økende etterspørsel av trygt drikkevann. Videre fremhever globale klimaendringer en allerede ujevn fordeling av ferskvann, som destabiliserer forsyningen. I tillegg har dagens vann- og avløpsteknologi og infrastruktur nådd grensen for tilstrekkelig vannkvalitet for å imøtekomme menneskers og miljømessige behov [2]. Verden har derfor et stort, økende behov for en ny teknologi som kan dekke det kommende behovet for trygt drikkevann.

I mindre befolkede strøk eller i områder med mangelfull infrastruktur kan desentraliserte, antibakterielle vannrensingssystemer basert på nanomaterialer, være en reell og lovende løsning på dette alvorlige problemet. Nanomaterialer har et stort overflateareal som gjør de mer reaktive enn tilsvarende bulkmaterialer. Dette kan gjøre dem godt egnet til bruk i mindre vannrenningsanlegg. Ved å bruke nanomaterialer til å desinfisere vann, vil man også unngå problemet med skadelige biprodukter som kan forekomme ved bruk av konvensjonelle desinfeksjonsmidler, som diskuteres videre i delkapittel 1.1. Blant nanomaterialene er sølv en populær kandidat for bruk i vannrensing, med kjente antibakterielle egenskaper [6]. Sølv har lenge blitt brukt til dette formålet, blant annet i medisinsk utstyr og vanlige forbrukerprodukter [7, 8]. På grunn av det økende problemet med antibiotika resistente bakterier [9], har interessen for nanopartikler av sølv økt de siste årene. I følge WHO burde ikke sølvkonsentrasjonen i drikkevann overstige 0,1 mg/L [10]. Ved å ta i bruk nanosølv i vannrensing, medfører det utfordringer med tanke på at sølv kan slippes ut i miljøet, der det kan skade økosystemet og være giftige for vannlevende organismer [11].

Mekanismen bak den antibakterielle effekten til nanosølv er imidlertid ikke fullstendig forstått. De fleste forskere jobber ut fra to hovedteorier som baserer seg på sølv i form av Ag^+ -ioner eller nanopartikkelen i seg selv, som skal ha funksjon som den aktive, bakteriedrepende komponenten. Det er blitt foreslått flere ulike mekanismer i litteraturen, og disse er beskrevet nærmere i delkapittel 1.1.2.

1.1 Antibakterielle nanomaterialer

Et antibakterielt materiale kan ødelegge, forhindre vekst eller reproduksjon av bakterier uten at det er giftig mot det omkringliggende vevet [12]. Det viser seg at flere nanomaterialer besitter disse egenskapene. Nanoteknologi gir store muligheter innen ulike fagfelt, eksempelvis innenfor medisin, materialvitenskap og biokjemi. Forskere har vist en stor interesse for antibakterielle nanomaterialer som kan brukes som desinfeksjonsmiddel. Motivasjonen bak denne forskningen er blant annet det økende problemet med antibiotikaresistente bakterier hvor det drives intensiv, verdensomfattende forskning for å komme opp med et alternativ. Nanomaterialer som har en antimikrobiell effekt kan forhåpentligvis være et lovende alternativ i fremtiden [13, 14]. Litteraturen viser at sølv er et meget populært og godt undersøkt materiale med tanke på antibakterielle egenskaper, og nanopartikler av sølv er mye brukt i forbrukerprodukter som tekstiler, personlig pleie og beholdere for oppbevaring av mat [6, 7, 14]. Det viser seg at produkter som inneholder Ag nanopartikler utgjør den største gruppen (55,4%) av alle nanobaserte forbrukerprodukter som er tilgjengelig på markedet (mars 2011) [7]. Det er langt flere nanomaterialer enn sølv som har antibakterielle egenskaper. Kobber, gull, silisium, magnesiumoksid, sinkoksid og titanoksid har alle dokumentert antibakteriell effekt [14-16], og flere av disse materialene har blitt brukt til dette formålet i århundrer [17].

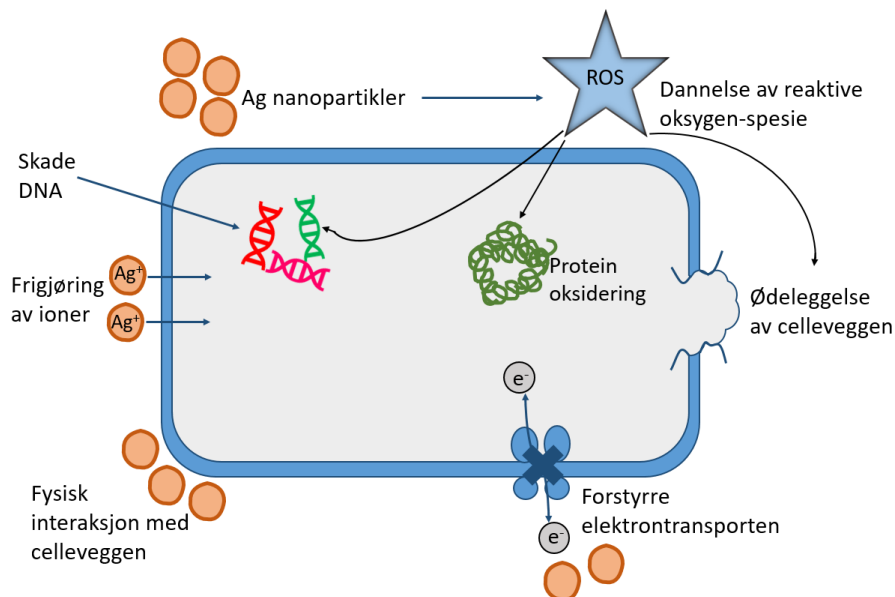
Et annet interesseområde er å bruke nanomaterialer til vannrensing. I dag brukes konvensjonelle desinfeksjonsmidler som klor, kloraminer og ozon. De kan imidlertid reagere med forskjellige bestanddeler som finnes i naturlig vann, og som en konsekvens danne skadelige desinfeksjonsbiprodukter, kalt *DBPs* (desinfection byproducts) [18]. Fordelen ved å bruke antimikrobielle nanomaterialer, er at de ikke er like sterke oksidanter (relativt inerte i vann). Det forventes derfor at de ikke produserer skadelige DBPs, og har dermed potensiale til å forbedre eller erstatte konvensjonelle desinfeksjonsmidler [19]. De fysiske- og kjemiske egenskapene til nanomaterialer påvirkes av faktorer som størrelse, form, morfologi, overflateladning og kjemisk sammensetning - som igjen påvirker den antibakterielle aktiviteten [6, 7]. Disse partikkelparameterne kan justeres under fremstilling.

Som nevnt tidligere, er sølv et av de mest brukte antimikrobielle nanomaterialene og har allerede mange anvendelser som for eksempel sårsalver, bandasjer og sølvbelegg på dørhåndtak [20]. Helt tilbake til det gamle Italia og Hellas, har den antibakterielle effekten til sølv blitt brukt for å holde vannet i

vannlagringsbeholdere friskt, og ble vitenskapelig beskrevet sent på 1800-tallet [6]. Siden den gang har det vært en enorm utvikling i nanoteknologifeltet, og vi vet at nanopartikler av sølv har en bakteriedrepende effekt mot et bredt spekter av bakteriestammer, som gramnegativ og grampositiv, men også sopp og virus [18, 21, 22].

1.1.1 Antibakteriell mekanisme

Den bakteriedrepende *effekten* til sølvioner på mikroorganismer er godt kjent, imidlertid er den bakteriedrepende *mekanismen* bare delvis forstått [21]. I litteraturen er det beskrevet flere mulige antibakterielle mekanismer, og det forskes videre for å forstå de ulike mekanismene bedre, og hvilke faktorer som påvirker. Likevel er det noen fellesnevnerer for mekanismene som er foreslått, der det skilles mellom direkte interaksjon/kontakt med bakterien, og dannelsen av sekundære produkter. Ved direkte kontakt vil nanopartikkelen forstyrre overføringen av elektroner gjennom membranen og vil kunne penetrere celleveggen eller oksidere cellekomponenter. Partiklene kan også akkumuleres inne i membranen og danne groper som kan forårsake store økninger i membranpermeabiliteten og resultere i celledød [23]. Cellen kan også skades dersom det dannes sekundære produkter som reaktive oksygen-spesier (ROS) eller oppløste metallioner [19]. Det kan skje ved at sølvioner interagerer med tiol-grupper i proteiner, noe som resulterer i inaktivering av respirasjonsenzymmer. Det ble også vist at sølvioner forhindrer DNA-replikasjon og påvirker strukturen til cellemembranen [24]. I Figur 1 er det illustrert en oppsummering av de ulike mekanismene som er beskrevet over.



Figur 1: Forskjellige antibakterielle mekanismer for nanomaterialer som er blitt foreslått for å stå bak den antibakterielle effekten, figuren er basert på [15, 19].

Det er viktig å forstå den antibakterielle mekanismen for å kunne lage nanopartikler med de ønskede egenskapene og til det formålet vi ønsker. Samtidig er det vel så viktig er det å forstå hvordan slike nanopartikler kan påvirke både mennesker og miljø, samt å forstå hvilke konsekvenser det vil utgjøre for økosystemet [12, 18].

1.1.2 Antibakteriell mekanisme til Ag nanopartikler

Ulike studier som har undersøkt den antibakterielle effekten og mekanismen til Ag nanopartikler har kommet frem til motstridende forklaringer. Det kommer av at studiene mangler enhetlige standarder, og er derfor ikke sammenlignbare med tanke på metode, partikkelstørrelser, type ligander, konsentrasjon til bakteriestammer, handlingstid og det kjemiske miljøet rundt. Dessuten oppfyller ingen enkelt metode alle betingelsene for innhenting av informasjon om de antibakterielle mekanismene til nanopartiklene. Siden forskjellige typer nanopartikler viser forskjellige antibakterielle effekter, er det nødvendig med en omfattende analyse for å studere de potensielle antibakterielle mekanismene [13]. Det er kjent at størrelsen til partiklene er en kritisk parameter, siden de fysiske- og kjemiske egenskapene endres drastisk når størrelsen er mindre enn 100 nm [6]. Det kommer av at partiklene får et stort overflateareal i forhold til volum og en stor overflataktivitet som vil føre til en bedre interaksjon med cellene [13]. For eksempel vil en nanopartikkel med diameter på 30 nm ha 5 % av atomene på overflaten, mens en på 4 nm vil ha 50 % på overflaten [25]. I følge Foldbjerg et al. [6] øker den antibakterielle aktiviteten til Ag nanopartikler med minkende partikkelstørrelse, som kan forklares ut fra at overflatearealet og overflateenergien øker. En konsekvens av dette er at partiklene blir mindre stabile, og oppløsningsraten til partiklene øker [9, 26].

Le Ouay & Stellachi [9] skriver om rollen til Ag(0) ettersom de første observasjonene av den antimikrobielle aktiviteten til Ag nanopartikler ble forklart ut fra et nærvær av en Ag(0)-kjerne. Når disse er i kontakt med bakterier har Ag nanopartikler en tendens til å samle seg ved bakteriemembranen og danne aggregater. Ut fra dette er det flere forfattere som har rapportert og konkludert med at det er ødeleggelsen av bakteriemembranen, og perforeringen som fører til celledød. Derimot, om den antibakterielle mekanismen baserte seg kun på interaksjonen mellom biologiske komponenter og overflaten til Ag nanopartikler, så burde ikke partikler med veldig forskjellige størrelser (fra 1 nm til flere hundre nm) interagere på samme måte og ha de samme mekanismene. Siden partikler med ulike størrelser har sett ut til å ha en antibakteriell virkning, kan man antyde at mekanismene avhenger i det minste delvis, om ikke helt, av et sekundær spesie [9].

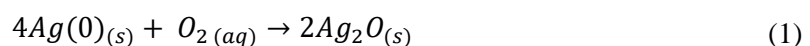
Reaktive oksygen spesier (ROS) er kjemisk reaktive molekyler, og slik som navnet antyder inneholder de oksygen. Eksempler på ROS er oksygen, peroksid, hydrogen peroksid og hydroksyl radikaler og ioner [6, 13]. Disse molekylene eksisterer naturlig i cellene fra før siden de er biprodukter av oksygenmetabolismen, men cellulært stress, infeksjoner eller andre faktorer kan føre til en overdreven

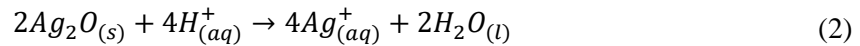
dannelse av ROS [6]. Ag nanopartikler som genererer ROS har også blitt ansett som skadelig for cellene. I flere studier der celler har blitt behandlet med Ag nanopartikler, er det observert et høyt nivå av ROS [8]. Dersom cellene inneholder en stor mengde ROS vil det oppstå et veldig høyt oksidativt stress. Det kan føre til at den naturlige reguleringen av ROS i cellene ødelegges og videre føre til en cellulær inaktivering [9].

Li et al. [19] beskriver noen av mekanismene til den antimikrobielle aktiviteten til Ag nanopartikler som finnes i litteraturen: (1) adhesjon av nanopartikler på overflaten som endrer membranegenskapene, (2) nanopartikler som trenger inn i bakteriecellen, som resulterer i skader på DNA-et, og (3) oppløsning av nanopartikler som frigjør antimikrobielle Ag⁺-ioner. Noen studier antyder at oppløste Ag⁺-ioner er det antibakterielle middelet og at nanopartiklene fungerer bare som en kilde eller reservoar for ionene. Likevel kan det være vanskelig å skille effekten av Ag⁺-ioner versus Ag nanopartikler siden de ofte sameksisterer i eksponeringsperioden. I tillegg blir de fleste antibakterielle analysene utført under aerobe forhold (tilstrekkelig tilførsel av oksygen) som fremmer kontinuerlig frigjøring av sølvioner [7]. For å undersøke påstanden om at det er sølvionene som står for den antibakterielle aktiviteten, utførte K. Loza et al. [8] et eksperiment der de testet den antibakterielle aktiviteten til Ag nanopartikler mot *S. aureus* bakteriekolonier under en Ar-atmosfære, som forhindrer oksideringen av Ag nanopartikler til Ag⁺-ioner. Det viste seg at Ag nanopartikler som var lagret i Ar, hadde en mye mindre toksisitet mot *S. aureus*, mens under oksygenholdige forhold ble *S. aureus* bakteriene drept, siden det ble frigjort sølvioner. Det samme resultatet kom også Xiu et al. [27] frem til, som undersøkte hvordan *E. Coli* bakterier ble påvirket av Ag nanopartikler under aerobe- og anaerobe forhold. Resultatet viste at Ag nanopartikler som ble testet under anaerobe forhold, ikke hadde en signifikant toksisitet mot *E. Coli*, sammenlignet med oksygenholdige. Videre konkluderer de med at selv om den antimikrobielle aktiviteten til Ag nanopartikler i hovedsak skyldes frigjøring av Ag⁺-ioner, vil partikkelegenskaper slik som størrelse, form, overflatebelegg (surfaktanter) og overflateladning indirekte påvirke toksisiteten gjennom mekanismer som påvirker hastigheten, mengden og lokasjonen til ione-oppløsningen [27].

1.1.2.1 Frigjøring av sølvioner

Som beskrevet over, viser de fleste studier til at det er frigjøringen av sølvioner som er hovedmekanismen bak den antibakterielle aktiviteten til Ag nanopartikler, selv om andre mekanismer kan bidra i prosessen. Ag nanopartikler som består av metallisk sølv Ag(0), ansees normalt ikke å være løselige eller reaktive i rent vann, men kan løses opp under oksiderende forhold [6]. Den oksiderende oppløsningsmekanismen består av to steg, der oksidasjonen av Ag(0) skjer på overflaten til partikkelen i vandige løsninger (ligning 1), etterfulgt av frigjøring av sølvioner under sure forhold (ligning (2)) [27];





Som det sees ut fra ligningene, avhenger frigjøringen av sølvioner av hvor sur løsningen er (pH) og hvor mye oppløst oksygen som er tilstede. I tillegg spiller størrelse, form, ligander og temperatur viktige roller for hastigheten til ioneoppløsningen [9, 28]. Pal et al. [29] studerte ulike former til Ag nanopartikler, og kom frem til at trekantede nanoplater med (111) gitterplan som basalplan, hadde den sterkeste antimikrobielle virkningen, sammenlignet med sfæriske og stavformede nanopartikler. Det kan komme av at oppløsningen av (111)-fasetter av sølv skjer lettere, som kan føre til en raskere frigjøring av sølvioner, og dermed en høyere aktivitet [9]. Det er kjent at mindre partikler har en større antibakteriell aktivitet, som kommer av det store overflatearealet som fører til en raskere oppløsning av partikkelen og frigjøring av sølvioner [9, 30]. I tillegg til oksidering av metallisk sølv, er frigjøringen av kjemisorberte ioner på partikkeloverflaten, en annen kilde til frigjøring av sølvioner. I tilfeller der det for eksempel brukes et mildt reduksjonsmiddel, slik som natriumsitrat, kan noe av det opprinnelige sølvet fortsatt være i sin oksiderte tilstand, og disse ionene kan finnes i løsningen eller på overflaten til Ag(0)-partikkelen [9]. Frigjøringen av de kjemisorberte ionene kan dermed også bidra til den antibakterielle effekten, selv i fravær av et oksidasjonsmiddel. En kolloidal suspensjon av Ag nanopartikler kan derfor inneholde minst tre former for sølv: Ag (s) nanopartikler, oppløst sølv i form av Ag⁺, og Ag⁺-ioner som er adsorbent på overflaten til partiklene [6, 11]. En annen potensiell faktor, er tilstedeværelsen av ligander eller ioner som finnes naturlig i vann, som kan redusere den antibakterielle aktiviteten kraftig ved at det felles ut tungtløselige forbindelser med sølv. Eksempler på slike ligander er Cl⁻, PO₄³⁻, S²⁻ og SO₄²⁻ [7].

1.1.3 Begrensninger og utfordringer ved bruk av nanomaterialer

I motsetning til et antibiotikamolekyl, er ikke sølv selektiv i hvilke bakterier det dreper, som kan føre til at også nyttige bakterier påvirkes [20]. Det er ennå ikke fullstendig forstått hvilken effekt sølv har på miljøet og mennesker, og det behøves derfor mer forskning på hvilke effekter, og eventuelle konsekvenser nanosølv har på disse systemene, før det kan brukes til vannrensing.

1.1.3.1 Oppbevaring av nanomaterialer

En av utfordringene og begrensningene ved å bruke nanopartikler av sølv til vannrensing, er å immobilisere materialet på for eksempel en reaktoroverflate eller et membranfilter. Dersom nanopartiklene ikke sitter festet på bærematerialet, kan det føre til at det slippes ut i produktvannet, avfallsvannet eller ut i økosystemet, hvor potensielle helse- og miljøpåvirkninger kan oppstå. Et annet problem knyttet til tap av materiale, er kostnad, ettersom sølv er et relativt dyrt materiale. Inntil det er utviklet en teknologi for å holde nanomaterialene på plass i behandlingssystemene, er anvendelsen av

nanomaterialer i stor-skala vannbehandlingssystemer usannsynlig i nær fremtid [19]. Det er derfor nødvendig å utvikle en bedre metode for å feste/hefte nanomaterialene på et supportmateriale enn hva som finnes i dag. Det kan innebære deponering på nye supportmaterialer, ta i bruk komposittmaterialer eller forbedre overflatebelegg som allerede inneholder nanomaterialer [18].

1.1.3.2 Kostnad

Dersom nanomaterialer skal implementeres i vannrensingsanlegg, må det være konkurransedyktig på pris med de konvensjonelle vannrensingsanleggene, som er relativt billige [19]. Samtidig må muligheten for å skalere produktet evalueres, siden det på lang sikt skal brukes i vannrensingsanlegg, og hva kostnaden av dette vil bli. Det er også knyttet usikkerhet rundt levetiden til systemene som baserer seg på frigjøring av ioner, da disse til slutt vil brukes opp og miste effekten sin [2]. Et spørsmål man burde stille seg er hvordan man skal opprettholde langtidseffekten til nanomaterialene? I den økonomiske vurderingen burde det også tas hensyn til fordelene ved lavere desinfeksjonsbiprodukter (DBPs), men også kostnadene knyttet til potensielle miljøpåvirkninger i tilfellet der nanopartiklene slipper ut av renseanleggene [19].

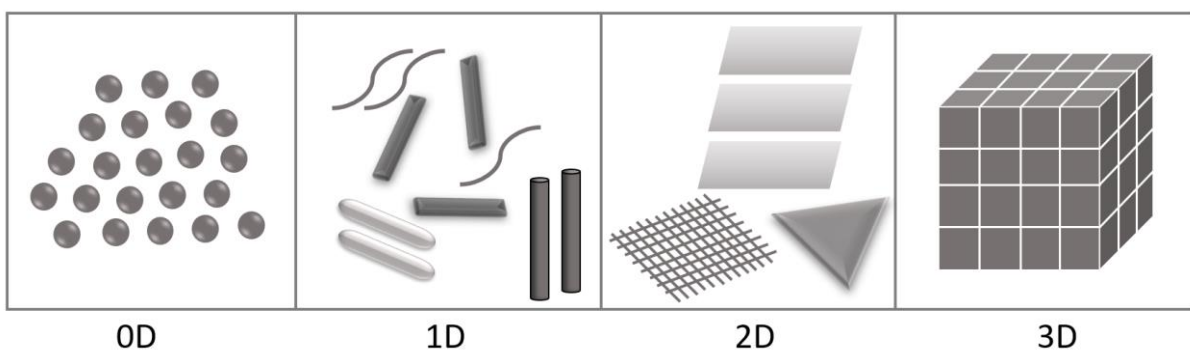
1.1.3.3 Miljø- og menneskelig påvirkning

Det er ennå uklart hvilke effekter nanomaterialer kan ha på mennesker og biologiske organismer, men det er grunn til bekymring dersom disse blir sluppet ukontrollert ut i miljøet. I følge You et al. [31] er det flere studier som indikerer at Ag nanopartikler er giftig mot mennesker ettersom de er både cytotoxisk og genotoxisk, men majoriteten av disse studiene fokuserer på interaksjonen mellom nanosølv partikler og enkeltceller, slik som for eksempel bakterier. Det mangler derfor informasjon om hvordan Ag nanopartikler interagerer med mer komplekse cellestrukturer, slik som større organismer. Det er gjort få studier på hvordan Ag nanopartikler påvirker organismer i sin helhet, men Cowart et al. [32] har utført et studie som har fokusert på reproduserbarheten og utviklingen av sebrafisk-embryoer som er utsatt for forskjellige konsentrasjoner av Ag nanopartikler. Resultatene fra studien viste at giftigheten av Ag nanopartikler er konsentrasjons- og størrelsesavhengige, og at embryoene som var utsatt for partikler med en diameter på 12 nm, hadde en raskere reduksjon i overlevelseshyppigheten, enn tilsvarende partikler med en diameter på 21 nm. For å sikre at nanomaterialer som Ag nanopartikler ikke fører til nye klasser av miljørisiko, er det nødvendig med omfattende undersøkelser av hvordan de påvirker akvatiske dyr og økosystemer, for å ikke true det biologiske mangfoldet [32].

Den mest kjente effekten kolloidalt sølv kan ha på oss mennesker er den irreversible hudtilstanden *argyria* [11], som kan føre til at hud, negler og øyne (*argyrosis*) får en lilla-grå farge på grunn av ansamling av sølvsulfider, i de mest alvorlige tilfellene. Hudtilstanden er forårsaket av overdreven eksponering av kjemiske forbindelser som inneholder sølv. Dette er ikke livstruende, men blir sett på som estetisk uønsket [18, 33].

1.2 Endringer i egenskaper fra bulk- til nanomaterialer

Nanoteknologi er en teknologi som er definert av nanometer (nm), der en nanometer er 10^{-9} m eller én milliarddel av en meter. Begrepet nanoteknologi ble for første gang brukt i vitenskapelige publikasjoner tilbake i 1974, men utviklet seg ikke som et felt før på 1980-tallet [34]. Materialer som har en-, to- eller tre dimensjoner i nano-området (1-100 nm), klassifiseres som nanomaterialer, og har kjemiske- og fysiske egenskaper som er bemerkelsesverdig forskjellig fra tilsvarende bulkmateriale. De er av stor interesse nettopp på grunn av de unike optiske, magnetiske, kjemiske og elektriske egenskapene de får på nanonivå. Basert på antall dimensjoner som befinner seg i nano-området, kan nanomaterialene deles inn i null-dimensjonale (0D), en-dimensjonale (1D), to-dimensjonale (2D) og tre-dimensjonale (3D). Siden nanopartikler har alle tre dimensjoner innenfor nanoregimet, defineres det som et 0D materiale. 1D nanomaterialer inkluderer blant annet nanotråder, nanotuber og nanorør, mens 2D nanomaterialer omfatter tynnfilm, nanoplater og nanoprismer. Mer kompliserte strukturer som polyedre og samlinger av 0D-, 1D- og 2D nanostrukturer faller inn under 3D nanomaterialer (bulk) [35] s. 2. Inndelingen av nanomaterialer etter dimensjonalitet (D) er illustrert i Figur 2.



Figur 2: Klassifisering av nanomaterialer etter dimensjonalitet: 0D, 1D, 2D og 3D.

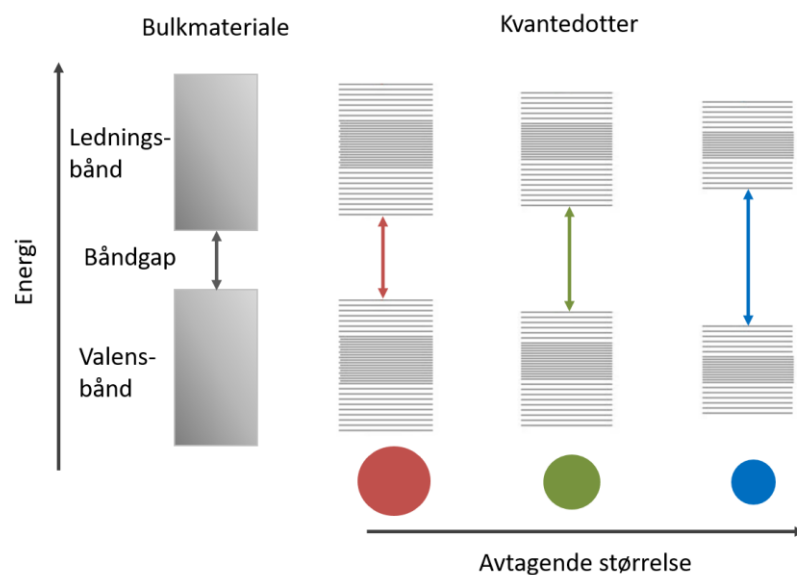
1.2.1 Null-dimensjonale nanopartikler

Metalliske nanopartikler av for eksempel gull og sølv har blitt brukt som fargestoff i glass i over 2000 år, og et av de mest kjente eksemplene er Lycurgus-koppen fra romertiden [35] s. 3. Når lyskilden kommer utenfra og skinner på glasset, får det en grønn farge som kommer av at lyset reflekteres av nanopartiklene. Når glasset derimot blir belyst fra innsiden, får det en dyp rød farge som kommer av det røde lyset transmitteres, og det grønne lyset absorberes [35, 36]. Bruken av metalliske nanopartikler for å farge glass brukes blant annet i vindusglassene i kirker også den dag i dag.

De optiske egenskapene til metalliske nanopartikler som gull og sølv, kan forklares ut fra plasmon resonans-effekten. Plasmoner oppstår på overflaten til metalliske nanopartikler, og består av kollektive oscillasjoner av delokaliserte overflateelektroner. Siden overflateplasmonene er begrenset til et lite

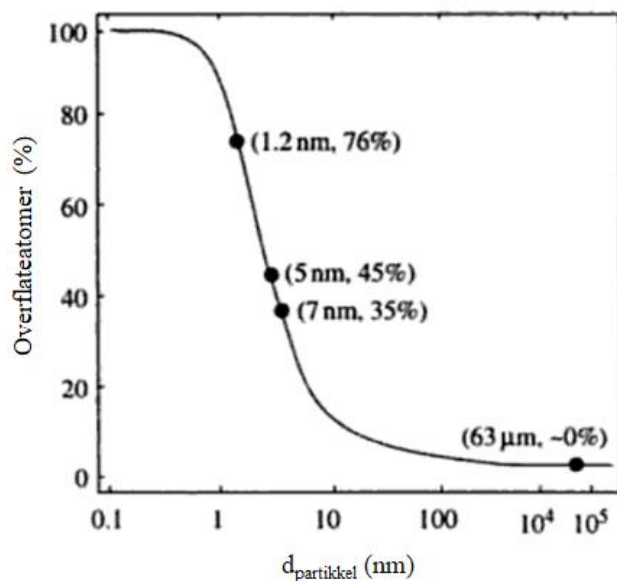
område (nanopartikkelen) i motsetning til et bulkmateriale, oscillerer de med en viss frekvens som avhenger av størrelsen, formen og elektronstrukturen til partikkelen [37] s. 24. Denne frekvensen avgjør hvilken farge vi observerer. Når innkommende lys treffer partikkelen, vil lys med samme frekvens som den kollektive oscillasjonen forsterke den, og vi observerer fargen som tilsvarer denne bølgelengden, forutsett at det ligger innenfor det synlige lyset.

For halvledende nanopartikler, baserer de optiske egenskapene seg på endringer i elektronstrukturen til materialet når det går fra bulk til nanoskala. Da vil først og fremst energibåndene som danner lednings- og valensbåndet bli til diskrete energinivåer, samtidig som båndgapet øker med minkende partikkelstørrelse, som er illustrert i Figur 3. Båndgapet består av forbudte energinivåer som ikke er tilgjengelig for elektronene, og ligger mellom lednings- og valensbåndet. Fargene til halvledende nanopartikler kommer til syne når fotoner med en høyere energi enn båndgapet absorberes. Det betyr at mindre nanopartikler vil absorbere fotoner med kortere bølgelengder, som kalles et blå-skift. Ofte har det synlige lyset en lavere energi enn båndgapet, som fører til at halvlederne blir transparente.



Figur 3: Illustrasjon av elektronbåndstrukturen til halvledende kvantedotter. Båndgapet øker med avtagende partikkelstørrelse, figuren er basert på [38].

En av de mest kjente størrelsesavhengige egenskapene til nanopartikler, er det store forholdet mellom overflate og volum. I motsetning til bulkmaterialer, finnes en stor prosentandel av atomene som utgjør massen til nanomaterialer på overflaten til materialet. Med avtagende partikkelstørrelse, øker forholdet mellom overflate og volum, som er illustrert i Figur 4.



Figur 4: Grafen illustrerer hvordan prosentandelen overflateatomer endres med diameteren til Pd partikler. Figuren er hentet fra [39] s. 16.

Atomer som befinner seg på partikkeloverflaten har færre naboatomer, og dermed ufullstendige bindingsforhold. De ufullstendige kjemiske bindingsforholdene på overflaten, resulterer i økt overflateenergi, som igjen gjør overflaten mer reaktiv [40] s.12-13. I kjemiske reaksjoner er det derfor ofte overflateatomene som inngår i prosessen. En annen størrelsesavhengig egenskap som har sitt opphav i at prosentandelen av overflateatomer er stor, er smeltepunktet. Smeltepunktet til en partikkel minker med avtagende partikkelstørrelse. Et eksempel på en slik korrelasjon er smeltepunktet til gull nanopartikler (2,5 nm), som er 300°C lavere enn for bulkmateriale av gull [41] s. 665. Som et resultat av et større overflate-til-volum forhold, er det flere atomer som befinner seg på overflaten, og disse er svakere bundet. Når atomene vibrerer om sin egen gitterposisjon, og den termiske forskyvningen er større enn en viss brøkdel av den interatomiske avstanden, begynner et faststoff å smelte. På grunn av overflateatomene er svakere bundet, er atomvibrasjonene større. Ifølge Lindemanns smeltregel ligger denne brøkdelene rundt 15 % ut av normalposisjon, men kan variere mellom 5 til 20 % [42].

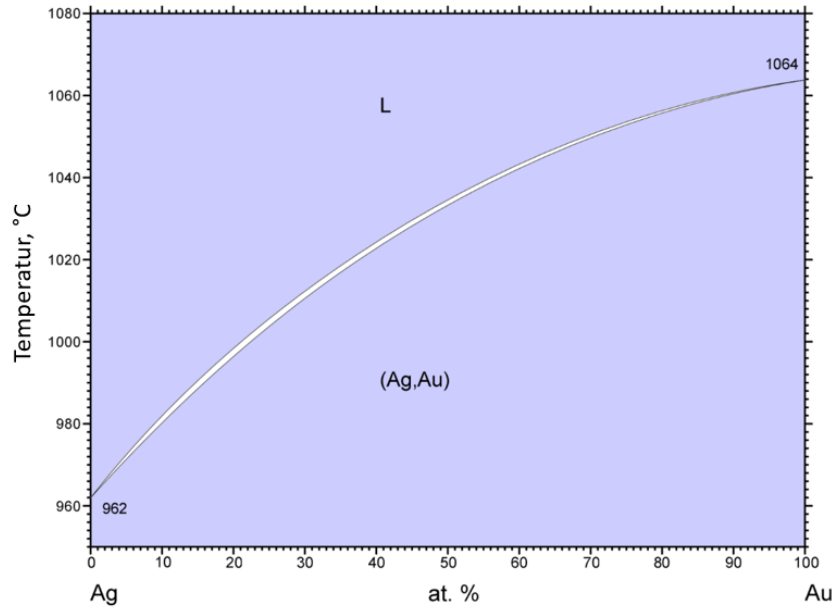
1.3 Ag-Au systemet

I dette kapitlet presenteres noen aspekter ved Ag-Au systemet. Til å begynne med beskrives det binære fasediagrammet til Ag-Au systemet med rapporterte gitterverdier, etterfulgt av en litteraturundersøkelse av det tidligere arbeidet på syntese og karakterisering av Ag_{100-x}Au_x nanopartikler.

1.3.1 Fasediagram

Fra det binære fasediagrammet til bulk Ag-Au (Figur 5), kan det sees ut fra én-fase området under solidus-linjen at gull og sølv danner en fullstendig fastoppløsning ved alle sammensetninger. En slik fastoppløselighet avhenger av at Hume-Rothery reglene er oppfylt, som består av følgende krav; de to komponentene må ha samme krystallstruktur og koordinasjonstall, omtrent lik styrke på elektronegativiteten, og størrelsen på atomene burde ikke avvike mer enn 15 % [43]. Både gull og sølv har en kubisk tettpakket struktur (ccp), og et flatesentrert kubisk gitter (fcc), med elektronegativiteter på henholdsvis 1,93 og 2,54 (Pauling enhet) [44]. I tillegg er a-aksen til gull og sølv tilnærmet like, med verdier på henholdsvis 4,0782 og 4,0853 Å, se Tabell 1. Fasediagrammet for det bimetalliske systemet består av tre områder, hvor den linseformede liquidus- og soliduslinjen separerer væske-fasen ved høy temperatur fra faststoff-fase ved lavere temperatur. På innsiden av linseområdet er det en blanding av faststoff- og væske-fase. Videre kan vi lese av fasediagrammet at komponentene, eller de rene metallene Ag og Au smelter ved henholdsvis 962 og 1064°C.

Nanomaterialer har ofte andre egenskaper enn tilsvarende bulkmateriale, som kommer av at de fysiske- og kjemiske egenskapene forandrer seg når én eller flere dimensjoner er på nanonivå, (1-100 nm). Det betyr at et fasediagram tilhørende bulkmaterialer, ikke nødvendigvis vil stemme like godt for tilsvarende nanomaterialer. I følge Yeo et al. [45] er den generelle formen til fasediagrammet for Ag-Au systemet når partiklene er i nano-området (< 100 nm) likt som bulkfasediagrammet. Ut fra deres beregninger vil det også finnes en fullstendig fastoppløsning mellom sølv- og gull bimetalliske nanopartikler ved alle sammensetninger. Den eneste forskjellen forekommer ved smelte/krystalliseringstemperaturen, som ofte er flere hundre grader lavere for nanopartikler (men igjen, dette er avhengig av nanopartikkelstørrelsen) [45], se kapittel 1.2.1. I Tabell 1 er akselengdene til rent gull og sølv i bulk oppgitt fra ulike kilder.



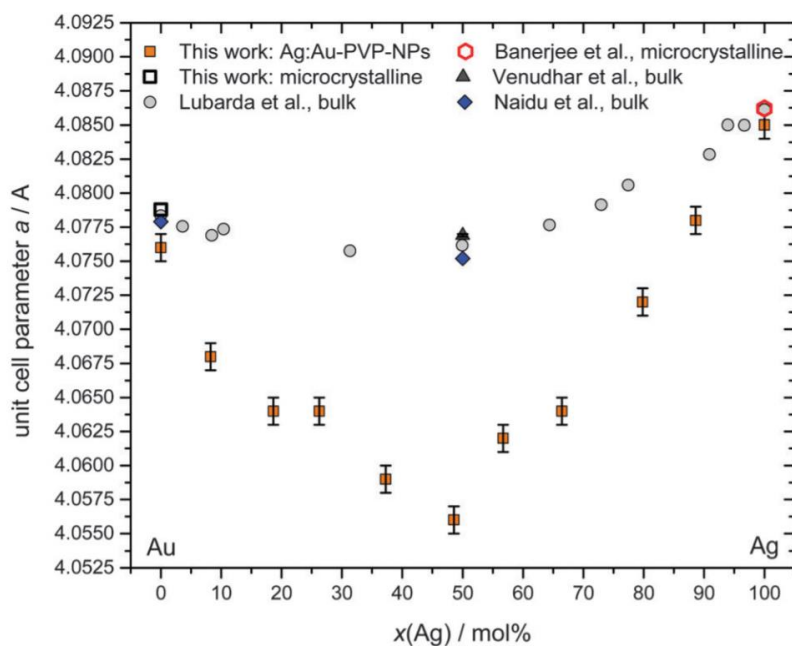
Figur 5: Det binære fase diagrammet for Ag-Au. Området under soliduslinjen representerer en-fase område. Figuren er hentet fra referanse: [46].

Tabell 1: Rapporterte verdier for a-aksen til rent Ag og Au i bulk.

Referanse	Ag a-akse [\AA]	Au a-akse [\AA]
Webelements [47], [48]	4,0853	4,0782
COD [49], [50]	4,0862	4,07825
Link et al. [51]	4,09	4,08
Rodriguez-Gonzalez et al. [52]	4,086	4,078
Sanchez-Ramirez et al. [53]	4,09	4,08

I arbeidet til Ristig et al. [54] rapporteres det om gitterparameterverdier (a) som funksjon av sammensetning til Ag-Au nanolegeringer. Arbeidet inkluderer data fra egen studie og data fra litteraturen som baserer seg på bulkmaterialer (Lubarda et al. [55] bulk, Venudhar et al. [56] bulk, Naidu et al. [57] bulk og Banerjee et al. [58] mikrokrystallinsk sølv). Det observeres at verdien til a -aksen er mindre for Ag-Au nanopartikler enn legeringer av Ag-Au i bulk. Derimot er verdiene omtrent de samme for rene Ag- og Au nanopartikler til sammenligning med Ag og Au i bulk, se Figur 6. I tillegg viste gitterparameteren (a) et negativt avvik fra Vegards lov, som var størst for Ag-Au nanopartiklene med

nominell sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$, der avviket var på $-0,024 \text{ \AA}$. Denne gittersammentrekningen var av ukjent årsak, ifølge Ristig et al. [54].



Figur 6: Enhetscelleparameter (a) i Ångstrøm som funksjon av Ag-Au sammensetning av legeringer i nano og bulk. Figuren er hentet fra arbeidet til Ristig et al. [54].

1.3.2 Tidligere arbeid

I litteraturen finnes det ulike syntesemetoder for å syntetisere bimetalliske nanopartikler av sølv og gull. Noen eksempler på metoder som er rapportert i litteraturen er laserablasjon av en faststoff AgAu-legeringskilde [59], fotokjemisk simultan-reduksjon av Au- og Ag-salter [60], og konvensjonelle kjemiske reduksjonsmetoder i organiske løsningsmidler, eller i vandige løsninger [61]. Den mest brukte metoden er termisk reduksjon av ioniske spesier av metaller med reduksjonsmidler som natriumborhydrid, natriumsitrat, askorbinsyre og (poly)alkoholer [60].

I dette arbeidet er litteraturundersøkelsen på tidligere arbeider i $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ systemet begrenset til syntese av Ag-Au nanopartikler ved *termisk reduksjon i vandig miljø* (beskrevet i delkapittel 2.2.1), siden dette er fremstillingsmetoden som brukes i det praktiske arbeidet i denne oppgaven. I Tabell 2 er det satt opp en oversikt over utvalgte arbeider fra litteraturen, med fokus på vann som løsningsmiddel, og i hovedsak natriumsitrat eller natriumborhydrid som reduksjonsmiddel.

Tabell 2: Oversikt over tidligere arbeid på Ag_{100-x}Au_x nanopartikler som er syntetisert i et vandig miljø. I tabellen er følgende informasjon gitt: Syntesemetode, reaktanter som er markert med hevede bokstaver (forklaring står under tabellen), reaksjonstemperatur og -tid, den rapporterte grunnstoffordelingen i nanopartiklene, nominell sammensetning, den rapporterte partikkelstørrelsen og total mengde mol av metallforløperne. Forklaringer av de alfabetiske superskriptene er oppgitt under tabellen.

Referanse	Syntesemetode	Reaktanter	Reaksjonstemp. [°C]	Reaksjonstid [min]	Grunnstofffordeling	Nominell sammensetning	Partikkelstørrelse [nm]	Σ(Ag+Au) [mmol]
Csapo et al. [62] (2012)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl ₄ ×3H ₂ O ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O ^{b,c} NaBH ₄ ^b	Koketemperatur (100°C)	30	Kjerne-skall (Ag@Au)	Ag ₉₀ Au ₁₀ Ag ₈₀ Au ₂₀ Ag ₇₀ Au ₃₀	13,19 ± 1,8 13,68 ± 2,1 15,81 ± 2,0	0,004
					Legering ^f	Ag Au Ag ₉₀ Au ₁₀ Ag ₈₀ Au ₂₀ Ag ₇₀ Au ₃₀	13,03 ± 2,1 14,95 ± 1,3 13,95 ± 1,4 13,01 ± 1,1 12,20 ± 1,2	
Zhang et al. [63] (2011)	Reduksjon i vandig miljø	Au(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ ^a - NADPH ^b	Romtemperatur (25°C)	1440	Legering ^f	Ag ₇₅ Au ₂₅ Ag ₅₀ Au ₅₀ Ag ₂₅ Au ₇₅	2,6 ± 0,5 2,8 ± 0,5 2,9 ± 0,4	-
Ristig et al. [54] (2015)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl ₄ ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^b Tanninsyre ^b PVP ^c	Koketemperatur (100°C)	130	Kjerne-skall (Au@Ag)	Au Ag ₁₀ Au ₉₀ Ag ₂₀ Au ₈₀ Ag ₃₀ Au ₇₀ Ag ₄₀ Au ₆₀ Ag ₅₀ Au ₅₀ Ag ₆₀ Au ₄₀ Ag ₇₀ Au ₃₀ Ag ₈₀ Au ₂₀ Ag ₉₀ Au ₁₀ Ag	6,0 ± 0,7 6,5 ± 1,1 6,9 ± 1,0 7,1 ± 1,0 7,0 ± 0,5 6,9 ± 0,7 6,9 ± 0,7 7,1 ± 0,9 8,5 ± 6,8 11,5 ± 0,7 33,6 ± 5,7	-

Chen et al. [64] (2006)	Simultan reduksjon	$\text{HAuCl}_4 \times x\text{H}_2\text{O}^a$ AgNO_3^a	Romtemperatur (25°C)	-	Legering ^f	Au $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}$ $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}$	-	-
	Sekvensiell reduksjon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}^{b,c}$ NaBH_4^b	Koketemperatur (100°C)	15	Kjerne-skall (Ag@Au)	Au $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}$ $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}$		
Mallin et al. [65] (2002)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl_4^a AgNO_3^a NaBH_4^b $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7^{b,c}$	Romtemperatur (25°C)	0,5	Legering ^f	Ag $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}$ $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}$ Au	$17,2 \pm 2,4$ $4,9 \pm 0,5$ $5,6 \pm 1,0$ $6,2 \pm 0,9$ $7,2 \pm 1,2$	-
Ristig et al. [66] (2014)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl_4^a AgNO_3^a NaBH_4^b $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}^b$ NaOH^e	Romtemperatur (25°C)	20	Legering ^f	Au $\text{Ag}_{12}\text{Au}_{88}$ $\text{Ag}_{20}\text{Au}_{80}$ $\text{Ag}_{28}\text{Au}_{72}$ $\text{Ag}_{40}\text{Au}_{60}$ $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ $\text{Ag}_{63}\text{Au}_{37}$ $\text{Ag}_{68}\text{Au}_{32}$ $\text{Ag}_{79}\text{Au}_{21}$ $\text{Ag}_{93}\text{Au}_7$ Ag	1,5 1,7 1,8 1,8 1,8 1,8 2,1 2,0 2,1 2,1 2,2	0,005
Sun et al. [67] (2003)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl_4^a AgNO_3^a NaBH_4^b $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7^{b,c}$	Koketemperatur (100°C)	30	Legering ^f	Ag $\text{Ag}_{86}\text{Au}_{14}$ $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}$ $\text{Ag}_{67}\text{Au}_{33}$ $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ $\text{Ag}_{34}\text{Au}_{66}$ $\text{Ag}_{25}\text{Au}_{75}$ $\text{Ag}_{85}\text{Au}_{15}$	-	-

						Ag ₀₉ Au ₉₁ Au		
Turkevich et al. [68] (1951)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl ₄ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^{b,c}	100	5	-	Au	20 ± 12,5	-
			80	25			16,5 ± 8,1	
			70	45			18,5 ± 8,6	
Link et al. [51] (1999)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl ₄ ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^{b,c}	Koketemperatur (100°C)	30	Legering ^f	Ag ₇₃ Au ₂₇ Ag ₄₆ Au ₅₄ Ag ₂₃ Au ₇₇ Ag ₂₀ Au ₈₀ Au	17 25 17 18 22	-
Banerjee et al. [69] (2011)	Kim(gull) - vekst	HAuCl ₄ ×3H ₂ O ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^{b,c}	Koketemperatur (100°C)	40	Kjerne-skall (Au@Ag)	-	30 ± 3,7	-
		AgNO ₃ ^a Askorbinsyre ^b CTAB ^c , NaOH ^e	Romtemperatur (25°C)	10				
Rivas et al. [70] (2000)	Kim(gull/sølv) - vekst	HAuCl ₄ ×3H ₂ O ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^{b,c} NaBH ₄ ^b	Koketemperatur (100°C)	60	Kjerne-skall (Au@Ag)	Ag ₁₅ Au ₈₅ Ag ₂₇ Au ₇₃ Ag ₄₆ Au ₅₄ Ag ₆₀ Au ₄₀	-	-
		5		(Ag@Au)	Ag _{99.7} Au _{0.3} Ag ₉₇ Au ₃ Ag ₉₃ Au ₇	-		
Srnová et al. [71] (2000)	Kim(sølv) - vekst	HAuCl ₄ ^a AgNO ₃ ^a NH ₂ OH HCl ^b NaBH ₄ ^b	Koketemperatur (100°C)	-	Kjerne-skall (Ag@Au)	Ag ₂₀ Au ₈₀ Ag ₃₉ Au ₆₁ Ag ₅₆ Au ₅₆ Ag ₆₅ Au ₃₅ Ag ₇₆ Au ₂₄	16 ± 2 12 ± 2 11 ± 2 10 ± 2 10 ± 2	-

Freeman et al. [72] (1995)	Kim(gull) - vekst	HAuCl ₄ ×3H ₂ O ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^{b,c}	Koketemperatur (100°C)	-	Kjerne-skall (Au@Ag)	Au Au ₉₀ Ag ₁₀	12 ± 1 12 ± 1	-
Mott et al. [73] (2010)	Kim(sølv) - vekst	HAuCl ₄ ×3H ₂ O ^a AgNO ₃ ^a NaOH ^b (C ₃ H ₃ O ₂) _n ×Na ^c	Koketemperatur (100°C)	-	Kjerne-skall (Ag@Au)	Ag Ag ₉₅ Au ₅ Ag ₈₅ Au ₁₅ Ag ₇₅ Au ₂₅	20,5 ± 3,3 17,5 ± 3,7 16,3 ± 2,7 17,5 ± 5,1	-
Rioux et al. [61] (2015)	Kim(gull) - vekst	HAuCl ₄ ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^{b,c}	Koketemperatur (100°C)	30	Kjerne-skall (Au@Ag)	Au Ag ₁₀ Au ₉₀ Ag ₂₀ Au ₈₀ Ag ₃₀ Au ₇₀ Ag ₄₀ Au ₆₀ Ag ₅₀ Au ₅₀ Ag ₆₀ Au ₄₀ Ag ₇₀ Au ₃₀ Ag ₈₀ Au ₂₀ Ag ₉₀ Au ₁₀ Ag	15 ± 1 - - - - - - - - -	-
Rodriguez-Gonzalez et al. [52] (2005)	Kim(gull) - vekst	HAuCl ₄ ×3H ₂ O ^a AgNO ₃ ^a Askorbinsyre ^b CTAB ^c NaOH ^d	Koketemperatur (100°C)	-	Multi-skall	Au	17 ± 3	-
					(Au@Ag)		49 ± 5	
					(Au@Ag@Au)		85 ± 15	
					(Au@Ag@Au@Ag)		98 ± 10	

Sanchez-Ramirez et al. [53] (2008)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl ₄ ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O ^{b,c}	100	60	Legering ^f	Au Au ₉₀ Ag ₁₀ Au ₇₅ Ag ₂₅ Au ₅₀ Ag ₅₀ Au ₂₅ Ag ₇₅ Au ₁₀ Ag ₉₀ Ag	19,4 ± 1,5 19,8 ± 1,8 24,8 ± 2,5 35,9 ± 5,3 43,2 ± 6,5 40,5 ± 6,3 35,6 ± 7,0	-
Mahl et al. [74] (2012)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl ₄ ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O ^b Tanninsyre ^b PVP ^c , TPPTS ^c (natriumtrifenylfosfin trisulfat)	100	5	Kjerne-skall (Au@Ag)	Ag Ag ₅₀ Au ₅₀ Au	20 ± 5 11 ± 1 5 ± 1	-
Li et al. [75] (2010)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl ₄ ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^{b,c}	Koketemperatur (100°C)	60	-	Ag	-	-
					-	Ag ₈₀ Au ₂₀	20-27	
					(Au@Ag)	Ag ₂₀ Au ₈₀	30	
					-	Au	15	
Pal et al. [76] (2009)	Reduksjon i vandig miljø	HAuCl ₄ ^a AgNO ₃ ^a C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^{b,c}	90 ± 2	60	Legering ^f	Ag ₉₀ Au ₁₀ Ag ₈₀ Au ₂₀ Ag ₆₀ Au ₄₀ Ag ₅₀ Au ₅₀ Ag ₄₀ Au ₆₀ Au	29 27 32 26 26 44	-

^aMetallforløpere

^bReduksjonsmiddel

^cSurfaktant

^dBase for å regulere pH

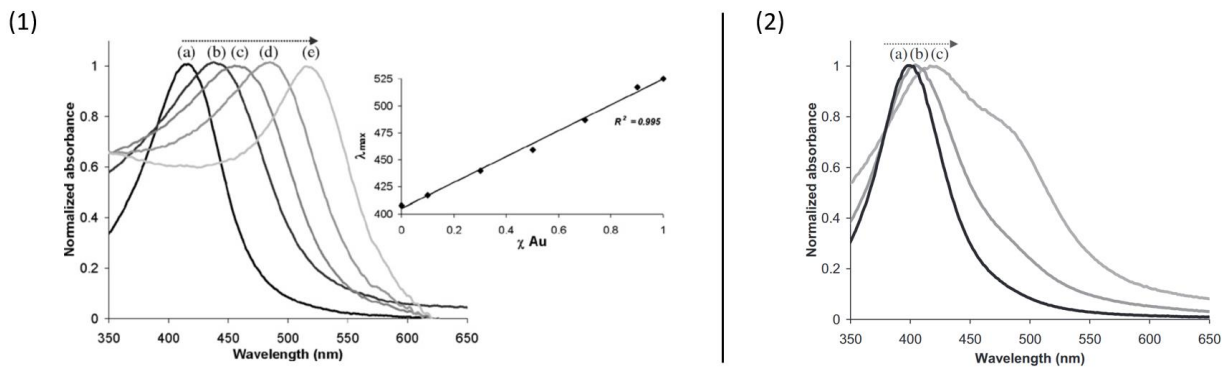
^eIkke spesifisert i artikkel

^fGrunnstoffordelingen i partiklene er ikke spesifisert og omtales som legeringer

Ved å studere Tabell 2, kommer det tydelig frem at metallforløperne HAuCl_4 og AgNO_3 er mest brukt for henholdsvis gull- og sølvioner, mens det er større variasjon i valg av reduksjonsmiddel og surfaktant. Likevel er det natriumsitrat og natriumborhydrid som blir mest brukt. I følge Ranzsek-Soliwoda et al. [77] kan natriumsitrat både virke som et reduksjonsmiddel og surfaktant, som kan forklare hvorfor de fleste arbeidene i tabellen bare bruker natriumsitrat uten noe videre stabiliseringsmiddel. Syntesetemperaturen varierer fra romtemperatur til koketemperaturen til vann, og reaksjonstiden varierer betydelig mellom de rapporterte arbeidene. I arbeidene der sølv- og gullforløperen blir redusert samtidig (ikke kim-vekst metodene), kommer det frem at de fleste har tatt utgangspunkt i den velkjente metoden til Turkevich et al. [68] fra 1951, og gjort sine egne modifikasjoner for å legere inn sølv. Partikkelstørrelsen til $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ avhenger naturlig nok av syntesemetode og grunnstoffordeling, men kun få artikler gir detaljert informasjon om størrelse, grunnstoffordeling og morfologi til de syntetiserte nanopartiklene.

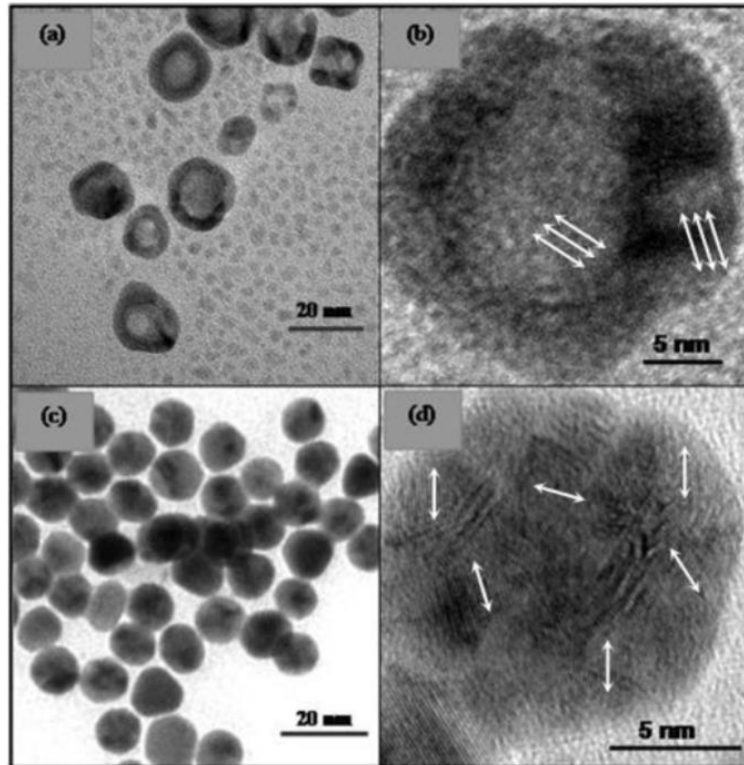
1.3.2.1 Grunnstoffordeling gjennom $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler

Csapo et al. [62] syntetiserte bimetalliske Ag-Au nanopartikler ved reduksjon av metallforløperne $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 i vandig miljø, ved 100°C og reaksjonstid på 30 minutter. Ved simultan reduksjon (natriumsitrat) ble det dannet legerte Ag-Au nanopartikler med en tilfeldig grunnstoffordeling, og ved sekvensiell reduksjon (natriumsitrat og natriumborhydrid) ble det dannet kjerne(Ag)-skall(Au) nanopartikler, ifølge forfatterne. Grunnstoffordelingen i nanopartiklene ble undersøkt ved bruk av blant annet *transmisjonselektronmikroskopi* (TEM), høyopløselig *transmisjonselektronmikroskop* (HRTEM), pulverrøntgendiffraksjon (PXRD) og UV-Vis spektroskopi. Fra de optiske målingene av Ag-Au nanopartiklene, ble det observert λ_{maks} – verdier på en lineær linje mellom 408 – 525 nm, som er plasmonbåndverdier til henholdsvis ren sølv- og gull nanopartikler, der λ_{maks} – verdiene avhenger av sammensetningen til nanopartiklene (Figur 7 (1)). Det indikerer ifølge forfatterne, at det har blitt dannet bimetalliske partikler som er legert, og ikke rene sølv- og gull nanopartikler. Plasmonbåndene til kjerne(Ag)-skall(Au) nanopartiklene viste et skifte mot høyere bølgelengde, som kommer av at det deponeres et tykkere lag av gull rundt kjernen, som vist i Figur 7 (2).



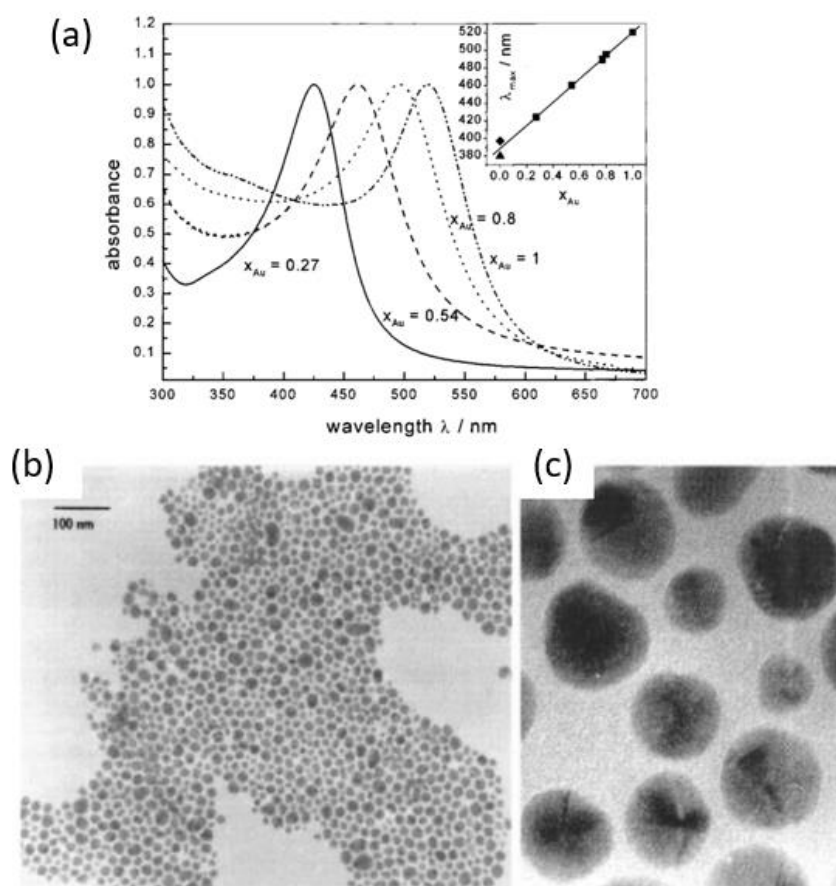
Figur 7: Til venstre: plasmonbåndene til Ag-Au nanopartikler med ulike mol-fraksjoner av gull, der (a) 0,1 (b) 0,3 (c) 0,5 (d) 0,7 og (e) 0,9. Til høyre: viser plasmonbåndene til kjerne-skall nanopartikler, som består av vandige dispersjoner med forskjellige mol-fraksjoner av gull, der (a) 0,1 (b) 0,2 og (c) 0,3. Figuren er hentet fra Csapo et al. [62].

Bildene som er tatt med TEM, bekrefter også de to grunnstoffordelingstypene for Ag-Au partiklene, der Figur 8 (a) og (b) viser kjerne(Ag)-skall(Au) nanopartikler og (c) og (d) viser Ag-Au nanopartikler med en tilfeldig grunnstoffordeling. I tilfellet for kjerne-skall partiklene, ble det også dannet mindre individuelle nanopartikler bestående av gull, i motsetning til partiklene med tilfeldig grunnstoffordeling, der det ble dannet monodisperse sfæriske partikler. Figur 8 (c) viser et representativt TEM-bilde av $\text{Ag}_{0,7}\text{Au}_{0,3}$ nanopartikler med tilfeldig grunnstoffordeling, og (d) viser den indre strukturen som er forskjellig fra strukturen til kjerne-skall partikkelen (b). Siden gull har et høyere atomnummer (Z) enn sølv, kan det gi opphav til en mørkere farge i TEM og HRTEM bildene. Det kommer til syne i Figur 8 (d), der det observeres små tilfeldig fordelte mørkere (gull)- og lysere (sølv) domener i nanopartikkelen. Krystallgitterkantene til de individuelle domenene er forskjellige innenfor en og samme partikkel, som er vist med hvite piler i Figur 8 (d). En slik observasjon bekrefter tydelig den tilfeldige fordelingen av metallene når det gjelder legerte nanopartikler, ifølge Csapo et al. [62].



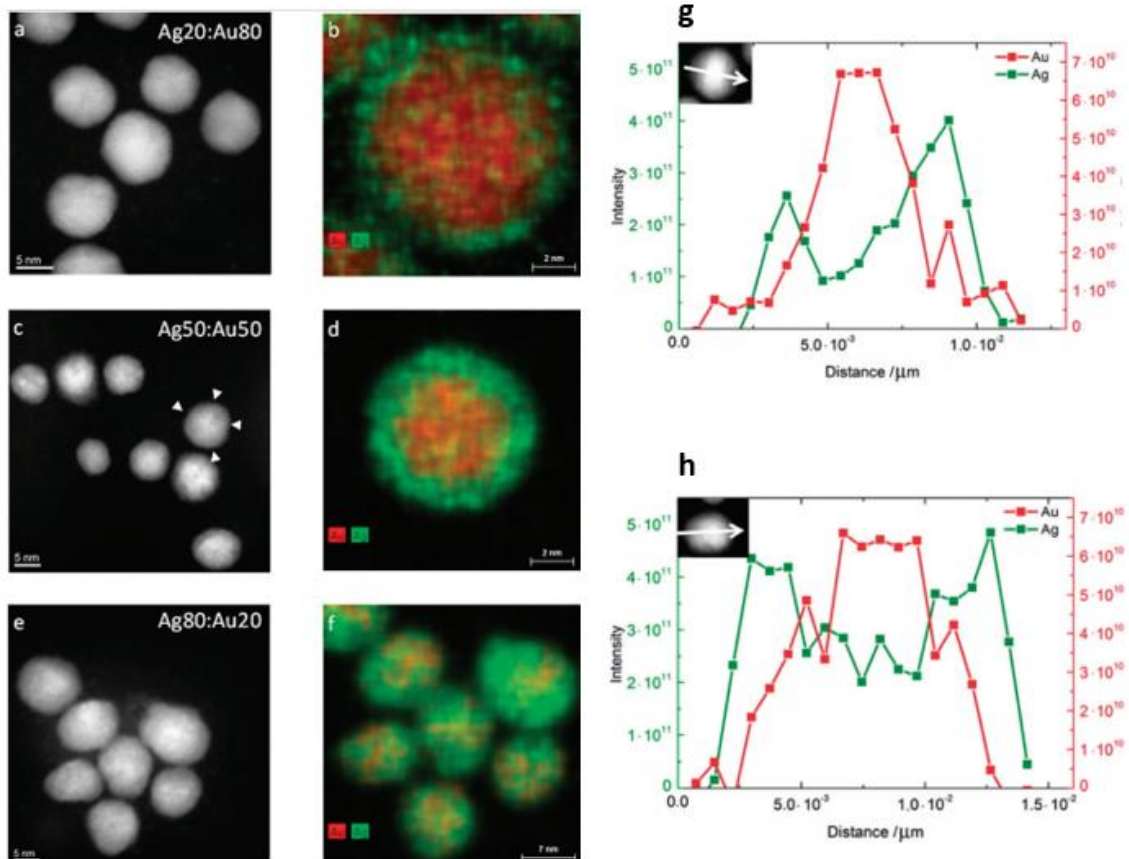
Figur 8: TEM og HRTEM bilder av kjerne-skall ((a) og (b)) og nanopartikler med en tilfeldig grunnstoffordeling ((c) og (d)), med nominell sammensetning $\text{Ag}_{0,7}\text{Au}_{0,3}$. Figuren er hentet fra Csapo et al. [62].

Resultatene til Csapo et al. [62] med hensyn på grunnstoffordeling stemmer overens med funnene som er publisert i en artikkel av Link et al. [51], som syntetiserte bimetalliske Ag-Au nanopartikler ved simultan reduksjon av de samme metallforløperne og det samme reduksjonsmiddelet. Reaksjonstemperatur og -tid var også lik. Fordelingen av grunnstoffene i nanopartiklene ble undersøkt ved UV-Vis spektroskopi og TEM (HRTEM). Det optiske absorpsjonsspekteret viste kun én plasmonabsorpsjonstopp (Figur 9 (a)), som indikerer at gull og sølv har blandet seg, og at det ikke eksiterer separate gull- og sølv nanopartikler, ifølge forfatterne. Dersom det hadde vist to distinkte plasmonbånd, ville det derimot vært en blanding av gull- og sølv nanopartikler. TEM- og HRTEM bildene viser bimetalliske Ag-Au nanopartikler med en molar-fraksjon av gull på 0,8 (Figur 9 (b) og (c)). HRTEM analyser som er gjort på disse partiklene viste ingen gitter- «mismatch» ved inkorporering av sølvatomer, som er forventet ettersom gull og sølv har veldig like gitterkonstanter. På bakgrunn av dette resultatet, utelukket forfatterne dannelse av separate øyer av gull eller sølv i partiklene, og ut fra de samlede resultatene blir det konkludert med at sølv og gull danner en homogen legering på nanoskala.



Figur 9: UV-Vis absorpsjonsspekter av Au og Ag-Au nanopartikler med forskjellige mol-fraksjoner av gull (x_{Au}), der plasmonbåndet får et blåskift (mot lavere bølgelengde) med økende sølvinnhold (a). TEM-bilde av Ag-Au nanopartikler med en molar-fraksjon av gull på 0,8 (b) og HRTEM-bilde som viser defektstrukturer og gitterplan i nanopartiklene ($x_{Au} = 0,8$) (c). Figuren er hentet fra Link et al. [51].

I arbeidet til Ristig et al. [54] ble det syntetisert bimetalliske Ag-Au nanopartikler ved simultan reduksjon i vandig miljø av $H AuCl_4$ og $AgNO_3$ ved bruk av natriumsitrat og tanninsyre, og PVP som surfaktant ved $100^\circ C$. Det ble brukt STEM i kombinasjon med energidispersiv røntgenspektroskopi (EDS) til å analysere grunnstoffordelingen, som viste at partiklene bestod av en gull-rik kjerne og et sølv-rikt skall. Et stort negativt avvik fra Vegards lov bekreftet også at det ikke var blitt dannet fastopløselige partikler. Figur 10 viser høyoppløste HAADF-STEM bilder av Ag-Au nanopartikler med forskjellige sammensetninger og tilhørende EDS - grunnstoffordelingskart. Det kommer også tydelig frem at nanopartiklene består av en kjerne(Au)-skall(Ag) type struktur fra EEL (Electron Energy Loss) - spekteret, som er gjort på to ulike nanopartikler med sammensetningene Ag:Au 40:60 (g) og Ag:Au 60:40 (h).



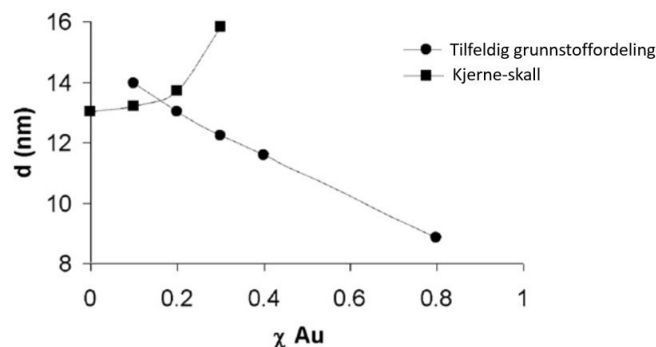
Figur 10: HAADF-STEM bilder og EDS – grunnstoffordelingskart (a-f) av Ag-Au nanopartikler med forskjellige sammensetninger. Bildene viser en kjerne-skall grunnstoffordeling med gull i kjernen (rød) og sølv i skallet (grønn). EEL-spekter av Ag:Au nanopartikler med Ag:Au 40:60 (g) og Ag:Au 60:40 (h), der de hvite pilene viser retningen til skanningen. Bildene er fra arbeidet Ristig et al. [54].

Til forskjell fra arbeidene til Csapo et al. [62] og Link et al. [51], ble det i tillegg brukt tanninsyre som reduksjonsmiddel og PVP som surfaktant, samt en lengre reaksjonstid i dette arbeidet. Likevel er det en relativ stor forskjell i grunnstoffordelingen, der de to førstnevnte arbeidene rapporterte en tilfeldig/homogen fordeling av gull og sølv i nanopartiklene, mens i arbeidet til Ristig et al. [54], ble det dannet kjerne(Au)-skall(Ag) nanopartikler. Det tyder på at en simultan reduksjon av metallsaltene både kan føre til en viss grad av homogen fordeling av grunnstoffene, men også dannelse av kjerne-skall nanopartikler. Grunnstoffordelingen i nanopartikler avhenger også av reduksjonskinetikken til metallforløperne, som beskrives i delkapittel 2.1.4.

1.3.2.2 Partikkelstørrelse

Studiene som er presentert i Tabell 2, har rapportert varierende verdier i partikkelstørrelser for Ag-Au nanopartikler; alt fra ~ 2 til 85 nm. Det store spriket i størrelser skyldes naturligvis en stor forskjell i synteseparametere og metoder. Csapo et al. [62] undersøkte størrelsen til Ag-Au nanopartikler med kjerne(Ag)-skall(Au)- og tilfeldig grunnstoffordelingstype ved bruk av TEM, som er illustrert i Figur

11. Syntesebetingelsene er beskrevet tidligere i delkapittel 1.3.2.1. Det observeres at størrelsen til kjerne-skall partiklene (■) øker med økende gullinnhold, som bygges opp i skallet. I motsetning, vil en økende gullmengde i partiklene med en tilfeldig grunnstoffordeling (•), føre til en reduksjon i den gjennomsnittlige partikkeldiameteren. Det samme resultatet ble bekreftet med XRD, der et økende sølvinnhold viste en økning i partikkelstørrelse.



Figur 11: Gjennomsnittlig partikkeldiameter til Ag-Au nanopartikler med en kjerne-skall- og tilfeldig grunnstoffordelingstype som funksjon av mol-fraksjon av gull, analysert med TEM. Figuren er hentet fra arbeidet til Csapo et al. [62].

Ristig et al. [54] kom derimot frem til den motsatte trenden for nanopartikler med en kjerne(Au)-skall(Ag) type struktur. I dette arbeidet ble partikkelstørrelsen analysert med TEM, og ved høye innhold av sølv og for rene sølvpartikler, ble partikkelstørrelsen signifikant større. Det vil si at partikkelstørrelsen avtok med økende gullinnhold, som ikke var tilfellet for kjerne(Ag)-skall(Au) partiklene i arbeidet til Csapo et al. [62]. Selv om trenden i partikkelstørrelse var motsatt i de to arbeidene, er det verdt å merke seg at også kjerne-skall partiklene var motsatte av hverandre, med gull i kjernen i det ene tilfellet, og sølv i det andre.

1.4 Motivasjon og definisjon av oppgaven

I forskningsgruppen NAFUMA ved Kjemisk Institutt har man gjennom en årrekke jobbet med å utvikle metoder for fremstilling av nanopartikler til ulike formål. Oksidbaserte systemer studeres for fundamentale studier med hensyn til magnetiske- og strukturelle egenskaper, samt mot medisinske formål. Videre fokuseres det på mono- og bimetalliske systemer der formålet har vært å lage gode modellkatalysatorer for å studere katalytiske reaksjoner.

Motivasjonen for dette masterprosjektet er å studere sølvbaserte nanopartikler med potensiell anvendelse mot bakteriell vannrensing, som er et helt nytt tema for forskningsgruppen NAFUMA. Den antibakterielle effekten er knyttet opp mot gradvis oppløsning av sølvpartiklen til sølvioner i det vandige miljøet, eller gjennom en direkte interaksjon mellom partikkel og bakterie. I det siste tilfellet er det ønskelig å undertrykke oppløsning av partikkelen, og det er antatt at større nanopartikler løser opp sølv langsommere enn små nanopartikler (< 10 nm) i vann. Videre er det foreslått at det å legere sølvpartikelen med et mer edelt metall, som for eksempel gull, kan være gunstig for å forhindre Ag^+ -oppløsningsprosessen.

Basert på dette settes det frem et forskningsprogram der det i den første delen av arbeidet vil etableres metodikk for å fremstille $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler i størrelsesområdet 40-50 nm. Siden partiklene skal være funksjonelle i et vandig miljø, vektlegges det i arbeidet at syntese-metoden skal være vannbasert. Partiklene skal karakteriseres med hensyn til partikkelstørrelse, grunnstoffordeling gjennom partiklene samt mengde gull innlegert.

I den andre delen av arbeidet skal de syntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartiklene studeres med hensyn til Ag^+ -ion oppløsning. Nanopartiklene er ønsket studert som frittstående partikler eller deponert på et μm -stor $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ bæremateriale (metall-på-bærer system), som igjen er dispergert og stabilisert i vannbaserte suspensjoner. Prosedyrer for å måle Ag^+ -konsentrasjon med en sølvion-selektiv elektrode må utarbeides for formålet.

Metoder som vil brukes i arbeidet er Schlenk-linjer og hanskeboks for inert håndtering av kjemikalier, nanopartikkelsyntesene og kinetikkes eksperimenter. Sveip elektronmikroskopi (SEM) og transmisjon elektronmikroskopi med grunnstoffsanalyse (TEM-EDS) er primære karakteriseringsmetoder for analyse av partikkelstørrelse og grunnstoffordeling. Sølvion-selektiv elektrodemålinger vil brukes for å studere mengde Ag^+ -ioner i vandige løsninger. Pulverrøntgendiffraksjon vil benyttes i mindre utstrekning sammen med ICP-OES analyser.

2 Metode og teori

I dette kapitlet blir metoder og teorier som er relevant for oppgaven beskrevet. Først beskrives nuklering og vekst av nanopartikler, etterfulgt av syntesemetoder og deponering av partikler på et bæremateriale. Til slutt beskrives prinsippene bak karakteriseringsteknikkene som er brukt i dette arbeidet.

2.1 Nuklering og vekst av nanopartikler

I dette delkapitlet beskrives mekanismene for nuklering og vekst av nanopartikler ved hjelp av termodynamiske betraktninger og LaMer-modellen.

2.1.1 Nuklering av nanopartikler – termodynamiske betraktninger

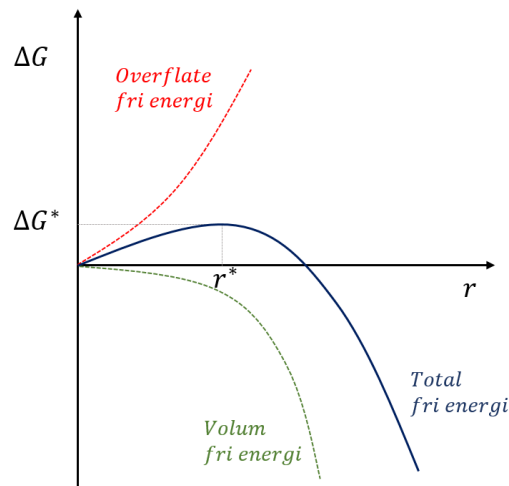
Nuklering er prosessen der det blir dannet en ny fase som kalles et nuklei, som kan fortsette å vokse til en nanopartikkel. Nuklering kan oppstå i væske-, faststoff- eller gassfase, hvor det i dette arbeidet fokuseres på væskefasen. For at det skal skje en nuklering i væskefase, må løsningen være overmettet [35] s. 56. Nanopartikler kan dannes ved homogen- eller heterogen nuklering, som avhenger om prosessen skjer spontant i løsning eller om det er et nukleringssete tilstede.

I en homogen nukleringsprosess vil det spontant dannes en fast fase, som er forårsaket av at konsentrasjonen av det oppløste stoffet overstiger løselighetsproduktet. Med andre ord, løsningen er overmettet [39] s. 53. Overmetningen er et krav for at reaksjonen skal finne sted. Prosessen kan beskrives ut fra termodynamikk, der reduksjonen i Gibbs fri energi er drivkraften bak prosessen. Den totale frie energien til sfæriske nanopartikler med radius (r), summeres opp av to ledd, der det første leddet representerer endringen i den frie bulkenergien til den dannede forbindelsen (ΔG_V), og det andre leddet uttrykker overflateenergien (γ), til nukleiet, som vist i ligning (3) [78]:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (3)$$

Ved å plote Gibbs fri energi (jampfør ligning (3)) som funksjon av nuklei/partikkelradius (Figur 12), ser man endringen i den totale Gibbs fri energi i en overmettet løsning når det dannes nuklei. Gibbs fri overflateenergidraget (rødstiplet kurve) er alltid positivt siden det blir dannet en ny overflate, og Gibbs fri bulkenergidraget (grønnstiplet kurve) er alltid negativ. Den totale Gibbs energien (blå kurve) gjenspeiler drivkraften for nuklering [35] s. 56. Ut fra dette er det mulig å finne den kritiske Gibbs fri energien (ΔG^*) som er energibarrieren for nukleringsprosessen [35] s. 57, og den minste størrelsen (r^*)

nukleiet må ha for å bli termodynamisk stabilt. Dersom nukleiet har en radius mindre enn denne, er det ikke stabilt og det vil være mer energigunstig å løse seg opp. I det andre tilfellet er Gibbs fri energi negativ, og et stabilt nuklei med en radius større enn den såkalte kritiske radiusen (r^*) er dannet. Det stabile nukleiet vil fortsette å vokse og utvikle seg til en partikkel [79].



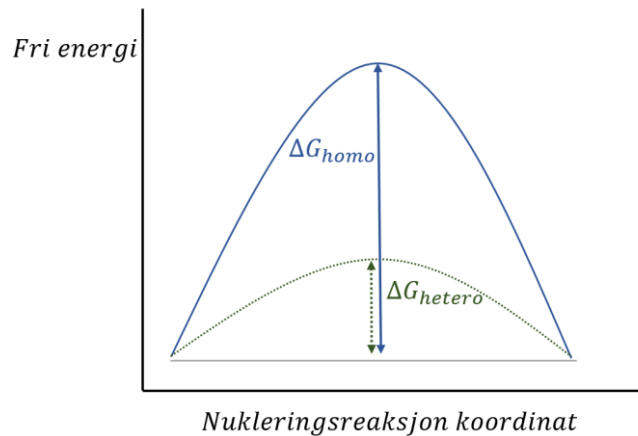
Figur 12: Endringen i Gibbs fri energi (G , blå kurve) som en funksjon av nukleusradiusen (r), summert av volum- og overflate fri energier (henholdsvis grønn- og rødstiplede kurver) [35] s. 57.

For å uttrykke nukleringshastigheten (J) kan en Arrhenius-type ligning brukes [78] (Ligning (4)). Den beskriver økningen i antall partikler (N) som en funksjon av tid (t).

$$J = \frac{dN}{dt} = A \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (4)$$

Der A er en konstant som uttrykkes av frekvensen av kollisjoner med riktig retning, γ er overflateenergien, V_m er det molare volumet, k_B er Boltzmann konstant, T er temperatur og S er overmetningsforholdet. Ligningen viser at nukleringshastigheten avhenger hovedsakelig av tre parametre: temperatur, overflateenergi og overmetning [78], der en høy temperatur og overmetning vil akselerere nukleringshastigheten.

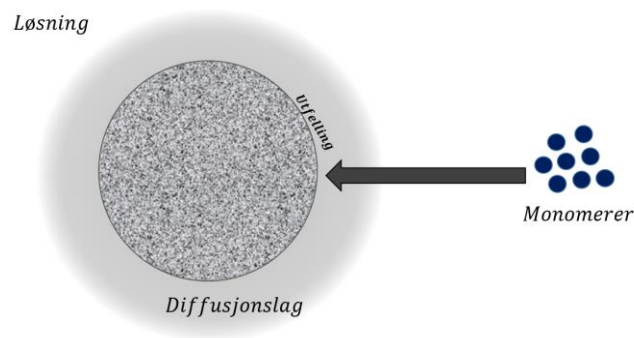
I en heterogen prosess vil det være nukleringssteder tilstede, som for eksempel kan være partikler som allerede er dannet, luftbobler, støvpartikler, overflaten til beholderen eller andre urenheter. Det vil senke aktiveringsenergien til nukleringsprosessen, se Figur 13 [78, 79], hvilket betyr at i praksis vil en heterogen nuklering skje hyppigere enn homogen nuklering. Ulempen er at det ofte gir en bredere partikkelstørrelsesfordeling [80].



Figur 13: Illustrasjon av forskjellen i den totale frie energien mellom homogen- og heterogen nuklering, basert på [81].

2.1.2 Vekst av nanopartikler

Når nukleiet har en radius som er større enn den kritiske radiusen (r^*), kan det fortsette inn i vekstprosessen. Betingelsen for vekst av krystaller i en løsning er tilstedeværelsen av det stabile frøstoffet/nukleiet, og krystalliseringsreaksjonen finner da sted på grenseflaten mellom nukleiene og løsningen [80]. Vekst av sfæriske partikler i en løsning består av flere steg. Det første er transporten av monomerer fra bulk-løsningen til overflaten av partikkelen. Her støter de på et diffusjonslag som de må passere, for å videre kunne adsorberes og utfelles på den faste overflaten, som er vist i Figur 14.



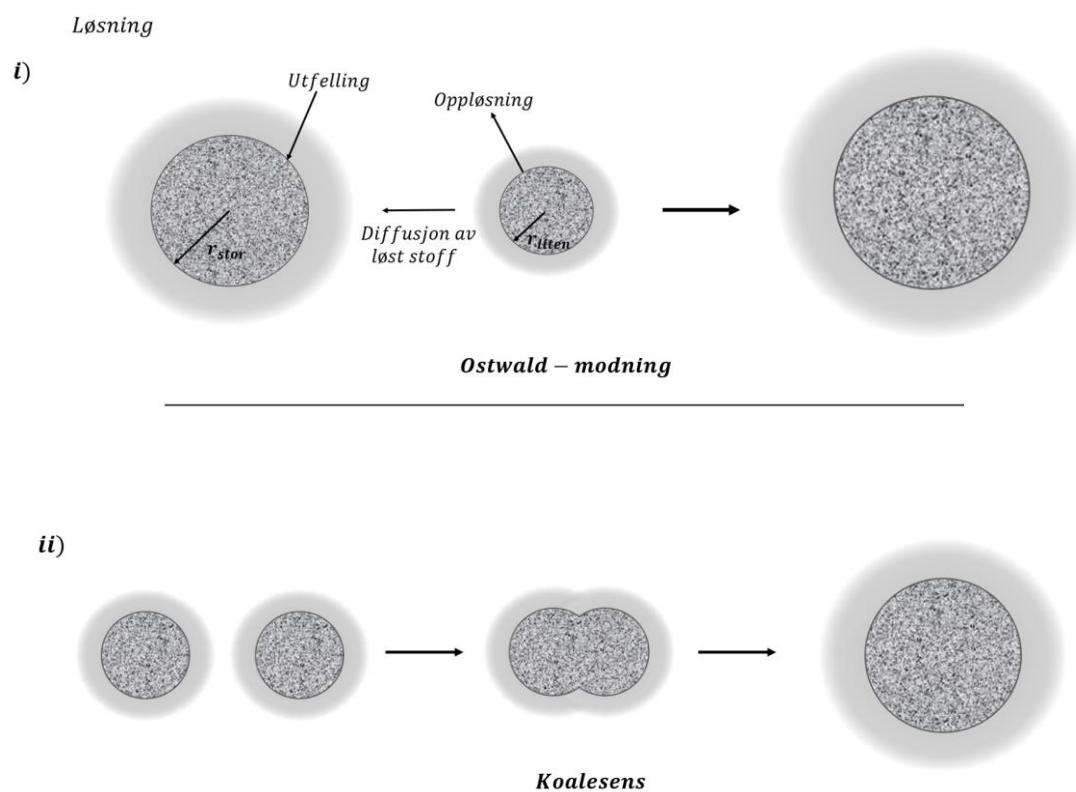
Figur 14: Skjematisk illustrasjon av diffusjonslaget rundt partikkelen som monomerene må passere, basert på [80].

Størrelsesfordelingen til nanopartiklene avhenger av vekstprosessen til nukleiene, som kan deles inn to grupper; (i) *diffusjonskontrollert vekst* og (ii) *overflate- eller reaksjonskontrollert vekst*. I det første tilfellet er konsentrasjonen til monomerene lavere enn minimumskonsentrasjonen for nuklering. Dermed

stopper nukleringen opp mens veksten fortsetter. I denne prosessen er vekstprosessen kontrollert av diffusjonen av monomerene fra bulkløsningen til partikkeloverflaten gjennom det stagnante laget, og fremmer en uniform partikkelstørrelsesfordeling. Det er flere måter å stimulere en diffusjonskontrollert vekst, ved for eksempel å holde monomerkonsentrasjonen lav, som vil resultere i en lengre diffusjonsavstand, øke viskositeten til løsningsmiddelet eller å introdusere en diffusjonsbarriere på overflaten til partikkelen. I en overflate- eller reaksjonskontrollert vekst er konsentrasjonen av vekstspesiene på overflaten lik som i bulk-fasen, som vil si at diffusjonen av monomerene fra bulk til overflaten der veksten skjer, er hurtig nok. Vekstraten er dermed kontrollert av reaksjonshastigheten til dannelsen av monomerer på overflaten [39].

2.1.2.1 Ostwald-modning og koalesens

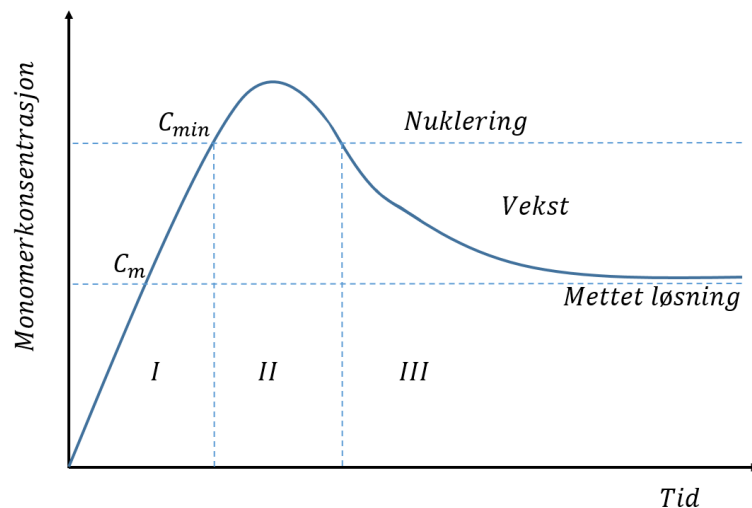
Etter at monomerene i løsningen er brukt opp, kan partiklene vokse videre gjennom Ostwald-modning eller koalesens, som er to mekanismer som beskriver det neste steget i vekstprosessen, som vist i Figur 15. Anta at vi har to partikler med forskjellige størrelser der $r_1 \gg r_2$. Den minste partikkelen vil ha en høyere løselighet siden den er mindre termodynamisk stabil enn den større partikkelen, og monomerer bringes i løsning. Det vil føre til en netto diffusjon av løst stoff fra den mindre over til den større partikkelen, der det vil deponeres på overflaten til den større partikkelen som har en lavere oppløsningshastighet. Det resulterer i at den minste partikkelen blir mindre, og den store blir enda større [39, 78]. Sagt på en annen måte, vokser de større partiklene på bekostning av de mindre, og siden prosessen ikke stopper opp før de mindre partiklene er fullstendig løst opp, er dette en prosess som bidrar til at størrelsesfordelingen blir smalere. I det andre tilfellet, der to partikler vokser sammen og danner en større partikkel, kalles for koalesens. Her observeres det ikke en dynamisk utveksling, slik som i Ostwald-modningen [82] s. 324, og drivkraften bak prosessen er reduksjon i overflatearealet.



Figur 15: Skjematisk illustrasjon av i) Ostwald-modning [39] s. 30 og ii) koalesens [83].

2.1.3 LaMer modellen

For å danne uniforme nanopartikler med hensyn til partikkelstørrelse vil man helst ha en høy nukleringshastighet og en kort nukleringsperiode, siden det betyr at nuklering og vekst separeres i to forskjellige steg [79]. Dette konseptet kalles for «burst nucleation», hvor det dannes et stort antall stabile nuklei i løpet av et kort tidsintervall, etterfulgt av vekst uten at videre nuklering forekommer [84]. Figur 16 illustrerer mekanismen for homogen nuklering og påfølgende vekst av nanopartikler, plottet som monomerkonsentrasjon som funksjon av tid. Denne modellen ble først lagt frem av LaMer og Dinegar i 1950 [85].



Figur 16: Illustrasjon av LaMer-diagrammet [35] s. 59.

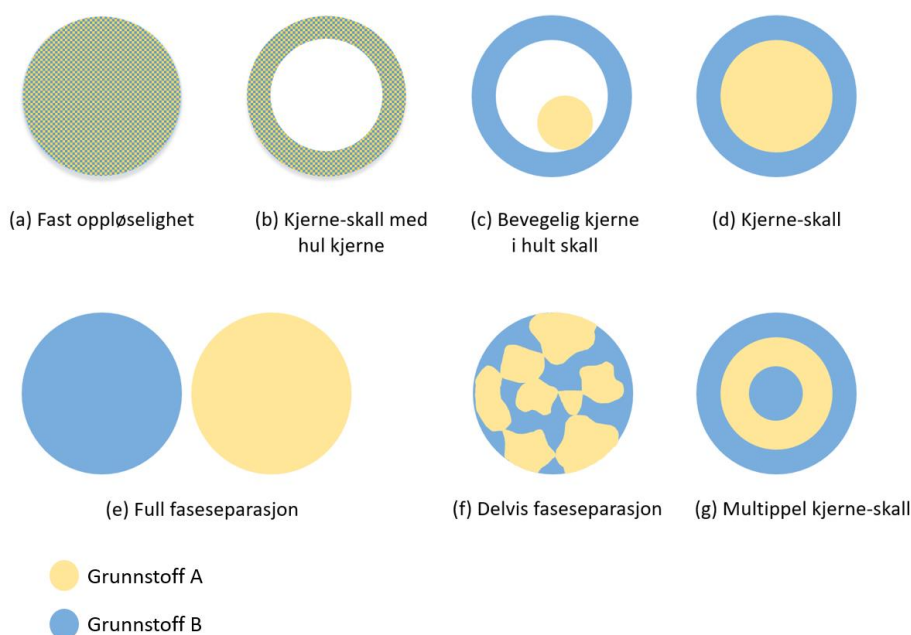
Diagrammet er delt inn i tre deler I, II og III. I det første området (I) øker monomerkonsentrasjonen i løsningen ettersom tiden går, og ved C_m blir løsningen mettet. Her er konsentrasjonen ennå for lav til at nuklering vil finne sted. Når løsningen når minimumskonsentrasjonen for nuklering, C_{min} , som er ved område II, når løsningen den kritiske overmetningen og overstiger dermed aktiveringsenergien for nuklering. Da skjer en rask, spontan, homogen selv-nuklering som tidligere ble nevnt som «burst nucleation». Etterhvert vil det føre til at konsentrasjonen avtar, ettersom det blir dannet nuklei, og løsningen går over til en konsentrasjon som ikke lenger produserer nuklering; som er område III. Her vil de gjenværende monomere diffundere til nukleiene, og promotere vekst, helt til det oppnås en likevektskonsentrasjon [39].

Med en gang det er blitt dannet nuklei (område II), vil de begynne å vokse. Det betyr at nuklering og vekst vil skje samtidig, men de to prosessene har ulike hastigheter. For å oppnå monodisperse partikler, er det derfor ønskelig å nuklere i et veldig kort tidsintervall. I praksis gjøres dette ved å øke konsentrasjonen til monomere veldig raskt til en meget høy overmetning, og deretter bringe den raskt ned igjen under minimumskonsentrasjonen for nuklering [39]. På den måten er det en stor sannsynlighet for at alle nukleiene får omtrent samme størrelse, og at de har de samme vekstbetingelsene videre.

2.1.4 Bimetalliske nanopartikler

Nanopartikler som er sammensatt av to forskjellige metaller kalles for bimetalliske nanopartikler. Slike nanopartikler får vanligvis nye fysiske- og kjemiske egenskaper som er forskjellige fra metallene enkeltvis. I kolloidale synteser, som beskrives i delkapittel 2.2, kan rekkefølgen metallforløperne blir redusert eller dekomponert i syntesen, resultere i at det dannes partikler med én eller flere faser.

Reduksjonen eller dekomponeringen kan deles inn i en *simultan*- og *suksessiv* prosess, der en simultan prosess betyr at ionene til de to metallene er homogent fordelt og deretter reduseres samtidig til metallatomer. Da kan det dannes partikler med fastoppløselighet. For en suksessiv reduksjon, blir ionene til det ene metallet (A) redusert før det andre (B). Metallforløperen som reduseres sist kan vokse på overflaten til nukleiene eller nanopartiklene av det første metallet som allerede er blitt dannet. Fra en suksessiv prosess kan det dannes kjerne-skall partikler, eller partikler med delvis- eller en fullstendig faseparasjon. Det kan også forekomme partikler med en kombinasjon av disse fordelingene, som for eksempel multippel kjerne-skall, «øyer» av de to grunnstoffene i samme partikkel eller en kjerne som kan bevege seg i et hult skall. De ulike grunnstofffordelingene er illustrert i Figur 17.



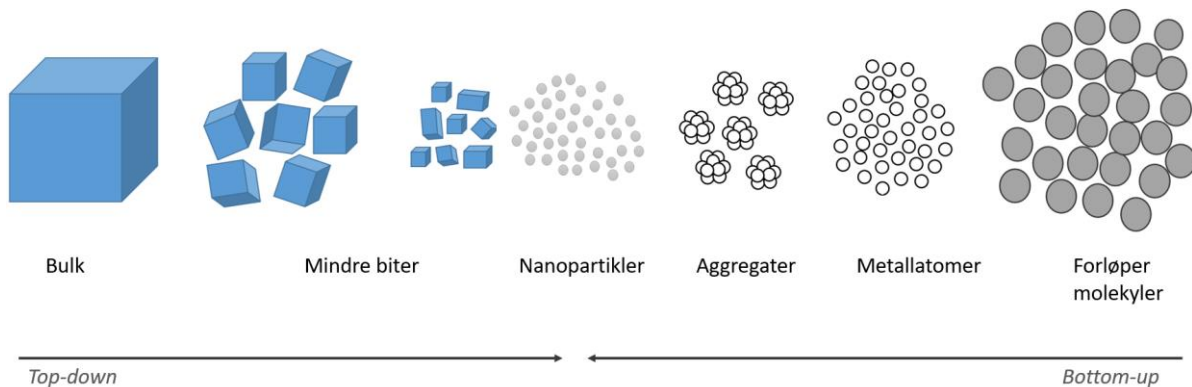
Figur 17: Mulige fordelinger mellom grunnstoff A og B i en bimetallisk nanopartikkel; fastoppløselighet (a), kjerne-skall partikkel med en hul kjerne (b), bevegelig kjerne i et hult skall (c), kjerne-skall partikkel (d), full faseparasjon (e), delvis faseparasjon (f) og multippel kjerne-skall partikkel (g).

Reduksjonspotensialet, som sier noe om hvor edelt metallet er, og kinetikken vil påvirke reduksjonen og nukleringen av metallforløperne i stor grad. Kinetikken til metallforløperen sier noe om hvor raskt metallionene reduseres, som avhenger blant annet av reaksjonstemperatur, konsentrasjon og løsningsmiddel som brukes under syntesen. Dersom metallforløperne har veldig ulik kinetikk, er det en stor sannsynlighet for å ikke kunne danne fastoppløselige partikler.

2.2 Syntese av nanopartikler

I dette delkapittelet blir det redegjort for ulike synteseruter for nanopartikler. Fokus settes på polare og upolare løsningsbaserte syntese metoder, da vi i dette arbeidet baserte oss på en slik tilnærming.

Fremstillingen av nanomaterialer kan deles inn i to grupper: «*top-down*» og «*bottom-up*» [86], der førstnevnte gjelder metoder og teknikker som reduserer et bulkskala materiale ned til nanoskala via kjemiske-, fysiske- eller mekaniske prosesser [82] s. 179, se Figur 18. Eksempler på dette er kjemisk etsing og kulemølling. I den andre, såkalte «*bottom-up*» tilnærmingen, blir nanomaterialene bygget opp fra atomære- eller molekulære enheter ved å styre og kontrollere selvorganiseringen (self-assembly), via kjemiske reaksjoner [87]. Eksempler på dette er sol-gel teknikken, kjemisk reduksjon og dekomponering.



Figur 18: Skjematisk illustrasjon av «top-down» og «bottom-up» tilnærmingene, figuren er basert på [88].

Både «*bottom-up*» og «*top-down*» tilnærmelsene spiller en viktig rolle innen nanoteknologi og moderne industri, og likt som for andre metoder finnes det selvfølgelig fordeler og ulemper ved begge tilnærmelsene [39] s. 8. «*Bottom-up*» tilnærmingen gir en større sannsynlighet for å oppnå nanostrukturer med mindre defekter, mer homogen kjemisk sammensetning og bedre kort- og langtrekkende orden. Grunnen til dette er at «*bottom-up*» tilnærmingen hovedsakelig er drevet av en reduksjon i Gibbs fri energi, og nanostrukturer fremstilt ved denne metoden er derfor nærmere en termodynamisk likevektstilstand. I tillegg er materialene bygd opp fra atomer, og ikke nedbrytning av allerede eksisterende bulkmaterialer. I motsetning, vil «*top-down*» tilnærmingen mest sannsynlig ha indre stress/belastning, i tillegg til overflateskader og forurensninger [39] s. 9. En annen ulempe ved teknikken er at den har en tendens til å være tungvint og treg [86] s. 2. I dette arbeidet vil det bli brukt en «*bottom-up*» tilnærming for fremstilling av metalliske nanopartikler, fordi metodikken lar oss lettere kontrollere størrelsen og formen, og den er oftere brukt ved fremstilling i en liten skala.

2.2.1 Løsningsbaserte metoder

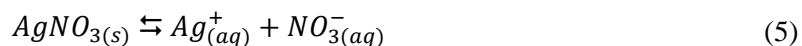
De vanligste metodene for å produsere metalliske nanopartikler i kolloidale suspensjoner, er via reduksjon av metallkomplekser i fortynnede løsninger [39] s. 63, eller ved termisk dekomponering av komplekser der metallmonomeren er i oksidasjonstall null [35] s. 10. I løsningsbaserte syntesemetoder trengs det et egnet løsningsmiddel som kan løse opp metallforløperen(e) og eventuelle tilsetningsstoffer, for å oppnå en homogen løsning. Deretter kan metallkompleksene enten bli redusert eller dekomponert til metallatomer. I en typisk kjemisk reduksjonsprosess vil reduksjonsmiddelet donere elektroner og redusere metallsaltene til metallatomer, og selv bli oksidert. Vanlige reduksjonsmidler inkluderer natriumborhydrid, hydrazin, hydrogen, CO og organiske forbindelser som natriumsitrat, (poly)alkoholer, aldehyder, amider og aminer [35] s. 11.

2.2.1.1 Polare- og upolare løsningsmidler

Den eldste etablerte metoden for fremstilling av kolloidale metaller i vandige suspensjoner, er via reduksjon av metallsalter i et ikke-reduserende løsningsmiddel [89] s. 192. Siden Michael Faraday, som først belyste vitenskapelig en preparativ metode for vandige dispersjoner av metalliske nanopartikler på midten av 1800-tallet, har metalliske nanopartikler ofte blitt produsert via kjemisk reduksjon av metallsalter i et polart- eller upolart løsningsmiddel, i nærvær av et passende stabiliseringsmiddel [88]. Faraday publiserte en omfattende studie om fremstillingen og egenskapene ved kolloidalt gull. Senere har det blitt utviklet en rekke metoder for syntese av gull nanopartikler, og blant dem ble natriumsitratreduksjon av kloraurinsyre (HAuCl_4) ved 100°C utviklet for mer enn 50 år siden, og er fortsatt den mest brukte metoden for fremstilling av gull nanopartikler [39] s. 63.

Ved bruk av et polart løsningsmiddel som vann, må et reduksjonsmiddel som for eksempel natriumsitrat, natriumborhydrid eller askorbinsyre tilsettes eller genereres. Derimot, i ikke-vandige (upolare) miljøer, kan løsningsmiddelet og reduksjonsmiddelet være det samme, som betyr at løsningsmiddelet selv reduserer metallkomplekset. Løsningsmidler som oksideres lett, slik som alkoholer kan derfor fungere både som reduksjonsmiddel for fremstilling av metalliske nanopartikler, og som kolloidalt fortynningsmiddel [89] s. 192. Et eksempel på en slik alkoholreduksjonsprosess er den såkalte *polyol*-metoden utviklet av Fievet et al. [90], som bruker polyalkoholer som fungerer både som reduksjons- og løsningsmiddel. Når konsentrasjonen av metallatomene når det kritiske punktet for overmetning og begynner å nuklere, tilsettes det ofte i forkant et stabiliseringsmiddel som til vanlig er surfaktanter eller polymerer. De absorberer eller fester seg på overflaten til nukleiene for å kontrollere størrelsen under videre vekst til nanopartikler. For å kontrollere morfologien, kan det tilsettes såkalte *form-styrende surfaktanter* (shape-directing agents), som kan ha spesifikke interaksjoner med visse fasetter på metallnanopartiklene. De kan endre reduksjonskinetikken og indusere en anisotropisk vekst av nanostrukturene [35] s. 11.

Som beskrevet over, er ikke vann i seg selv reduserende, og det må derfor tilsettes eller genereres et reduksjonsmiddel. På den måten kan en reduksjonsprosess i et vandig miljø gi en større fleksibilitet, siden man står fritt til å velge et egnet reduksjonsmiddel. Vann fungerer godt som et løsningsmiddel på den måten at det kan løse opp mange forbindelser, som for eksempel sølvnitrat og kloraurinsyre. Siden sølvnitrat er vannløselig, vil saltet løse seg som et ordinært salt, se ligning (5). For å kunne danne metallisk sølv fra sølvnitrat, må sølv i ionisk form reduseres.



Fordelen ved å bruke vann som løsningsmiddel, er ikke bare at det kan løse opp mange forbindelser. Det er også fordelaktig i systemer der nanopartiklene i etterkant skal stabiliseres i et vandig miljø, som kan være nyttig i applikasjoner til for eksempel vannrensing. En annen fordel ved å bruke vann som løsningsmiddel er at det ikke er giftig og relativt billig, og bidrar i utviklingen mot en *grønnere kjemi*. Grønn kjemi, som også omtales som bærekraftig kjemi ble introdusert i det vitenskapelige miljøet i 1991, med formål om å eliminere eller redusere mengden farlige stoffer, for å redusere eksponeringen av kjemiske stoffer for mennesker og miljø [91]. Løsningsmidler brukes ofte i store mengder i mange kjemiske synteser, og tradisjonelle løsningsmidler er ofte giftige, brannfarlige, flyktige eller inneholder klor. Siden løsningsmidler er hovedmaterialet i prosessen, gir det den største muligheten for å redusere avfall og miljøpåvirkning [92]. En fullstendig *grønn* syntese finnes dessverre ikke, og derfor er begrepet *grønnere* en riktigere definisjon [91].

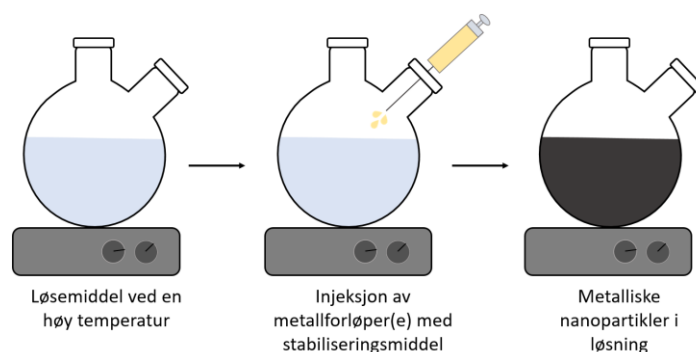
Det har lenge vært en utfordring å produsere nanopartikler med en smal størrelsesfordeling og ensartet morfologi. For å oppnå dette, må nukleringen separeres fra vekstprosessen under syntesen, som er forklart i LaMer teorien i delkapittel 2.1.3. Derfor er det nødvendig å introdusere et enkelt nukleringssteg under nukleringsprosessen. To eksempler på løsningsbaserte metoder som kan brukes til å initiere en slik «burst nucleation», er *varm-injeksjonsmetoden* og *oppvarmingsmetoden*. Selv om prosedyren for metodene er ganske forskjellige, kan begge metodene gi monodisperse nanopartikler med $\sigma_r(\text{størrelse}) < 5\%$ (relativt standardavvik i størrelsesfordelingen) [80].

2.2.1.2 Varm-injeksjonsmetoden

Varm-injeksjonsmetoden, eller «hot-injection» som den ofte refereres til på engelsk, ble utviklet for å inducere en høy overmetning ved begynnelsen av reaksjonen. I en typisk varm-injeksjonssyntese injiseres en løsning som inneholder metallforløperen i et varmt reduserende løsningsmiddel, som inneholder surfaktanter eller polymerer, som er illustrert i Figur 19. Ofte ligger syntesetemperaturen på 300°C eller høyere [80], men den kan også være mye lavere, som avhenger av den termiske stabiliteten til metallsaltet som skal dekomponeres eller bringes i løsning. Etter at metallforløperen(e) er blitt injisert, fører det til en plutselig økning i overmetningsnivået i løsningen, og en umiddelbar dannelse av nuklei. På den måten separeres nuklerings- og vekstprosessene i tid, som gir en smal størrelsesfordeling. Under

reaksjonen binder surfaktantene seg til overflaten til nukleiene, noe som forhindrer agglomerering og gir kolloidal stabilitet.

Ulempen med metoden er at det er vanskelig å skalere opp uten å møte på en rekke utfordringer. En slik syntese er avhengig av en hurtig og homogen blanding av reaktantene ved en høy temperatur for å oppnå en kontrollert nukleringsprosess. Dersom volumet av løsningsmiddel og metallforløperløsning øker, vil det ta lengre tid før det oppnås en homogen blanding, som gir et dårligere utgangspunkt i en kontrollert nukleringsprosess. I tillegg vil det naturligvis ta lengre tid å injisere et større volum, som også vil påvirke reaksjonskinetikken. Injeksjonstiden vil dermed variere fra syntese til syntese, men også mellom ulike brukere. Til sammen forårsaker disse faktorene en signifikant variasjon i reaksjonsbetingelser, noe som kan gjøre det vanskelig å få en god reproducerbarhet [93].

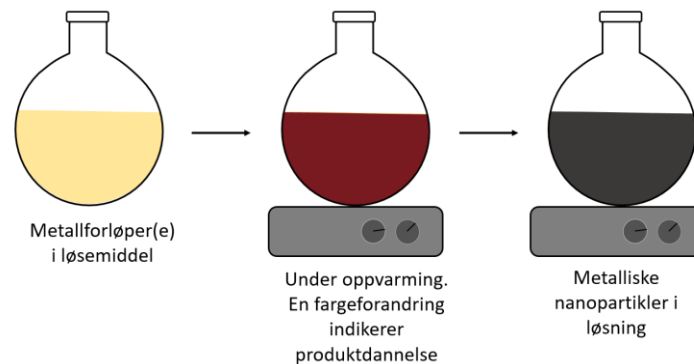


Figur 19: Skjematisk illustrasjon av varm-injeksjonsmetoden. Figuren viser en reaksjonskolbe som inneholder løsningsmiddelet (og eventuelt surfaktanter og reduksjonsmiddel) på en varmeplate. Løsningen varmes opp til en bestemt temperatur, og deretter tilsettes metallforløperløsningen, som er illustrert med en sprøyte. Reaksjonen trigges av at metallforløperen tilsettes, da vi får en overmetning av monomerer (se LaMer teori) hvor nuklering skjer. Visuelt kommer nukleringen til syne i form av en fargeforandring.

2.2.1.3 Oppvarmingsmetoden

I oppvarmingsmetoden («heat-up» på engelsk) blir alle reaktantene løst opp i løsningsmiddelet ved romtemperatur, og deretter varmet opp til en høyere temperatur hvor nuklering og påfølgende vekst av nanopartikler kan skje (Figur 20). Sammenlignet med varm-injeksjonsmetoden, skjer oppvarmingsmetoden ofte ved en lavere temperatur (men ikke alltid tilfelle), og benyttes for å syntetisere monodisperse nanopartikler av et bredt spekter av materialer [80]. Samtidig er den ofte vurdert bedre egnet for oppskalering, siden noen av utfordringene nevnt for varm-injeksjonsmetoden blir unngått. Mekanismen bak partikkeldannelsen er i prinsippet lik for begge metodene, men oppvarmingsreaksjonen har en ekstra utfordring der det må tas større hensyn til kjemien til forløperne, for å sikre en hurtig nok nuklering i løpet av et relativt kort tidsintervall, for å separere nuklering fra vekst [93]. Partikkelstørrelsen og -fordelingen avhenger i stor grad av oppvarmingshastigheten til

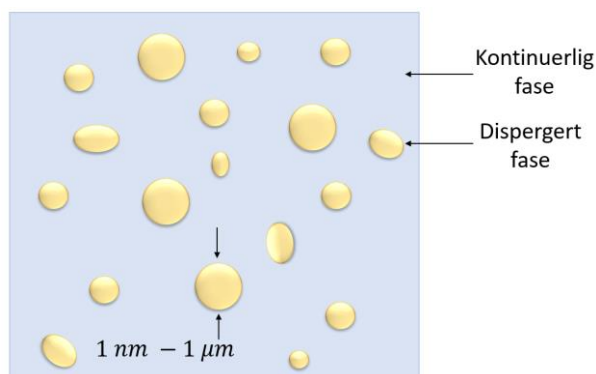
løsningen, og siden alle reaktantene varmes gradvis opp fra start, kan det være en utfordring å skille nuklering- og vekstprosessene, siden de vil overlapse i tid.



Figur 20: Skjematisk illustrasjon av oppvarmingsmetoden. Den lysegule løsningen inneholder metallforløperen(e), samt stabiliseringsmiddel og eventuelle tilsetningsstoffer og reduksjonsmiddel. Videre varmes løsningen opp, som resulterer i en fargeforandring der den svarte fargen indikerer dannelse av metalliske nanopartikler.

2.3 Stabilisering av kolloidale metallpartikler i væsker

Siden små metallpartikler er ustabile med hensyn til agglomerering, må de stabiliseres slik at de danner en stabil *kolloidal suspensjon*. Små partikler som har en størrelse mellom en nanometer (10^{-9} m) og en mikrometer (10^{-6} m) blir betraktet som kolloider [94] s. 1. Kolloider er et forkortet synonym for *kolloidsystem*, og kan være faste, flytende eller i gassform. Et slikt kolloidalt system er et to-fase system som er uniformt på makroskopisk nivå, men ikke på mikroskopisk skala [95] s.1. I tilfellet hvor vi snakker om små metallpartikler, vil de være den *dispergerte fasen*, og matriksen eller stoffet de er fordelt i betraktes som den *kontinuerlige fasen*, se Figur 21. Ved korte avstander mellom partiklene, vil to partikler tiltrekkes av hverandre gjennom van der Waals-krefter, og i fravær av frastøtende krefter for å motvirke denne tiltrekningen, kan en ubeskyttet kolloidal suspensjon begynne å koagulere [89] s. 189. For å motvirke koagulering kan det i hovedsak brukes to metoder; *sterisk-* og *elektrostatisk* stabilisering, eller en kombinasjon av disse, som kalles *elektrosterisk* stabilisering.



Figur 21: Skjematisk illustrasjon av en kolloidal suspensjon, figuren er basert på [95] s. 2.

2.3.1 Sterisk stabilisering

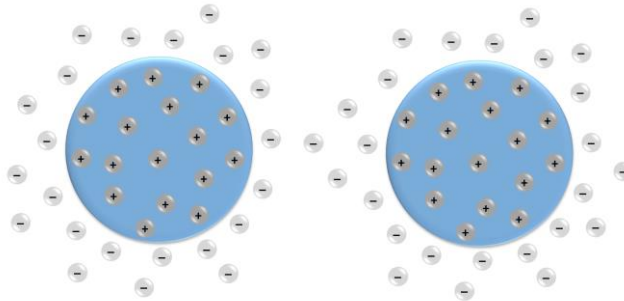
Siden sterisk stabilisering ikke blir benyttet i dette arbeidet, fokuseres det i større grad på elektrostatiske stabilisering i de påfølgende delkapitlene.

Sterisk stabilisering, også kalt polymerstabilisering er en metode som er mye brukt for å stabilisere kolloidale suspensjoner. I denne metoden adsorberes det for eksempel polymerer på overflaten til de fordelte partiklene, og dette polymerlaget fungerer som en diffusjonsbarriere for vekst-spesiene. Det resulterer i en diffusjonskontrollert vekst som reduserer størrelsesfordelingen i nukleiene, som videre fører til monodisperse partikler [39] s. 42. Selve stabiliseringen av nanopartiklene kommer av barrieren som dannes på overflaten, når det adsorberes polymerer på partikkeloverflaten. Polymerlaget motvirker de attraktive van der Waals kreftene mellom nanopartiklene, og det oppstår en repulsiv interaksjon. Det kommer i hovedsak av (i) en volumbegrensning mellom partiklene, og (ii) fra en osmotisk effekt som kommer av en økning i konsentrasjonen av polymermolekyler i området mellom to partikler [39] s. 47. Det er også vanlig å bruke surfaktanter eller ligander i det beskyttende laget, men polymerer blir ofte brukt. For at de skal fungere effektivt, er det viktig at de koordineres til partikkeloverflaten, men også at de løser seg opp i løsningsmiddelet. Slike polymerer blir betegnet som *amfifile*, og har både hydrofile og hydrofobe deler. Når det skal velges type polymer, gjøres det ut fra vurderinger om løseligheten til metallforløperen og polymeren i løsningsmiddelet, løsningsmiddelet som er valgt, og evnen polymeren har til å stabilisere de reduserte metallpartiklene i en kolloidal tilstand [89] s. 191.

2.3.2 Elektrostatiske stabilisering

En elektrostatiske stabilisering baserer seg på frastøtningen av elektriske ladninger i det såkalte *elektriske dobbeltlaget* mellom to nabopartikler, som er illustrert i Figur 22. Når to partikler nærmer seg hverandre og dobbeltlagene rundt partiklene får et overlapp, oppstår det frastøtende krefter som resulterer i at partiklene går fra hverandre. Et elektrisk dobbeltlag oppstår når det for eksempel adsorberes ladede

spesier på overflaten til partikkelen, eller ved dissosiasjon av overflateladede spesier. For å få et ladningsnøytralt dobbeltlag, vil et likt antall av mot-ioner med motsatt ladning omgi systemet [35] s. 52-53.



Figur 22: Skjematisk illustrasjon av elektrostatisk stabilisering mellom to partikler som nærmer seg hverandre.

Den frastøtende kraften som oppstår når dobbeltlagene til to partikler overlapper, kan forstås på to forskjellige måter. I det ene tilfellet er det frastøtningen som oppstår når de elektriske potensialene til to partikler overlapper. Vær oppmerksom på at frastøtningen ikke direkte skyldes overflateladningen til partiklene, men interaksjonen mellom to dobbeltlag [39] s. 41. Den elektrostatisk stabiliseringen kan også forklares ut fra en *osmotisk strømming*, der løsningsmiddelet i suspensjonen strømmer inn i området mellom partiklene der dobbeltlagene overlapper. Det kommer av at ionekonsentrasjonen i dette området øker signifikant på grunn av overlappet. Strømningen fortsetter helt til avstanden mellom partiklene tilsvarer eller er større enn summen av de individuelle dobbeltlagene for å gjenopprette likevektskonsentrasjonen [35] s. 52. På den måten separerer den osmotiske strømmingen partiklene helt til det ikke lenger er overlapp i dobbeltlagene.

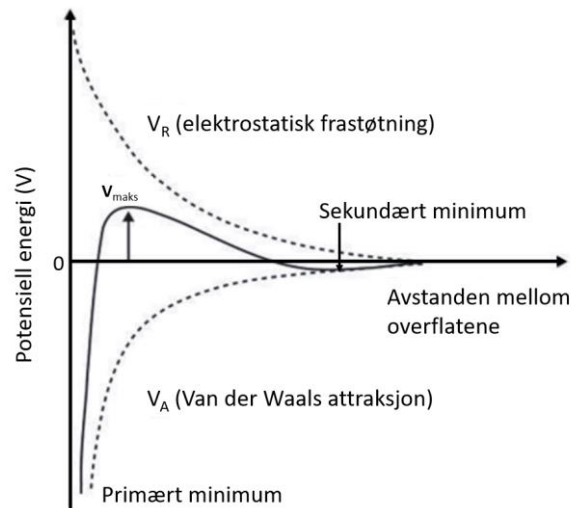
2.3.2.1 DLVO teori – interaksjoner mellom to partikler

For omtrent 80 år siden utviklet Derjaguin, Landau, Verwey og Overbeek en teori som beskriver hvordan den elektrostatisk stabiliseringen mellom nabopartikler i en vandig suspensjon virker. Teorien ble oppkalt etter de nevnte forfatterne og kalles for DLVO teorien [95] s. 125. I systemer som inneholder væsker med en relativ høy dielektrisitetkonstant, slik som for eksempel vann, som dispersjonsmedium vil det alltid være elektrostatisk krefter tilstede [96] s. 13. DLVO teorien antar at interaksjonen mellom to elektrisk ladede partikler i en suspensjon som nærmer seg hverandre, består av en kombinasjon av attraktive van der Waals krefter og frastøtende elektrostatisk dobbeltlagskrefter [35] s. 53, og disse kreftene oppstår når det er et overlapp i dobbeltlaget. Van der Waals krefter er alltid attraktive mellom partikler av samme materiale og fremmer koagulering, mens de elektrostatisk dobbeltlagskreftene stabiliserer suspensjonen. Når det tilsettes et salt i en slik vandig suspensjon eller ved en pH-endring, vil endringen i de elektrostatisk interaksjonene påvirke stabiliteten til suspensjonen. En endring i pH

kan endre overflateladningen på nanopartiklene gjennom nøytralisering, som kan føre til at suspensjonen destabiliseres som medfører sedimentering av aggregerte nanopartikler [97] s. 195.

For at DLVO teorien skal være gjeldende, er det noen viktige antagelser om systemet som må ligge til grunn: *i*) En uendelig flat, fast overflate, *ii*) en uniform ladningstetthet, *iii*) det elektriske overflatepotensialet forblir konstant, *iv*) ingen endring i konsentrasjonen til både mot-ionene og overflateladde bestemmende ioner, og *v*) ingen kjemisk reaksjon mellom partiklene og løsningsmiddelet. I et ekte kolloidalt system, er det åpenbart at ikke alle disse antagelsene stemmer. For det første er ikke overflaten til sfæriske nanopartikler uendelig flate, og mest sannsynlig vil tettheten i overflateladning endre seg når to ladede partikler kommer nærmere hverandre. Likevel fungerer teorien godt i praksis, og er blitt brukt mye til å beskrive kolloidale systemer [39] s. 38.

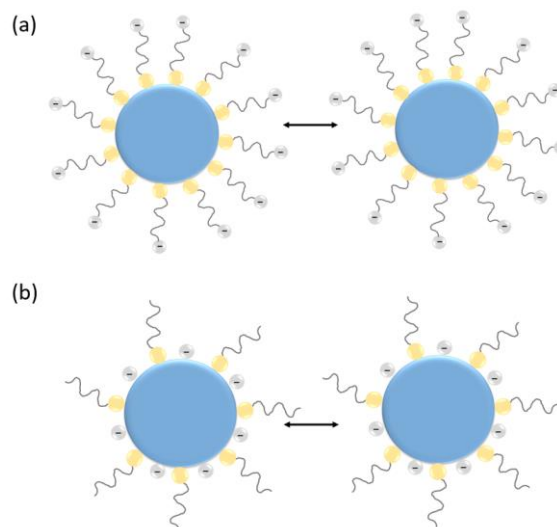
Når to ladede partikler kommer nærmere hverandre, får man et overlapp i dobbeltlagene. Figur 23 viser et plott av det totale potensialet (V , fet kurve) som representerer summen av attraktiv van der Waals interaksjon (V_A , stiplet kurve) og elektrostatiske repulsjon (V_R , stiplet kurve) som funksjon av avstanden mellom partiklene. Når partiklene er langt fra hverandre og avstanden er stor, går både V_A og V_R mot null [39] s. 39. Når partiklene kommer nærmere hverandre, blir den elektrostatiske frastøtningen sterkere enn van der Waals interaksjonen ($V_R > V_A$), som fører til en økning i det totale potensialet (V). Til slutt oppnås det et maksimum ved V_{maks} , som tilsvarende den frastøtende energibarrieren. Om energibarrieren er større enn $\sim 10 kT$, hvor k er Boltzmann konstant og T er temperatur, vil ikke kollisjonene som er forårsaket av *Brownske bevegelser* overkomme barrieren, og partiklene vil ikke agglomerere. På den andre siden, om V_{maks} er mindre enn $\sim 10 kT$ vil partiklene begynne å agglomerere og suspensjonen er ikke stabil. V_{maks} er en funksjon av tykkelsen til dobbeltlaget og jo tykkere dobbeltlaget er, jo høyere blir verdien på V_{maks} [82] s. 320. Igjen avhenger tykkelsen på dobbeltlaget av konsentrasjonen og valensen til mot-ionene, der en høyere elektrolyttkonsentrasjon (og høyere valens på mot-ionene), fører til et lavere energimaksimum [98]. Høyden på energibarrieren sier derfor noe om hvor stabilt systemet er. Etersom avstanden til partiklene reduseres ytterligere, overgår den attraktive van der Waals interaksjonen den elektrostatiske frastøtningen ($V_A > V_R$), og det primære minimumet i det totale potensialet nås, som korresponderer til at partiklene agglomererer (irreversibel prosess) [35] s. 53. Et sekundært minimum (Figur 23) finnes i systemer der konsentrasjonen til mot-ionene er høy nok. Dersom partiklene kommer i et sekundært minimum, sies de å være flokkulerte, som er en reversibel prosess [39] s. 39.



Figur 23: Skjematisk illustrasjon av DLVO potensialet, som viser total potensiell energi (V)-kurve for to vekselvirkende partikler i en vandig suspensjon. Den totale potensielle energien er summert opp av attraktive van der Waals- og repulsive elektrostatiske potensialer (henholdsvis V_A og V_R). Y-aksen viser den potensielle energien (V) og x-aksen viser separasjonsavstanden mellom partiklene. Figuren er hentet fra referanse [35].

2.3.3 Elektrosterisk stabilisering

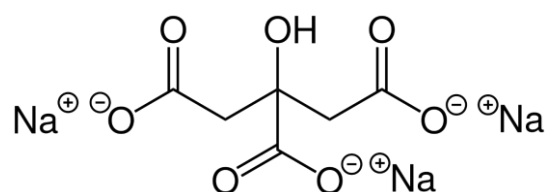
Elektrostatisk stabilisering kan kombineres med sterisk stabilisering, og danne *elektrosterisk*- eller *elektrostatisk-sterisk* stabilisering, og er illustrert i Figur 24 [99]. I det første tilfellet (a) adsorberes det en ionisk polymer (polyelektrolytt) på overflaten til partikkelen som er ladningsnøytral, og i det andre tilfellet (b) adsorberes det en ladningsnøytral polymer på en ladet partikkeloverflate. Det fører til dannelse av både et polymerlag og et elektrisk potensial nær overflaten til partikkelen. Når to partikler nærmer seg hverandre, vil både elektrostatiske- og sterisk frastøtning forhindre agglomerering [39] s. 47.



Figur 24: Elektrosterisk stabilisering (a) og elektrostatisk-sterisk stabilisering (b).

2.3.4 (Tri)natriumsitrat som reduksjons- og stabiliseringsmiddel

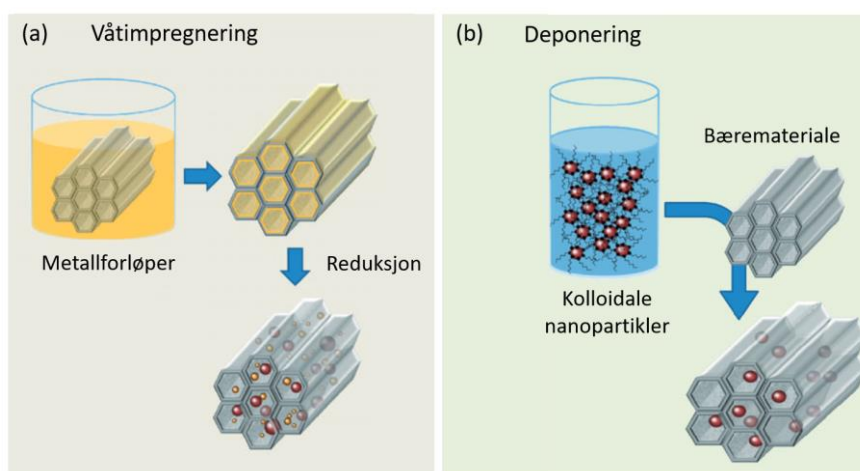
Natriumsitrat er mye brukt i kolloidal syntese av metalliske nanopartikler, og har en dobbeltfunksjon. I følge Ranzek-Soliwoda et al. [77] kan natriumsitrat virke både som et reduksjons- og stabiliseringsmiddel. Det skyldes at de frie elektronparene i karbonylgruppene kan stabilisere nanopartiklene *elektrostatisk* (se delkapittel 2.3.2) [77]. I en løsning vil sitratet gi negative ladede sitrat-ioner ($C_6H_5O_7^{3-}$) som deretter blir adsorbent på overflaten til partiklene. Den negative endringen i overflateladningen som introduseres på overflaten, gjør at partiklene frastøtes og forhindrer dem i å agglomerere, og danner dermed en stabil suspensjon [100] s. 193. En fordel ved å bruke natriumsitrat, er at nanopartiklene kan videre bli funksjonalisert. Det skyldes at sitrat-ionene kan enkelt byttes ut med andre forbindelser på grunn av de svake interaksjonene mellom sitrat-ionene og metalloverflater [77]. I dette arbeidet brukes trinatriumsitrat dihydrat (Figur 25) både som reduksjons- og stabiliseringsmiddel til å fremstille bimetalliske Ag-Au nanopartikler.



Figur 25: Trinatriumsitrat. Figuren er hentet fra [101].

For å redusere metallionene i løsning til nullvalente metallatomer, må reduksjonsmiddelet donere elektroner til metallionene. I syntese der det brukes natriumsitrat til å fremstille edle metalliske nanopartikler, vil reduksjonen ifølge Rodrigues et al. [102] foregå via a) natriumsitrat selv og b) aceton som blir dannet underveis i reaksjonen. Som vist i Figur 26, kan prosessen beskrives ut fra tre følgende trinn. I det første trinnet (i) reduseres metallioner til metallatomer ved hjelp av sitrat-ioner, som oksideres til aceton dikarboksylat, som er en ligand som kan koordinere seg til metallioner og fremme veksten av nanopartikler. Det blir også dannet CO_2 og H^+ som biprodukter. I trinn nummer to (ii), hydrolyseres aceton dikarboksylatet, noe som fører til at det blir dannet CO_2 , OH^- og aceton. I trinn tre (iii) fungerer aceton også som reduksjonsmiddel for ytterligere reduksjon av metallionene, som genererer formaldehyd og H^+ -ioner som oksiderte biprodukter.

dannelsen av nanopartikler [103]. I den andre tilnærmingen blir nanopartiklene syntetisert *før* de deponeres på bærematerialet (Figur 27 (b)). Det gjør det mulig å kontrollere størrelse, morfologi og kjemisk sammensetning i større grad, siden nanopartiklene blir syntetisert før deponering. Stegene i denne tilnærmingen inkluderer ofte i) syntese av nanopartikler som videre stabiliseres i en suspensjon, ii) eventuell forbehandling av bærematerialet, iii) lage en suspensjon som inneholder bærematerialet, iv) blande nanopartiklene med bærematerialet i et løsningsmiddel, v) fordampe bort løsningsmiddelet, og til slutt vi) eventuell kalsinering for å fjerne surfaktanter og gjenværende løsningsmiddel [105]. I dette arbeidet ble kommersielle Ag nanopartikler mottatt fra Sigma-Aldrich deponert på to ulike typer bærematerialer via deponering. Det ble brukt γ -alumina (Al_2O_3) og hydroksylapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) som bærematerialer, og er beskrevet i delkapittelet under.



Figur 27: Skjematisk illustrasjon som viser (a) våtimpregneringsmetoden for å danne metalliske nanopartikler på et bæremateriale, og (b) deponering av kolloidale nanopartikler på et bærematerialet. Figuren er hentet fra [103].

Bærematerialene som brukes i dette arbeidet er γ - Al_2O_3 og hydroksylapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Det finnes flere modifikasjoner av alumina, der γ -modifikasjonen kan fremstilles fra aluminiumhydroksid ($\text{AlO}(\text{OH})$) bohemit ved å varmebehandle det på $\sim 500 - 700$ °C [106]. Da fjernes OH-gruppene i form av vann og det blir dannet γ - Al_2O_3 . I motsetning til alumina, er ikke hydroksylapatitt like mye brukt som supportmateriale innenfor katalyse. Uorganiske biomaterialer basert på kalsium ortofosfat, slik som syntetisk hydroksylapatitt, er derimot hyppig brukt som implantatmateriale. Det kommer av at hydroksylapatitt har lik kjemisk sammensetning og -struktur som mineralfasen i bein. Interessen av å bruke dette biomaterialet som bæremateriale, kommer av utfordringen knyttet til post-kirurgiske infeksjoner som oppstår fra nylig implanterte syntetiske biomaterialer. For å løse problemet, kan nanopartikler av sølv adsorberes på biomaterialet for å hindre bakteriell vekst. Det er vist i arbeidet til Andrade et al. [107] at Ag nanopartikler adsorberes suksessfullt på hydroksylapatittpulver ved å blande hydroksylapatittpulver med Ag nanopartikkelsuspensjoner.

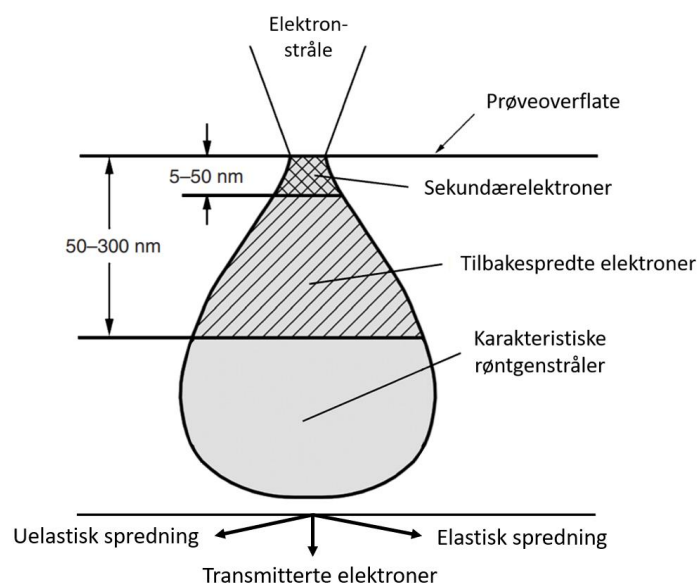
2.5 Karakterisering av nanopartikler

I dette delkapittelet blir prinsippet bak karakteriseringsteknikkene som brukes i dette arbeidet forklart, og hvilken type informasjon de gir blir beskrevet.

2.5.1 Elektronmikroskopi

Elektronmikroskopi er en ofte brukt teknikk for å karakterisere nanopartikler. Som navnet tilsier, brukes det elektroner i stedet for fotoner som i et vanlig lysmikroskop, til å studere prøven. På grunn av den betydelig kortere bølgelengden til de akselererte elektronene, sammenlignet med fotoner, kan en mye bedre oppløsning oppnås. Et elektronmikroskop kan blant annet gi informasjon om morfologi, kjemisk sammensetning og partikkelstørrelse, som kommer til nytte ved undersøkelse av nanopartikler. I dette kapittelet beskrives relevante prinsipper bak mikroskoperingsteknikkene sveipelektronmikroskopi (SEM), transmisjonselektronmikroskopi (TEM) og en kombinasjon av de to, såkalt sveiptransmisjonselektronmikroskopi (STEM). Den sistnevnte teknikken brukes ofte i TEM instrumentet, men kan også benyttes i en SEM dersom det har installert en STEM-detektor. Til slutt i dette kapitelet vil energidispersiv røntgenspektroskopi (EDS) bli beskrevet.

Når en høyenergetisk elektronstråle treffer prøven, oppstår det ulike interaksjoner som resulterer i emisjon av elektroner og fotoner fra prøven [39] s. 336, se Figur 28. Volumet i prøven som signalene genereres fra, kalles for interaksjonsvolumet og har en pæreformet fasong. Interaksjonsvolumet, som øker med økende akselerasjonsspennning (elektronenergi) og minker med økende prøvetetthet (atomnummer, Z), ligger vanligvis rundt 1 og 5 μm [82] s. 130. Når et høyenergetisk elektron treffer en fast overflate, kan det spres én- eller flere ganger, eller ikke i det hele tatt. For at elektronet skal kunne bli spredt flere ganger, må materialet ha en størrelse som er omtrent det dobbelte av elektronenes gjennomsnittlige fri veilengde [82] s. 130. I SEM brukes sekundærelektroner (SE), tilbakespredte elektroner (*back scattered electrons*, BSE) og transmitterte elektroner (STEM) til bildedannelse, mens i TEM brukes kun de transmitterte elektronene. Fra Figur 28 kan vi se at også karakteristiske røntgenstråler kan emitteres fra prøven, og disse røntgenstrålene kan både brukes i SEM og TEM til kvantitativ analyse av grunnstoffordelingen i prøven, som beskrives i delkapittel 2.5.1.4.



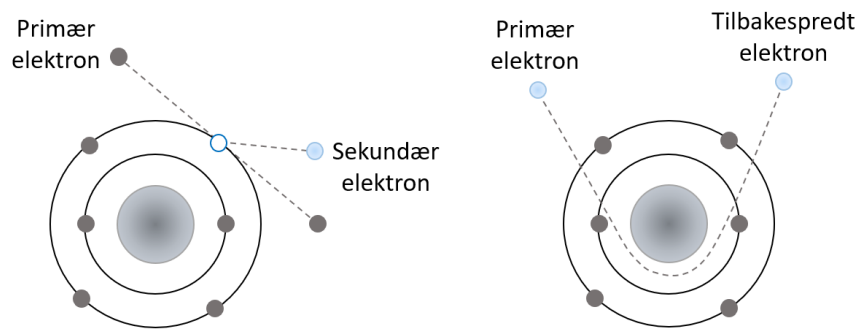
Figur 28: Skjematisk illustrasjon av interaksjonsvolumet til elektronene og prøven. Figuren er hentet fra [108] s. 136.

2.5.1.1 Sveipelektronmikroskopi

For å forstå hvordan det blir dannet bilder i en SEM, er det nødvendig å studere interaksjonen mellom elektronene og prøven. Når et primært høyenergetisk elektron fra den innkommende elektronstrålen interagerer med et atom i prøven, kan det enten bli spredt elastisk via atomkjernen, eller uelastisk via atomets elektroner [39] s. 336. Sekundærelektroner (SE) kan genereres fra uelastisk spredning, der det primære elektronet overfører en del av den kinetiske energien sin over til sekundærelektronet (Figur 29). Når energien som overføres er stor nok, vil sekundærelektronet forlate orbitalen sin og emitteres fra prøven. Grunnen til at de kalles *sekundærelektroner* kommer av at elektronene stammer fra elektronene i prøven, og er et resultat av en uelastisk interaksjon mellom primærelektronstrålen og prøven. Generelt vil et emittert elektron som har en energi lavere enn 50 eV (ioniseringsenergi), kalles et sekundærelektron [39] s. 336. På grunn av den relativt lave energien til sekundærelektronene, vil de som genereres dypt i prøven absorberes, mens de nærme overflaten (5-50 nm) til prøven kan bli emittert [108] s. 137. På den måten kan vi kalle sekundærelektronene for *overflatesensitive*, og de gir grunnlag for billedannelse med god topografikontrast.

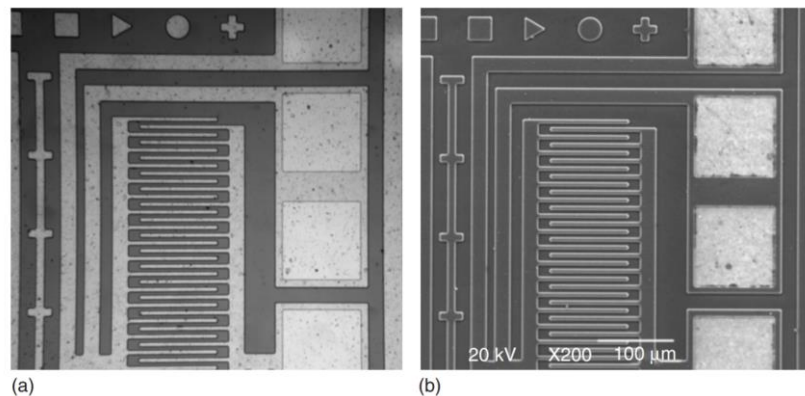
Tilbakespredte elektroner kommer fra en tilnærmet elastisk spredning via atomkjernen og spres til store vinkler ($> 90^\circ$) [109] s. 25. Disse elektronene har en høy energi, da de typisk beholder 60-80 % av den innkommende energien. Som et resultat av den høye energien, kan de trenge lengre ned og unnslippe fra et dypere område i prøven (omtrent 50-300 nm), sammenlignet med sekundærelektroner [108] s. 130-137. Intensiteten til detekterte tilbakespredte elektroner øker med atomnummeret til materialet i prøven, siden tyngre grunnstoffer spres flere elektroner. Bilder basert på tilbakespredte elektroner kan

brukes til å skille mellom grunnstoffer med relativt stor forskjell i atomnummer, da disse vil gi ulik intensitet i bildet. Denne kontrasten kalles Z-kontrast [39] s. 336.



Figur 29: Skjematisk illustrasjon av et sekundærelektron (venstre) og et tilbakespredt elektron (høyre). Figuren er basert på [110].

En bemerkelsesverdig effekt i SEM-bilder er det tredimensjonale utseendet som kommer av stor dybdeskarphet. I prøver med store høydeforskjeller kan man utnytte den store dybdeskarpheten ved å ha en stor del av prøven i fokus samtidig [109] s.8. I Figur 30 er det sammenlignet to bilder, der det ene er tatt i et lysmikroskop (a) og det andre er tatt med en SEM (b). SEM-bildet viser en 3D-effekt som ikke er til stede i bildet i lysmikroskopet [108] s. 129.



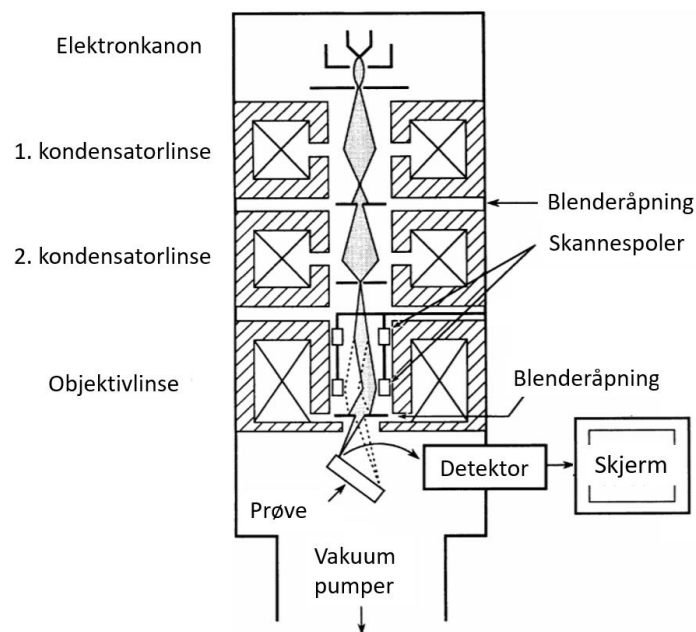
Figur 30: Bildet tatt i et lysmikroskop (a) og med en SEM (b). Figuren er hentet fra [108] s. 129.

Oppbygning av instrumentet

En SEM består i grove trekk av en elektronkanon, et linsesystem med elektromagnetiske linser og blenderåpninger, ulike type detektorer og en bildebehandlingsenhet [108] s. 127. Elektronstrålen sendes ut fra elektronkanonen som kan være av typen termionisk, feltemisjonskanon (*Field Emission Gun*, FEG) eller en kombinasjon som kalles for en Schottky FEG. Den termioniske elektronkanonen er den vanligste typen, og inkluderer wolfram (W) filament- og lantanheksaborid (LaB_6) katoder.

Elektronkilden blir varmet opp av en elektrisk strøm til ~ 1700 K og ~ 2700 K for henholdsvis LaB_6 og W [109] s. 74. Det gir elektronene nok energi til å overkomme arbeidsfunksjonen og kan dermed forlate overflaten. Den lavere arbeidsfunksjonen til LaB_6 gjør den til en bedre katode enn W, da brukstemperaturen er lavere. En lavere brukstemperatur gir LaB_6 en lengre levetid, men krever til gjengjeld et høyere vakuum [108] s.86.

En feltemisjonskanon trenger ikke nødvendigvis termisk energi for at elektronene skal overkomme arbeidsfunksjonen og unnsnippe. Ved å tilføre et sterkt elektrisk felt, trekkes elektronene ut fra metalloverflaten til en wolframkrystall ved tunnellerings-effekten. Igjen finnes det to typer feltemisjonskanoner; en termionisk som operer ved høyere temperatur og en kald feltemisjonskanon som opererer ved romtemperatur. Fordelen ved å bruke en feltemisjonskanon ved romtemperatur, er at den gir en liten spredning i energien til elektronene ($\sim 0,3$ eV for kald FEG og ~ 1 eV for LaB_6) [109] s. 105 som fører til en bedre oppløsning [108] s. 86. For å studere nanopartikler foretrekkes derfor feltemisjonskanonen. En skjematisk illustrasjon av en SEM og de ulike komponentene er vist i Figur 31.



Figur 31: En forenklet skisse av oppbygningen til en SEM. Figuren er hentet fra [108].

Etter elektronene forlater elektronkanonen, beveger de seg gjennom linsesystemet, som ofte består av to kondensatorlinser, blenderåpninger og en objektivlinse (Figur 31). Kondensatorlinsene reduserer sammen med aperturene størrelsen til elektronstrålen som sveiper prøven. Objektivlinsen fokuserer deretter elektronstrålen til et lite område på nanometerskala, og er viktig for den endelige oppløsningen. For at elektronstrålen skal kunne sveipe over overflaten til prøven, er det innlemmet et stråleavbøyningssystem i objektivlinsen som består av to par med elektromagnetiske spoler, kalt *skanne-*

eller *sveipespøler*. De avbøyer og beveger elektronstrålen slik at den sveiper over prøveoverflaten linje for linje, i et gitt mønster [108] s. 127-129. Som nevnt innledningsvis, kan et sveiptransmisjonselektronmikroskop ha installert en STEM-detektor i underkant av prøvestadiet, som kan brukes på tynne elektrontransparente prøver. I denne masteroppgaven ble en såkalt lys-felt STEM-detektor benyttet, hvor navnet kommer av at den detekterer kun de transmitterte elektronene.

Kort oppsummert, blir elektronene akselerert av en høy akselerasjonsspenning og deretter fokusert til en tynn elektronstråle gjennom linsesystemet. Elektronene kan akselereres med en akselerasjonsspenning opptil 40 kV, som er omtrent en størrelsesorden mindre enn for TEM. Oppløsningen til mikroskopet avhenger blant annet av akselerasjonsspenningen, probestrømmen og diameteren til elektronstrålen som sveiper prøveoverflaten, der en høy akselerasjonsspenning og en liten diameter gir høy oppløsning. Det er derfor viktig å kontrollere og redusere probediameteren, for å oppnå SEM-bilder med en høy oppløsning.

2.5.1.2 Transmisjonselektronmikroskopi og sveiptransmisjonselektronmikroskopi

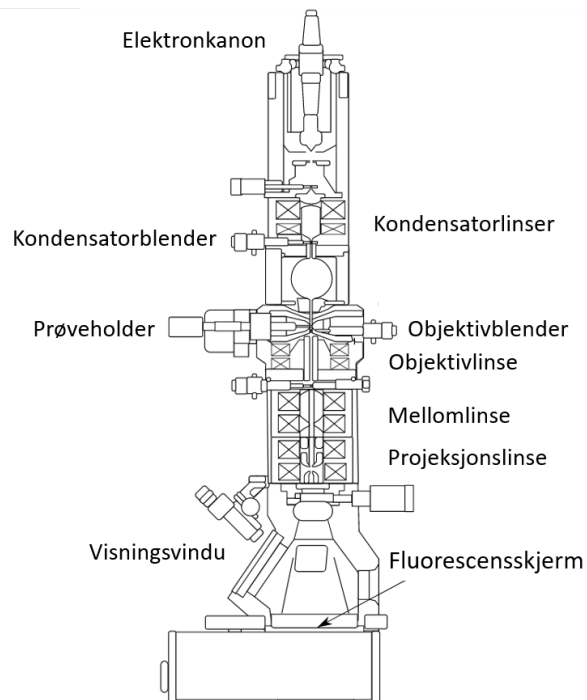
Mange av prinsippene i transmisjonselektronmikroskopi (TEM) er like som i SEM. Til forskjell fra SEM, har TEM en mye høyere forstørrelse og oppløsning, og med de rette betingelsene er det mulig å avbilde atomkolonner. Den høye oppløsningen kommer blant annet av at mikroskopet kan operere med en høy akselerasjonsspenning, som kan variere fra 100 – 400 kV. Det finnes også høy-spenning elektronmikroskop som kan ha en akselerasjonsspenning opp mot ~ 1000 kV, men denne type elektronstråle kan enkelt ødelegge prøven ettersom den har veldig høy energi [108] s. 85. En forutsetning for å avbilde prøver i TEM er at prøven er elektrontransparent, som i praksis betyr at prøven typisk ikke bør være tykkere enn 100 nm [82] s. 137.

Sveiptransmisjonselektronmikroskopi (STEM) er en teknikk som kombinerer elektronstrålesveiping med detektering av transmitterte elektroner. Elektronstrålen blir i denne teknikken fokusert til en liten probe på nanoskala, som skanner prøveoverflaten i et rutemønster.

Oppbygning av instrumentet

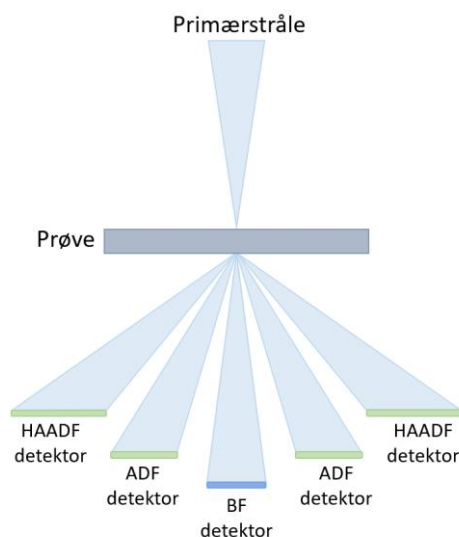
Elektronkildene som brukes i en TEM er de samme som for SEM. Den videre oppbygningen av hovedkomponentene i instrumentet er ofte inndelt i et belysningssystem, objektivsystem og avbildningssystem. Belysningssystemet omfatter elektronkanonen og kondensatorlinsene. Funksjonen til kondensatorlinsene er å kontrollere diameteren og konvergeringsvinkelen til elektronstrålen som treffer prøven, som enten kan treffe prøven som en parallell (TEM)- eller konvergent (STEM) stråle. Objektivsystemet består av objektivlinse- og blenderåpning, samt prøveholderen. Det er her all interaksjon mellom elektronstrålen og prøven foregår, og de to fundamentale prosessene i en konvensjonell TEM skjer; som er dannelse av bilder og diffraksjonsmønstre. Avbildningssystemet består av mellom- og projeksjonslinser som forstørrer bildet eller diffraksjonsmønstret som er blitt

dannet, og projiserer det på en fluorescerende skjerm eller en dataskjerm via et CCD-kamera (*Charge-Coupled-Device*). STEM-detektorene er ofte plassert under projeksjonslinsene, som projiserer og forstørrer eller forminsker diffraksjonsmønsteret gjennom STEM-detektorene. Ved å justere styrken til mellomlinsene, kan man bytte mellom bilde- og diffraksjonsmodus [109] s. 141, [108] s. 89. Oppbygningen til en TEM er illustrert i Figur 32.



Figur 32: Skjematisk illustrasjon av oppbygningen til en TEM. Figuren er hentet fra [111].

I Figur 33 er plasseringen til de ulike STEM-detektorene vist i forhold til den optiske aksens til mikroskopet. Høyvinkel sirkulær mørkefelt (*High-Angle Annular Dark-Field*, HAADF) detektoren er plassert i posisjonen som korresponderer til høyest elektronspredningsvinkel. Sirkulær mørkefelt (*Annular Dark Field*, ADF) detektoren er plassert slik at den detekterer elektroner ved en lavere spredningsvinkel enn HAADF-detektoren. De transmitterte elektronene i sentralstrålen med en relativ liten spredningsvinkel treffer lysfelts (BF)-detektoren.



Figur 33: Skjematisk skisse av plasseringene til HAADF-, ADF- og BF-detektorene relativt til hverandre. Figuren er basert på [109] s. 380.

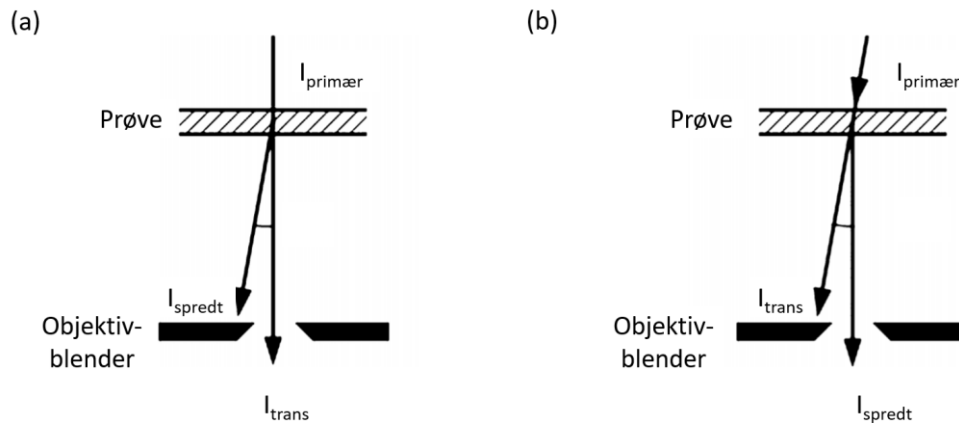
I likhet med oppløsningen til en SEM, er oppløsningen til konvensjonell TEM hovedsakelig begrenset av linsefeil som sfærisk- og kromatisk aberrasjon, som beskrives i delkapittel 2.5.1.3. Likevel er det mulig å overkomme disse linsefeilene som begrenser ytelsen til linsene ved å sette inn avanserte avvikskorreksjonssystemer i kolonnen. Som oftest er det kun de dyreste mikroskopene som er utstyrt med slike korrigerende systemer [109] s. 141.

Avbildning ved konvensjonell transmisjonselektronmikroskopi

Kontrast i et TEM-bilde oppstår ved at elektronene blir spredt bort fra den primære transmisjonsretningen til elektronstrålen under interaksjon med prøven. Mekanismer for kontrastdannelse i TEM kan deles inn i amplitude- og fasekontrast, der amplitudekontrast består av masse-tykkelse kontrast og diffraksjonskontrast [109] s. 371. En variasjon i tykkelse og tetthet til materialet i prøven vil føre til at elektronene blir spredt ulikt gjennom prøven, som fører til forskjellige detekterte elektronintensiteter. Diffraksjonskontrast er den primære mekanismen for bildedannelse i TEM for krystallinske prøver, og kommer av elektroner som blir spredt av parallelle krystallplan, i likhet med røntgenstråler som kan beskrives ut fra Braggs lov (delkapittel 2.5.2).

Ved å bruke en objektivblenderåpning, kan man velge å detektere de transmitterte elektronene i sentralstrålen som danner et såkalt lysfeltsbilde (BF), eller de spredte elektronene som danner et mørkfeltsbilde (DF). Slike bilder inneholder amplitudekontrast og gir informasjon om variasjoner i tykkelse og defektdannelser. I et lysfeltsbilde (Figur 34 (a)) vil områder i prøven der elektronene er spredt fra den optiske aksen fremstå som mørke og vakuum som lyst (hvitt), og motsatt for

mørkefeltsavbildning. Legg merke til at i mørkefeltsavbildning (Figur 34 (b)) blir retningen til den innkommende strålen flyttet på slik at den er langs den optiske akse, og ikke selve objektivblenderen.



Figur 34: En forenklet skisse av prinsippet bak lysfeltsavbildning (a) og mørkefeltsavbildning (b). Figuren er hentet fra [108] s. 99.

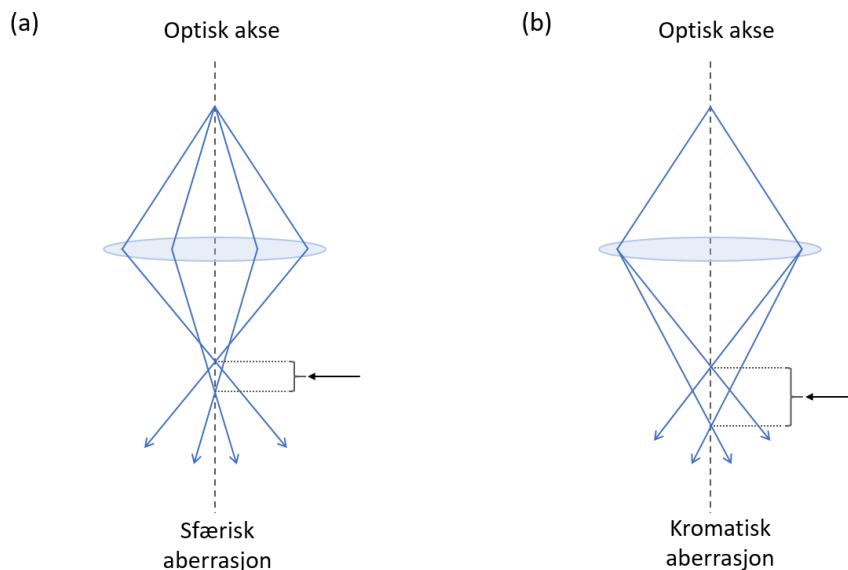
Ved å ta i bruk minst to av elektronstrålene dannes det bilder med såkalt fasekontrast i TEM. Det gjøres ved å bruke en stor objektivblenderåpning, som slipper gjennom flere av elektronstrålene. Fasekontrasten er et resultat av interferens mellom elektronstrålene, og danner høyoppløselige bilder. Teknikken refereres ofte som høyoppløselig transmisjonselektronmikroskopi (HRTEM), og krever normalt veldig tynne prøver [109] s. 389.

Avbildning ved sveiptransmisjonselektronmikroskopi

I STEM (konvergent stråle) - avbildning kan bilder med ulik type kontrast oppnås ved å detektere elektroner gjennom bruk av BF-, ADF- eller HAADF-detektorene. Kontrasten i disse ulike bildene avhenger av spredningsvinkelen til elektronene som detekteres. I BF- og ADF-bilder dominerer tykkelses- og diffraksjonskontrast, som kommer av at elektronene som detekteres har en relativ liten spredningsvinkel. Bilder dannet fra disse detektorene gir oss blant annet informasjon om variasjoner i tykkelse og dannelse av defekter i prøven. I likhet med lysfelts- og mørkefelts avbildning i konvensjonell TEM, framstår områder i prøven som sprer elektroner fra den optiske akse som mørke i BF-bilder, og motsatt for ADF-bilder. Elektroner som spres ved en høyere spredningsvinkel, detekteres med HAADF-detektoren og danner bilder med Z-kontrast som kan brukes til å skille grunnstoffer fra hverandre. Her er diffraksjonskontrast av mindre betydning, siden Bragg elektroner sjelden spres til slike store spredningsvinkler.

2.5.1.3 Sfærisk- og kromatisk aberrasjon

En begrensende faktor for oppløsningen i elektronmikroskopi er linsefeil, som gjelder både i SEM- og TEM instrumentene. Disse linsefeilene påvirker probestørrelsen, som igjen påvirker oppløsningen til instrumentet. I en ideell linse, blir elektronstrålen konvergent til et punkt etter å ha passert linsen, men på grunn av linsefeil blir dette punktet uskarpt, og dette fenomenet kalles en aberrasjon [110] s. 18. De vanligste aberrasjonene er sfærisk- og kromatisk aberrasjon (Figur 35), der den sfæriske aberrasjonen er av størst betydning for oppløsningen. Ved sfærisk aberrasjon blir elektronene som passerer linsen langs den optiske akse til mikroskopet spredd annerledes enn de som passerer den i ytterkantene. Det fører til at ikke alle elektronene fokuseres i det samme punktet etter linsen; se Figur 35. For å redusere den sfæriske aberrasjonen kan størrelsen til blenderåpningen reduseres, slik at bare elektronene nær den optiske akse treffer linsen. Kromatisk aberrasjon oppstår når elektroner med ulike energier passerer linsen, der de med lavere energi blir brutt sterkere enn de med høyere energi. For å redusere den kromatiske aberrasjonen kan det brukes en høy akselerasjonsspenning. Siden alle elektronkildene har en viss grad av energispredning av elektronene, kan valget av elektronkilde påvirke graden av kromatisk aberrasjon [109] s. 106.

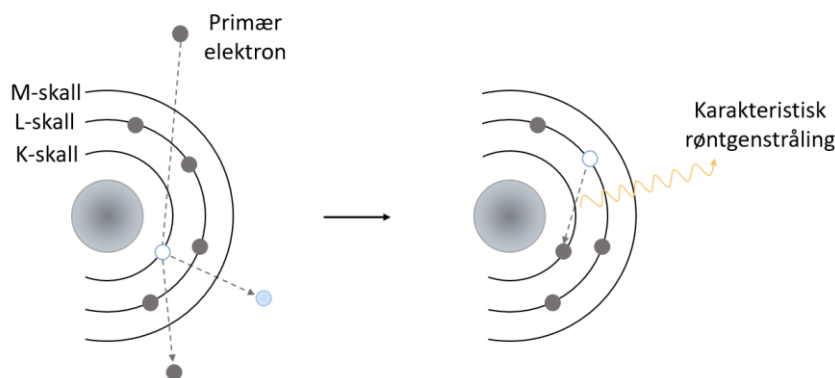


Figur 35: Skjematisk illustrasjon av sfærisk- (a) og kromatisk aberrasjon (b), figuren er basert på [109] s. 103-106. Pilene markerer området der elektronene fokuseres i forskjellige punkter som fører til aberrasjon.

2.5.1.4 Energidispersiv røntgenspektroskopi

Energidispersiv røntgenspektroskopi (EDS) brukes til å analysere karakteristiske røntgenstråler som sendes ut fra prøven under interaksjon med elektronstrålen i en SEM eller TEM. De karakteristiske røntgenstrålene blir fanget opp av en EDS-detektor, og gir informasjon om den kjemiske sammensetningen til prøven. Når et primærelektron fra den innkommende elektronstrålen kolliderer

med et elektron i et indre skall i atomet i prøven, kan primærelektronet ha nok energi til å slå ut elektronet i det indre skallet fra sin opprinnelige posisjon i atomet. Det indre-skall elektronet forlater atomet i en ionisert tilstand, men atomet kommer raskt tilbake til grunntilstanden ved å fylle den tomme plassen til det indre-skall elektronet med et elektron som ligger i et ytre skall. I denne siste prosessen genereres det karakteristiske røntgenstråler med en energi som tilsvarer energiforskjellen mellom det ytre-skall elektronet og indre-skall elektronet, som er illustrert i Figur 36 [108] s. 192. Denne energiforskjellen er karakteristisk for alle grunnstoffer, siden de har unike elektroniske strukturer med unike sett av energinivåer [39] s. 349.



Figur 36: Skjematisk illustrasjon av mekanismen bak dannelsen av karakteristiske røntgenstråler. Figuren er basert på [110] s. 27.

Et typisk EDS-spekter er et plott av røntgenstråle-tellinger (intensitet) langs y-aksen og røntgenstråleenergi (kV) langs x-aksen. Energittoppene tilsvarer de forskjellige grunnstoffene i prøven. Generelt er toppene smale og kan skilles fra hverandre, men mange grunnstoffer gir opphav til flere topper som kan føre til overlapp. Et overlapp av topper i EDS-spekteret kan påvirke usikkerheten i en kvantitativ analyse, der det brukes et dataprogram som gjør automatiske kurvetilpasninger for å måle intensiteten i hver topp. Bakgrunnen i EDS-spekteret skyldes bremsestråling, som oppstår ved de-akselerasjon av et elektron under elektrostatiske interaksjoner med atomkjernen. I løpet av prosessen emitteres det et røntgenfoton. For at toppene skal være synlige i spekteret, må datainnsamlingstiden være lenge nok til at bremsestrålingsintensiteten er relativt glatt og at toppene blir godt synlige [109] s. 632. I tillegg spiller dødtiden til EDS-detektoren en rolle i datatolkningen, som er tiden detektoren ikke klarer å registrere det riktige antallet røntgenfotoner. Det resulterer i at den målte intensiteten kan være lavere enn den faktiske intensiteten av røntgenfotoner.

I tillegg til å analysere den kjemiske sammensetningen til prøven (ved kvalitativ analyse), kan de relative konsentrasjonene av grunnstoffene estimeres gjennom kvantitativ analyse. I et EDS-spekter relateres intensitetene til toppene til konsentrasjonen, og de kjemiske sammensetningene beregnes ved å

sammenligne forholdet mellom integrerte toppintensiteter mellom grunnstoffene i prøven [108] s. 213. Ved hjelp av Cliff-Lorimer forholds-metode kan et EDS-spekter kvantifiseres via ligningen:

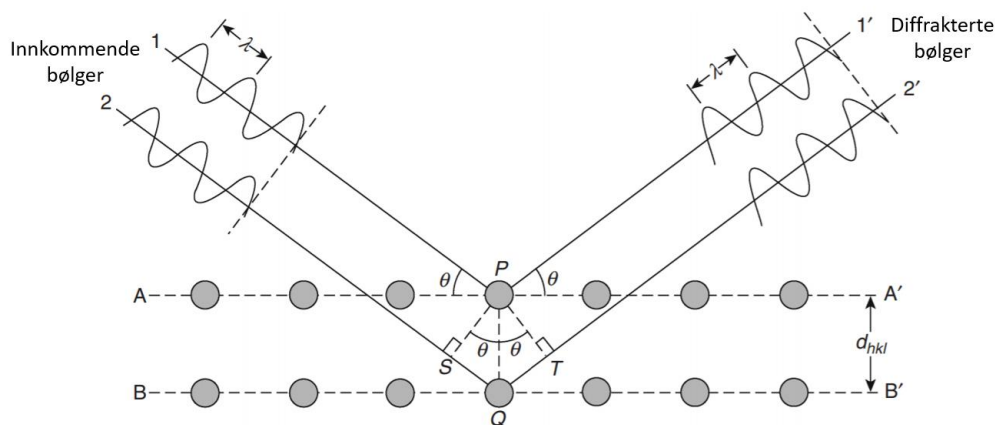
$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (6)$$

Der c_A og c_B er henholdsvis konsentrasjonen til grunnstoff A og B, k_{AB} er en sensitivitetsfaktor som varierer med TEM/EDS systemet, grunnstoffene A og B, og akselerasjonsspenningen som benyttes. I_A og I_B er henholdsvis de integrerte toppintensiteten til grunnstoff A og B [109] s. 640. Dersom prøven er tynn (mindre enn 10 nm), kan kvantitative målinger utføres med relativ høy nøyaktighet.

2.5.2 Pulverrøntgendiffraksjon

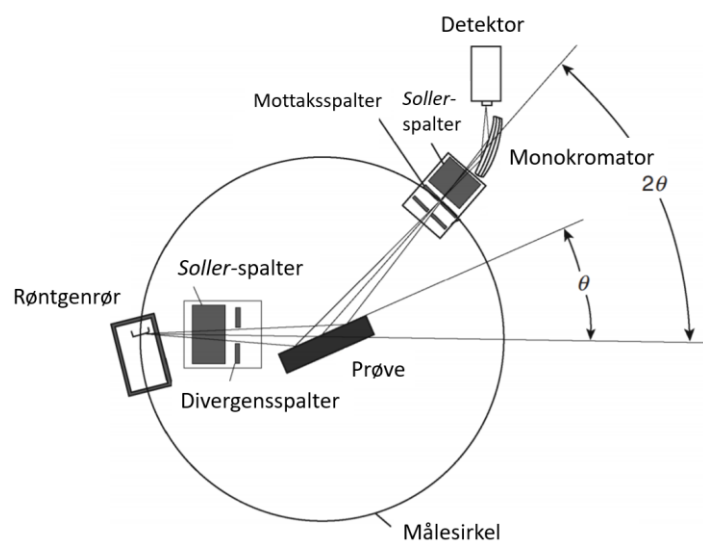
Røntgendiffraksjon av krystaller ble oppdaget i 1912, og har siden den gang vært den mest omfattende brukte teknikken til materialkarakterisering [108] s. 47. Røntgendiffraksjon er basert på Braggs lov (se ligning (7)). To røntgenstråler med samme bølgelengde (λ) og bevegelsesretning, kan enten forsterke eller slukke hverandre ut, avhengig av faseforskjellen til røntgenstrålene. Med utgangspunkt i Figur 37, ser vi at vi får konstruktiv interferens mellom to røntgenstråler dersom faseforskjellen er $n\lambda$, der n er et heltall, er lik den ekstra veilengden bølge 2 må gå relativt til bølge 1, der d_{hkl} er avstanden mellom de parallelle krystallplanene med Miller indeksene (hkl) og den innkommende vinkelen er θ .

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (7)$$



Figur 37: Illustrasjon av Braggs lov. To innkommende røntgenstråler markert 1 og 2 som har lik bølgelengde, spres av atomene i to parallelle krystallplan (hkl) med en avstand (d). Figuren er hentet fra [108] s. 52.

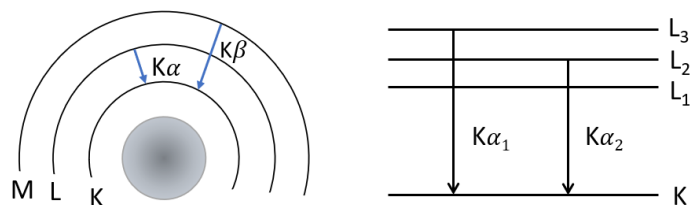
Fra pulverrøntgendiffraksjon (PXRD) er det mulig å hente ut informasjon om blant annet hvilke faser prøven inneholder, bestemmelse av enhetscelleparametere og partikkelstørrelse. Videre brukes teknikken til å forfine (og eventuelt bestemme) krystallstrukturer ved bruk av Rietveld-metoden. Instrumentet som brukes til å samle inn røntgendiffraksjonsdata kalles et røntgendiffraktometer. Det vil ha forskjellige typer geometriske arrangementer og oppsett, avhengig av blant annet prøvens form (tynnfilm, ènkrystall og pulver). En av de mest brukte konfigurasjonene for å samle inn data for et pulver, er den såkalte Bragg-Brentano-geometrien som er illustrert i Figur 38. Oppsettet består i hovedsak av et røntgenrør som sender røntgenstråler mot prøven (flat plate geometri), der en detektor fanger opp og måler intensiteten til de reflekterte røntgenstrålene som oppfyller Braggs lov innenfor et 2θ -område. Instrumentet kjøres i en $\theta:2\theta$ eller $\theta:\theta$ konfigurasjon. I den førstnevnte konfigurasjonen er røntgenrøret satt til en fast posisjon, mens prøvestadiet roteres rundt. Det samme gjør detektoren, men med den dobbelte vinkelhastighet av prøvestadiet, for å opprettholde vinkelkorrelasjonen på $\theta - 2\theta$ mellom prøven og detektorrotasjonen [108] s. 63. I $\theta:\theta$ konfigurasjonen er derimot prøvestadiet i en fast posisjon, mens røntgenrøret roterer med den samme vinkelhastigheten som detektoren [112]. Merk at vinkelen (θ) ikke er vinkelen mellom den innkommende røntgenstrålen og prøveoverflaten, men vinkelen mellom den innkommende røntgenstrålen og det krystallografiske planet som genererer diffraksjon.



Figur 38: Skjematisk illustrasjon av det geometriske oppsettet til et røntgenstrålediffraktometer med Bragg-Brentano-geometri. Figuren er hentet fra [108] s. 62.

I røntgenrøret genereres det røntgenstråler ved å akselerere elektroner fra en katode til en anode, som befinner seg i et vakuum. Vanlige anodematerialer som brukes i røntgenrøret er Cr, Fe, Cu og Mo [108] s. 49-50. I tillegg til karakteriske røntgenstråler for anodematerialet, genereres det også bremsestråling ved at elektronene deakselereres ved overflaten til anodematerialet. $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ og $K\beta$ er de tre sterkeste

karakteristiske røntgenstrålene som brukes til diffraksjonsstråling, der prinsippet er illustrert i Figur 39. Forskjellen i bølgelengden mellom $K\alpha_1$ og $K\alpha_2$ er så liten at de ofte refereres til $K\alpha$ -dubletten, der $K\alpha_1$ er den hyppigste brukte monokromatiske røntgenstrålekilden.



Figur 39: Skjematisk illustrasjon av karakteristiske røntgenstråler. Figuren er basert på [108] s. 49.

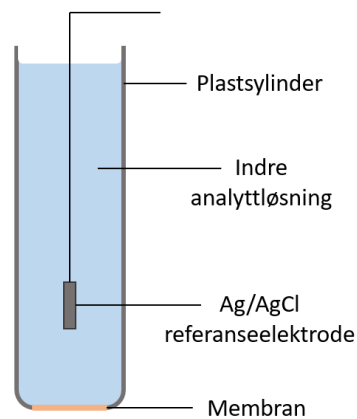
2.5.3 Ioneselektiv elektrode

En ioneselektiv elektrode (ISE) brukes til å detektere og kvantifisere et spesifikt ion [113]. Elektroden konverterer *aktiviteten* til et spesifikt ion i en løsning om til spenning (potensial). Aktiviteten (a_X) er definert som produktet av den molare konsentrasjon ($[X]$) og aktivitetskoeffisienten (f_X), for et stoff X [114]:

$$a_X = [X] * f_X \quad (8)$$

Aktivitetskoeffisienten har en verdi mellom 0 og 1. For uladete stoffer er a_X litt mindre enn 1, mens for ladete stoffer er den alltid mindre enn 1. Det vil si at aktiviteten blir tilnærmet lik konsentrasjonen når f ca. er lik 1, som vi finner i fortynnede løsninger med lav ionestyrke [113] [114].

Funksjonaliteten til en ioneselektiv elektrode er ikke basert på redoks reaksjoner, men å binde et type stoff til membranen, som skaper et potensial. En ISE består av en indre referanse (løsning) og en prøve (løsning) som holdes adskilt ved hjelp av en membran. Det dannes et potensial ved membranen som enten kommer av en ionebytte-reaksjon eller ionetransport-reaksjon, som skjer på hver sin grenseflate mellom membranen og løsningen [115]. Det finnes flere ulike typer membraner i ioneselektive elektroder, som blant annet glass-, fast-stoff- eller væskebaserte [116]. Eksempelvis i denne oppgaven brukes det en krystallinsk fast-stoff membran, hvor det skjer en ionebytte-reaksjon, der kationet i membranen bytter plass med Ag^+ -ionet. En konvensjonell Ag/AgCl ISE, som er presentert i Figur 40, inneholder en indre referanseelektrode som består av en sølvtråd, som er dekket av et lag med sølvklorid. Referanselektroden er i kontakt med en indre analyttløsning som inneholder klor-ioner med en gitt konsentrasjon [117].



Figur 40: Skjematisk illustrasjon av en fast-stoff elektrode, der den indre analyttløsningen inneholder en bestemt aktivitet. Figuren er basert på [118].

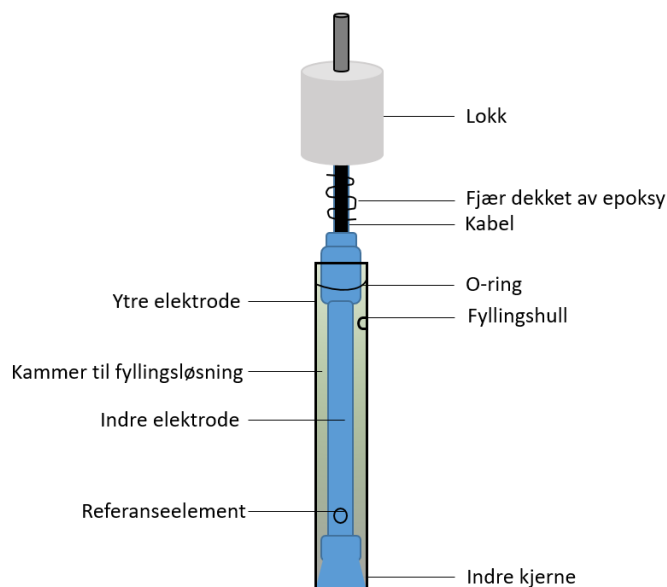
Selektiviteten til ISE bestemmes av sammensetningen til membranen, og membranen burde også ha en lav elektronisk ledningsevne. I praksis er den ioneselektive- og standardelektroden pakket sammen i et plastsylder, og målinger foretas ved å senke elektroden ned i løsningen. Den kritiske komponenten i en ioneselektiv elektrode er membranen, som ideelt sett lar de ionene den er selektiv for passere, mens hindrer andre ioner i å passere [113].

2.5.3.1 Elektrode for deteksjon av Ag^+ -ioner

Det finnes ulike teknikker for å detektere sølvioner på, som for eksempel massespektrometri (MS) eller ved atom absorpsjonsspektroskopi (AAS)/ atom emisjonsspektroskopi (AES). Disse metodene kan være omfattende og tidkrevende [119], i motsetning til ioneselektive elektroder som krever lite forarbeid og prøvepreparering, og er relativt enkle i bruk. En $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ ISE er for eksempel en elektrode som brukes ofte til bestemmelse av Ag^+ -konsentrasjoner i ppm-området i nanopartikkelløsninger [120] s. 6, og er basert på de samme overordnede prinsippene som for den konvensjonelle Ag/AgCl elektroden som beskrevet over.

Elektroden inneholder et integrert referansesystem, som betyr at referanse- og sensorelektroden er innebygd i én elektrode, som fører til at mengden løsning som trengs for å utføre en analyse reduseres, samt avfall. Siden sølvsulfid (Ag_2S) er svært tungtløselig ($K_{\text{sp}} = 8 \times 10^{-51}$) [121], vil ikke sølv- og sulfidioner være samtidig tilstede i en løsning. Tilsvarende prinsipp gjelder for AgCl ($K_{\text{sp}} = 1,8 \times 10^{-10}$) [53]. Derfor kan man lage kombinasjonselektroder slik som for eksempel $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ og Ag/AgCl ISE. Skaftet i elektroden er ofte laget av en epoksy, og membranen er av typen fast-stoff. Krystallinske- eller fast-stoff membranelektroder er laget av ionisk-ledende uorganiske salter som er relativt uløselig. Membranen slipper bare inn ionene som passer i eller kan transporteres i gitteret, og får på den måten

en god selektivitet mot det ionet den skal detektere. Før elektroden tas i bruk, må den ofte fylles opp med en referanseelektrolyttløsning, som fungerer som referanseelektrode, og deretter kalibreres i konsentrasjonsområdet som den skal brukes i. For å måle ionekonsentrasjonen i en prøve, må elektroden senkes ned i løsningen slik at referanseelementet dekkes, se Figur 41.



Figur 41: Skjematisk illustrasjon av en sølvion-selektiv elektrode. Figuren er basert på [122].

2.5.3.2 Nernsts ligning

Nernsts ligning er et matematisk uttrykk som korrelerer elektrodens potensial til ionekonsentrasjon (aktivitet) og temperatur, se ligning (11) - (13). Det er en lineær sammenheng mellom det elektriske potensialet mellom ISE og referanseelektroden som er senket ned i den samme løsningen, og logaritmen til aktiviteten til ionene i løsningen [123].

Nernsts ligning for en halvreaksjon (9) er følgende [124]:



$$Q = \frac{[A_{red}]}{[A_{oks}]} \quad (10)$$

$$E_{celle} = E^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln Q \quad (11)$$

Setter konstanter, og ligning (10) inn i (11), og får:

$$E_{celle} = E^0 - \left(\frac{0,02569}{n} \right) \ln \frac{[A_{red}]}{[A_{oks}]} \quad (12)$$

Eller

$$E_{celle} = E^0 - \left(\frac{0,05916}{n} \right) \log \frac{[A_{red}]}{[A_{oks}]} \quad (13)$$

Hvor E_{celle} er cellepotensialet, E^0 er standard cellepotensial, R er gasskonstanten ($R = 8,314472 \frac{V \times C}{mol \times Q}$), T er temperatur i Kelvin, F er Faraday-konstanten ($F = 96485 \text{ C/mol}$), n er antall mol elektroner som går fra anoden til katoden i cellereaksjonen, og Q er reaksjonskvotienten [113].

2.5.3.3 Kalibrering av ioneselektive elektroder

For å kunne gjøre ionekonsentrasjonsmålinger som er kvantifiserbare er det viktig å kalibrere elektroden. Elektrodepotensialet er ikke stabilt over tid, og av den grunn må elektroden justeres etter et kjent sett med parametere, som ofte er konsentrasjonsstandarder. Ionestyrken til prøveløsningene er en annen parameter som er nødvendig å justere for hver måling. Det gjøres for å sikre at standardløsningene og prøvene har omtrent lik ionestyrke, og at de holdes konstant [122]. Ved å holde ionestyrken til alle prøver og standarder på samme nivå, minimeres effekten av varierende ionestyrker på aktiviteten (og derfor konsentrasjonen), og reduserer dermed målefeil. En «ionestyrke-justerer» (Ionic Strength Adjuster, ISA), som ofte er et salt, tilsettes både i kalibreringsstandardene og i prøvene [116]. Det er viktig at det tilsettes lik mengde i hver, slik at forholdet mellom ISA og løsning er det samme.

Før kalibrering er det viktig å tenke over hvilket konsentrasjonsområde man kommer til å jobbe i, og deretter kalibrere i det ønskede området. Dersom konsentrasjonsområdet til prøvene er kjent, kalibreres elektroden med standardløsninger som har en konsentrasjon så nærme som mulig det aktuelle konsentrasjonsområdet for prøvene som skal analyseres. Det anbefales tre eller flere kalibreringspunkter for å se om man har et lineært område, eller for å definere kurven i et ikke-lineært område. En ikke-lineærkorrelasjon forekommer ofte ved lavere konsentrasjoner. Dersom konsentrasjonsområdet til prøvene er ukjent, kan det for eksempel brukes en 10 000- eller 1000 ppm standardløsning, som kan fortynnes for å lage en bred konsentrasjonsserie, og til dette brukes ligningen:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (14)$$

Der c_1 er startkonsentrasjon, V_1 er startvolumet, c_2 er sluttkonsentrasjon og V_2 er sluttvolumet. Det anbefales å bruke fullpipette, målekolbe og destillert- eller type I/II vann, siden det gir mest

nøyaktighet, som beskrives i eksperimentelt, delkapittel 3.4.3.1. I type I- og II vann er uønskede mineraler og ioner fjernet, og eksiterer kun i milliarddeler (ppb).

Temperaturen til kalibreringsløsningene og prøvene burde ikke avvike mer enn $\pm 1^\circ\text{C}$ [122], som kommer av at temperatur inngår i Nernts ligning (se ligning (12) og (13)), og en endring i temperatur vil derfor endre elektrodepotensialet. En temperaturendring vil også føre til at pH i løsningen vil variere, som igjen kan påvirke ionekonsentrasjonen til det aktuelle ionet som man måler på. I tillegg må prøver som inneholder sølv surgjøres til en pH som er under 8 med 1 M HNO_3 for å unngå reaksjon med hydroksidioner [122].

En kalibrering utføres ofte ved å starte med den mest fortynnede løsningen og avslutte med den mest konsentrerte, for å minimere kontaminering. Mellom hver måling vaskes elektroden med type I/II vann og tørkes lett av med et papir. Dette er for å unngå at forrige løsning kommer i kontakt med neste løsning som skal måles, som kan påvirke konsentrasjonen. Det anbefales å foreta målinger rett etter kalibrering, da elektrodepotensialet er stabilt. En mer detaljert beskrivelse av kalibreringsprosedyren er beskrevet i delkapittel 3.4.3.1.

2.5.3.4 Forstyrrende ioner

En av utfordringene ved å bruke en ioneselektiv elektrode, er forstyrrelsen fra andre ioner i løsningen. Hensikten med å bruke destillert- eller type I/II vann, er nettopp å minimere denne forstyrrelsen, siden uønskede ioner er fjernet, og kun eksiterer i milliarddeler (ppb). Likevel kan det forekomme uønskede ioner fra prøveløsningene. Anioner som S^{2-} og Cl^- i nærvær av sølvioner vil utfelle henholdsvis tungtløselig sølvsulfid og sølvklorid. Det vil gjøre at sølvionene i løsningene binder seg til forstyrrende ioner, og kan derfor ikke måles, og dermed synker konsentrasjonen av sølvioner.

3 Eksperimentelt

I dette kapittelet presenteres kjemikaliene som er brukt, samt de eksperimentelle detaljene som tar for seg syntese av nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$, og karakterisering av disse.

3.1 Kjemikalieoversikt

I Tabell 3 er alle kjemikalier og gasser brukt i dette arbeidet listet, og i Tabell 4 er de tekniske spesifikasjonene til kommersielle Ag nanopartikler listet. Alle kjemikalier er brukt som mottatt fra leverandør, med unntak av bohemitt ($\text{AlO}(\text{OH})$) som ble varmebehandlet. I tillegg ble gullforløperen ($\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$) oppbevart inert i hanskeboks, og AgNO_3 ble oppbevart mørkt i romtemperatur.

Tabell 3: Oversikt over kjemikaliene som ble brukt i det eksperimentelle arbeidet. Forklaringer av de nummererte superskriptene er oppgitt under tabellen.

Kjemikalie	CAS-nummer	Kjemisk formel	Molar masse [g/mol]	Renhet [%]	Leverandør
Sølvnitrat	77-61-88-8	AgNO_3	169,87	$\geq 99,0$	Sigma-Aldrich ¹
Gull (III) klorid trihydrat	16961-25-4	$\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$	393,83	$\geq 99,9$	Sigma-Aldrich ¹
Natriumsitrat dihydrat	6132-04-3	$\text{HOC}(\text{COONa})$ $(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	294,10	$\geq 99,0$	Sigma-Aldrich ¹
H_2O type I/II	-	H_2O	18,02	-	Kjemisk institutt, UiO
Bohemitt	-	$\text{AlO}(\text{OH})$	-	-	SASOL Company
γ -alumina	-	Al_2O_3	-	-	-
Hydroksylapatitt	1306-06-5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1004,6	-	Sigma-Aldrich ¹
ISE standard Ag løsning	-	Ag^+	-	-	Mettler Toledo
Ion Electrolyte B	-	-	-	-	Mettler Toledo
ISA (Ionic Strenght Adjuster)	-	NaNO_3 H_2O	-	-	Mettler Toledo
Ag nanopartikler, kolloidal suspensjon ²	-	Ag	107,87	-	Merck
Salpetersyre (65%)	7697-37-2	HNO_3	63,01	-	Sigma-Aldrich ¹
Argon	-	Ar	39,95	99,999	Praxair
Aceton	67-64-1	CH_3COCH_3	58,08	-	VWR
Etanol	64-17-5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	-	VWR
Metanol	67-56-1	CH_3OH	32,04	99,8	Sigma-Aldrich ¹

¹Sigma-Aldrich ble kjøpt opp av Merck og skiftet navn i desember 2019.

²Spesifikasjoner om den kolloidale suspensjonen er oppgitt i Tabell 4.

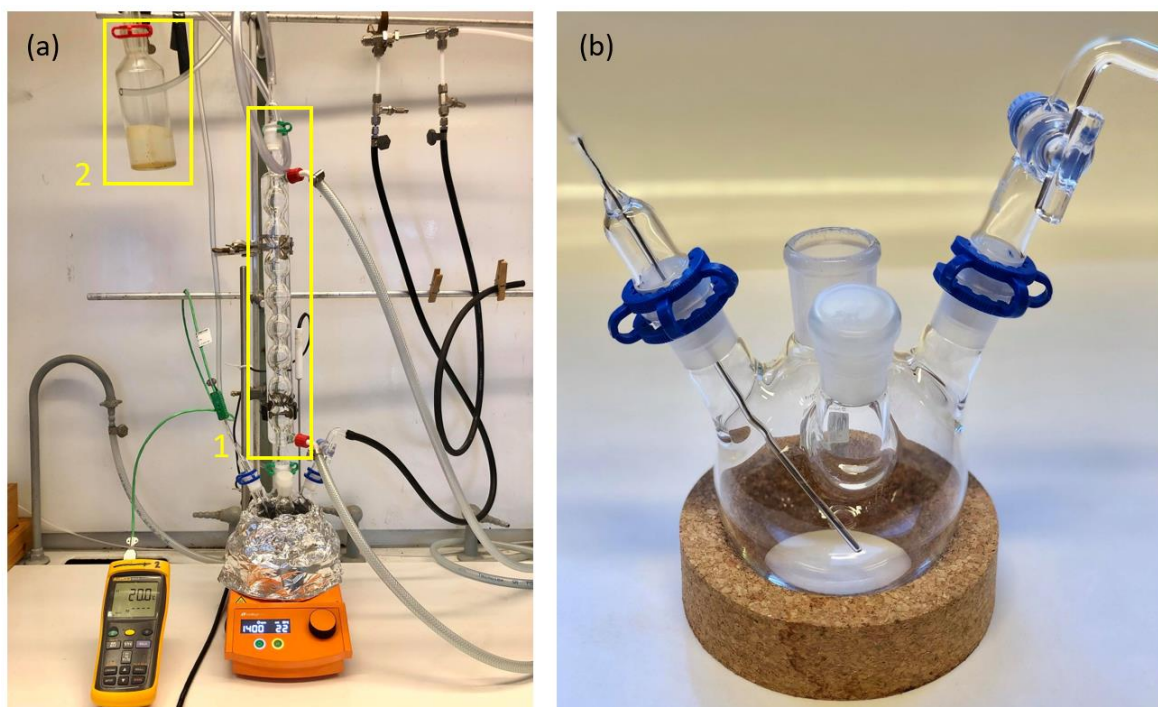
Tabell 4: Spesifikasjoner om innholdet av Ag nanopartikkelsuspensjoner mottatt fra Sigma-Aldrich.

Kjemikalie	Partikkelstørrelse (TEM) [nm]	Konsentrasjon [mg/mL]	Molar masse [g/mol]	Løsningsmiddel	Surfaktant
Ag nanopartikler	10	0,02	107,87	Vandig bufferløsning	Natriumsitrat
Ag nanopartikler	60	0,02	107,87	Vandig bufferløsning	Natriumsitrat

3.2 Syntese av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler via reduksjon i vandig miljø

$\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ble syntetisert via en løsningsbasert metode i et vandig miljø basert på Sun *et al.* [67]. Metodikken som ble brukt, er en kombinert oppvarmings- og varm-injeksjonsmetode (delkapitler 2.2.1.2 og 2.2.1.3). I Figur 42 (a) er synteseoppsettet som ble brukt i samtlige eksperimenter i dette arbeidet vist, sammen med nærbilde av den fire-armede rundkolben med en gassovergang på høyre arm og et forseglet termoelement i venstre arm (Figur 42 (b)).

Gassovergangen sørget for å holde systemet under inerte betingelser, og det ble tilført ≈ 200 mL/min Ar-gass. I alle glass-til-glass overganger ble det brukt teflonteip for å holde systemet tett. I tillegg var den andre glassarmen koblet til en Allihn kjøler/kondenser, som igjen var koblet til en glassbeholder med silikonolje for visuell monitorering av at systemet var tett, som er markert henholdsvis (1) og (2) i Figur 42 (a). I den venstre glassarmen ble det plassert et K-type Fluke 54 II B termoelement som var forseglet i et skreddersydd glassrør for å logge temperaturen i reaksjonskolben, og kunne på den måten måle temperaturen til selve løsningen. I den fjerde glassarmen ble det festet et silikonseptum som fungerte som en inngang for senere injeksjon av reduksjonsmiddel/surfaktant. Kolben ble isolert med flere lag av aluminiumsfolie for å hindre varmetap fra systemet, og for å holde temperaturen konstant.



Figur 42: Bilde (a) viser synteseoppsettet til eksperimentene der rundkolben er tildekket av aluminiumsfolie og koblet til en kjølefelle, markert ved (1), (b) viser et nærbilde av reaksjonskolben med en gassovergang i høyre arm, et forseglet termoelement i venstre og i den midterste armen er det festet et silikonseptum som fungerer som en inngang til sprøyteinjeksjon.

I en standard synteserute, ble en ønsket mengde av gullforløperen $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ veid ut i en hanskeboks og overført til en 250 mL firearmet rundkolbe under inerte betingelser. Videre ble 50 mL eller 100 mL av løsningsmiddelet (type II vann) tilsatt reaksjonskolben utenfor hanskeboksen med en automatpipette, sammen med en magnetisk rørepinne. Merk, mengden løsemiddel benyttet i syntesen avhenger av den totale metallionkonsentrasjonen som enten var satt til 2,50 mM eller 0,25 mM. Den fire-armede rundkolben ble plassert i en varmeblokk festet til en varme- og magnetplate, av typen Radleys Carousel. For å sikre at oksygen ikke var tilstede før reaksjonen kunne skje, og for å løse opp gullforløperen i løsningsmiddelet, ble systemet spylt med Ar-gass under magnetisk omrøring på 1400 rpm i omtrent 5 minutter før oppvarming. Deretter ble løsningen varmet opp til koketemperaturen til løsningsmiddelet (100°C). I mellomtiden ble en sølvløsning forberedt, bestående av metallforløperen AgNO_3 og type II vann. Metallforløperne ($\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3) ble veid ut i ønskede mengder avhengig av den nominelle sammensetningen. Da gull-løsningen ($\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og type II vann) i reaksjonskolben nådde koketemperatur, ble 0,35 mL av sølvløsningen (AgNO_3 og type II vann) tilsatt med en automatpipette ved å fjerne gassovergangen, som var koblet til en av de fire armene, og sette den raskt tilbake. Normalt sett tok dette steget 2 - 3 sekunder. Løsningen inneholdende gull- og sølvforløperen stod deretter til omrøring i omtrent 10 minutter for å oppnå en homogen blanding, før 5 mL av en 1% natriumsitratløsning (reduksjonsmiddel/surfaktant) ble tilsatt via en sprøyte gjennom silikonseptumet. Injeksjonen tok i gjennomsnitt 3 - 4 sekunder. Reaksjonsblandingen ble deretter holdt

ved koketemperatur under omrøring i ytterligere 30 minutter, før avkjøling. Reaksjonskolben ble overført fra den varme varmeplaten over på en kjølig (romtemperert) magnetplate, til temperaturen var under 40°C under inerte betingelser.

Nanopartiklene ble deretter vasket tre ganger med aceton for å fjerne overflødig løsningsmiddel og surfaktant, og eventuelle rester av ureagert metallforløper(e). Vaskeprosedyren bestod av å overføre 5,5 eller 17,5 mL av den kolloidale suspensjonen over i ti 15 mL-sentrifugerør eller seks større sentrifugerør (avhengig av konsentrasjonen til syntesen), og deretter fylle opp med aceton til totalt 12 mL eller ¾ fulle sentrifugerør. Aceton ble brukt som flokkuleringsmiddel. For å homogenisere blandingen ble sentrifugerørene ristet godt, før de ble sentrifugert i en Allegra X-22R sentrifuge på 9500 rotasjoner per minutt (rpm) i 10 minutter (små sentrifugerør) eller 12000 rpm i 15 minutter (store sentrifugerør). Supernatanten ble fjernet med en automatpipette, og i andre og tredje vaskesyklus ble nanopartiklene fordelt kun i to sentrifugerør. Etter siste vaskesyklus ble nanopartiklene redispergert i metanol eller type II vann, avhengig av videre bruk.

Tabell 5: Oversikt over utførte synteses av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler.

Syntese nr.	Nominell sammensetning	n ($\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$) [mmol]	n (AgNO_3) [mmol]	Tot. metall-konsentrasjon [mM]	Løsningsmiddel (type II vann) [mL]	Natriumsitrat løsning (1%) [mL]
1	$\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$	0,0625	0,0625	2,50	50	5
2	$\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$	0,00625	0,00625	0,25	50	5
3	$\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$	0,0125	0,0125	0,25	100	5
4	$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$	0,0125	0,1125	2,50	50	5
5	$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$	0,0025	0,0225	0,25	100	5
6	$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$	0,0025	0,0225	0,25	100	5
7	$\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$	0,00625	0,11875	2,50	50	5
8	$\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$	0,00125	0,02375	0,25	100	5
9	Ag	-	0,1250	2,50	50	5
10	Ag	-	0,0250	0,25	100	5
11	Ag	-	0,0250	0,25	100	5

3.2.1 Optimalisering av syntesebetingelser for Ag nanopartikler

Det ble utført ytterligere to synteser av Ag nanopartikler, der noen av synteseparameterne ble endret. Fremstillingen av Ag nanopartiklene ble utført med den samme fremgangsmetoden beskrevet i delkapittel 3.2, med ett unntak der metallforløperen til sølv (AgNO_3) ble tilsatt løsningsmiddelet ved romtemperatur, i stedet for injeksjon ved koketemperatur som kom av at det ikke var gull tilstede i disse eksperimentene. I en standard synteserute var reaksjonstiden satt til 30 minutter, og injiseringen av natriumsitratløsningen tok normalt sett 3 - 4 sekunder. I Tabell 6 er de to eksperimentene som ble utført listet opp. I eksperiment nummer 12 er injeksjonstiden av natriumsitratløsningen økt fra 3 - 4 til 30 sekunder, og i eksperiment nummer 13 er reaksjonstiden redusert fra 30 til 15 minutter.

Tabell 6: Oversikt over eksperimentene og eksperimentelle detaljer av syntetiserte Ag nanopartikler.

Eksperiment nummer	Nominell sammensetning	Tot. metall-konsentrasjon [mM]	Reaksjonstid [min]	Injeksjonstid [sek]
12	Ag	2,50	30	30
13	Ag	2,50	15	3-4

3.2.2 Kinetikkeksperimenter

De eksperimentelle detaljene i kinetikkeksperimentene for dannelse av metalliske nanopartikler er beskrevet i det påfølgende delkapittelet. I de to kinetikkeksperimentene ble reduksjonskinetikken til 0,0625 mmol av metallforløperne AgNO_3 og $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ studert separat via standard synteserute som beskrevet i delkapittel 3.2. For å få en mer direkte sammenligning ble metallforløperen til sølv (AgNO_3) tilsatt løsningsmiddelet ved romtemperatur i stedet for injeksjon ved koketemperatur. Underveis i oppvarmingen til kokepunktet og etter tilsetning av reduksjonsmiddelet/surfaktanten (natriumsitrat), ble det tatt ut små mengder prøve med en glasspipette. Termoelementet som var plassert i den ene sidehalsen, ble raskt fjernet for å få tilgang til væsken med pipetten. Det kritiske steget i syntesen var tiden rett etter tilsetningen av natriumsitrat, der fargeforandringen fant sted. I dette tidsintervallet ble løsningene tatt ut med ca. 30 sekunders mellomrom, der tiden mellom hver prøvetaking baserte seg på hvor raskt det lot seg gjøre å bytte til en ny glasspipette og trekke ut en ny prøve. Her var temperaturen omtrent konstant (100°C). Før reduksjonsmiddelet/surfaktanten ble tilsatt, ble løsningen tatt ut med et temperaturintervall på 10°C , se Tabell 7. Løsningene ble overført til små dramglass for å kunne studere fargen ved ulike tidspunkter i synteseruta, og ble deretter fotografert. Til slutt ble SEM-prøver forberedt for å analysere partikkelstørrelse og morfologi. I Tabell 7 er det presentert en oversikt over reaktanter og synteseparametere.

Tabell 7: Eksperimentelle detaljer om kinetikkeksperimentene til $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 . Følgende informasjon er gitt i tabellen: eksperiment nummer, metallforløper, antall mol av metallforløperen i mmol, mengde natriumsitratløsning i mL, prøvenummer og reaksjonstemperatur.

Eksperiment nummer	Metallforløper	n_{metall} [mmol]	Natriumsitrat-løsning (1%) [mL]	Prøve nummer	Reaksjonstemperatur [°C]
1	$\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$	0,0625	5	1	Romtemperatur (24)
				2	50
				3	60
				4	70
				5	80
				6	90
				7	100
				8	95*
2	AgNO_3	0,0625	5	1	Romtemperatur (19)
				2	60
				3	70
				4	80
				5	90
				6	100
				7	98**

*Etter tilsetning av natriumsitrat. Syv prøver ble videre tatt ut etter tilsetningen med 30 sekunders mellomrom ved 100°C.

**Etter tilsetning av natriumsitrat. Ni prøver ble videre tatt ut etter tilsetningen med 30 sekunders mellomrom ved 100°C.

3.3 Deponering av partikler på bæremateriale

Til å deponere partikler på et bæremateriale, ble både γ – alumina (Al_2O_3) og hydroksylapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) brukt. I innledende testeksperimentene ble kommersielle Ag nanopartikler i form av Ag nanopartikkelsuspensjoner mottatt fra Sigma-Aldrich brukt (0,02 mg/mL; partikkelstørrelse 10 og 60 nm); se detaljer i Tabell 4. Partikkelstørrelsen til sølvdispersjonene fra Sigma-Aldrich ble i forkant undersøkt i SEM-en.

3.3.1 γ – alumina som bæremateriale

Det ble deponert 1 vekt % metalliske Ag nanopartikler (10 nm; Sigma-Aldrich) på varmebehandlet aluminiumhydroksid bohemitt ($\text{AlO}(\text{OH})$), for å konvertere pulveret til γ – alumina (70-90 m^2/g). Varmebehandlingen av bohemitt skjedde i luft ved 600°C i 10 timer med en temperaturstigning på $5^\circ\text{C}/\text{min}$. En gitt mengde (40 mg) av γ – alumina ble deretter overført til en rundkolbe sammen med 6 mL type II vann. Løsningen ble hensatt til omrøring i 30 minutter, før den ble sonikert i ultralydbad i ytterligere 30 minutter. I det påfølgende steget ble ca. 20 mL av Ag nanopartikkelsuspensjonen fra Sigma-Aldrich tilsatt i alumina-løsningen. Løsningen ble deretter satt til omrøring i 48 timer i en lukket beholder, dekket med aluminiumsfolie. I neste steg ble løsningsmiddelet dampet bort under en Ar-atmosfære ved ca. $50 - 60^\circ\text{C}$. Til dette ble det brukt en Schlenk-flaske. Etter endt inndamping ble det mørk rød/oransje-fargede pulveret knust i en morter og deretter redispergert i type II vann. Av dette ble det laget SEM- og TEM-prøver for å analysere deponeringen av partikler.

3.3.2 Hydroksylapatitt som bæremateriale

Det ble deponert 0,5 vekt % metalliske Ag nanopartikler (60 nm; Sigma-Aldrich) på ubehandlet hydroksylapatittpulver ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ved å veie ut en beregnet mengde (80 mg) hydroksylapatittpulver, som ble overført til en 50 mL Schlenk-flaske, sammen med en røremagnet. Deretter ble ca. 20 mL Ag nanopartikkelsuspensjon tilsatt, og hensatt til røring i 60 minutter under tilførsel av Ar-gass. Schlenk-flasken ble deretter overført til et vannbad, hvor løsningsmiddelet ble fordampet bort ved $50 - 60^\circ\text{C}$. Det gjenværende pulveret ble deretter redispergert i type II vann, og det ble laget SEM-prøver for å analysere deponeringen.

3.4 Karakterisering

For å karakterisere de frittstående $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartiklene og nanopartikler deponert på et bæremateriale, ble det brukt flere teknikker. I dette kapitlet er tekniske detaljer for de ulike instrumentene, samt eksperimentelle detaljer om prøveprepareringen beskrevet.

3.4.1 Elektronmikroskopi

For å analysere størrelsen, morfologien, grunnstoffordelingen og heftingen på bæremateriale til nanopartiklene, ble det brukt elektronmikroskopiteknikker som SEM og TEM. Prøvene ble enten preparert ved å bruke den kolloidale suspensjonen slik den var, som var tilfellet for kinetikkexperimentene der prøvene ble hentet fra reaksjonskolben under syntesen. Eller ved å vaske

nanopartiklene etter synteseprosedyren var fullført, og deretter redispergere de i metanol eller type II vann ved hjelp av sonikering. I tilfellet for bærematerialene, ble de tørkede pulverne med deponerte nanopartikler redispergert i type II vann. Mengden metanol og type II vann varierte for de ulike prøvene. Prøvene ble preparert ved å dryppe tre dråper av den fortynnede løsningen på et kobbergrid (Holey Carbon, 300 square mesh from Micro to Nano®) fra Innovative Microscopy Supplies, med en glasspipette. Deretter ble de tørket under en Ar-atmosfære i omtrent 30 minutter. Denne måten å preparere prøvene på ble benyttet både for SEM- og TEM-karakteriseringer.

3.4.1.1 Sveipelektronmikroskopi

SEM-instrumentet som ble benyttet i dette arbeidet var av typen Hitachi SU8230 Ultra High Resolution Cold FE-SEM, se Figur 43. For å avbilde frittstående nanopartikler ble i hovedsak BF-STEM detektoren benyttet, og i noen tilfeller SE-detektoren. Samtlige prøver med frittstående nanopartikler ble avbildet med en akselerasjonsspenning mellom 25-30 kV. Prøvene med nanopartikler deponert på bæremateriale ble kun avbildet med SE-detektoren med en akselerasjonsspenning på 25 kV.



Figur 43: SEM-instrumentet som ble brukt i arbeidet, en Hitachi SU8230 Ultra High Resolution Cold FE-SEM.

3.4.1.2 Transmisjonselektronmikroskopi

Til STEM-avbildning og EDS-grunnstoffkartlegging av frittstående- og deponerte nanopartikler, ble en FEI Titan G2 60-300 kV TEM (Figur 44), utstyrt med en CEOS DCOR probe-korrigerer, Super-X EDS detektorer og en dobbelttilt-prøveholder benyttet. En akselerasjonsspenning på 300 kV og en

strålekonvergeringsvinkel på 22 mrad ble brukt, med HAADF- og BF- detektorer for karakterisering av henholdsvis grunnstoffordeling og partikkelstørrelse.

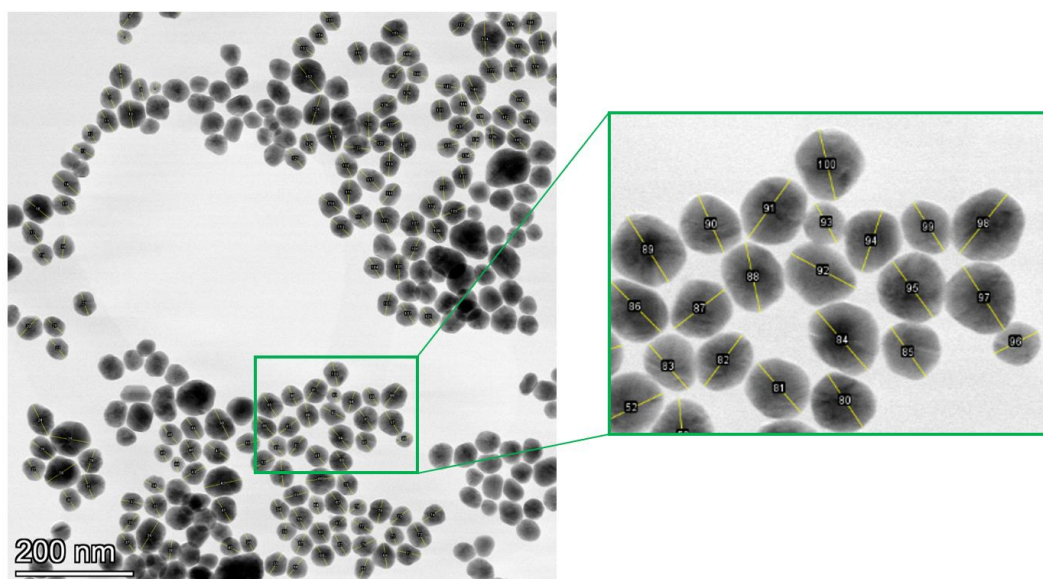
Programvarene ESPRIT [125] og Velox [126] ble brukt til analyse av EDS-resultatene. All mikroskopering ble utført av med-veileder.



Figur 44: TEM-instrumentet som ble benyttet i dette arbeidet, en FEI Titan G2 60-300 kV. Bildet er hentet fra [127].

3.4.1.3 Måling av partikkelstørrelser

Programvaren ImageJ [128] ble brukt for å analysere BF-STEM bilder og måle partikkelstørrelser. For å kunne måle partikkelstørrelsen ble programmet kalibrert mot målestokken i det aktuelle bildet. På den måten kunne programmet beregne antall piksler som tilsvarer den virkelige avstanden i nanometer. Én og én partikkel ble målt ved å trekke en linje over den lengste dimensjonen til partikkelen, se Figur 45. Dersom det var overlapp av partikler, ble ikke disse målt siden det ville føre til en stor usikkerhet i målingene.



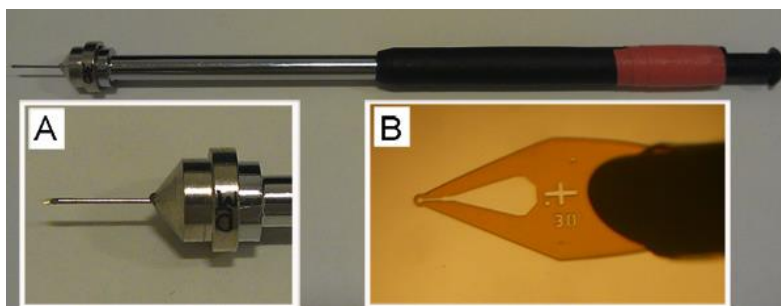
Figur 45: Eksempel på oppmåling av størrelsen til nanopartiklene ved bruk av programvaren ImageJ [128].

Dataene som ble samlet ved å måle partikkelstørrelsene i programvaren ImageJ ble brukt til å lage histogrammer som uttrykker fordelingen av partikkelstørrelser, og er basert på BF-STEM-bilder. Samtlige av histogrammene er basert på $n = 200$ målte nanopartikler, og består av \sqrt{n} antall søyler.

3.4.2 Pulverrøntgendiffraksjon

Pulverrøntgendiffraksjon (PXRD) ble benyttet for faseidentifikasjon. XRD-instrumentet som ble brukt var et Bruker D8 Venture, utstyrt med en molybdenanode som genererte $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ stråling ($\sim 0,7 \text{ \AA}$), og en Photon 100-detektor. Røntgendiffraktogram av nanopartiklene ble samlet ved radiell integrering av 2D-bildene ved bruk av pulverdiffraksjon plug-in fra programvaren Bruker Apex-3 suite [129].

Prøveprepareringen ble gjennomført ved å fordampe bort løsningsmiddelet i den kolloidale nanopartikkelsuspensjonen. En liten del av opparbeidet pulver ble deretter blandet med en liten mengde olje (Paratone-N) på en glassplate. En tom kryo-sløyfe montert på en magnetisk stav, ble brukt som prøveholder, se Figur 46. Sløyfen ble dyppet i oljen som inneholdt pulver med nanopartikler, og deretter montert og linjert i instrumentet.



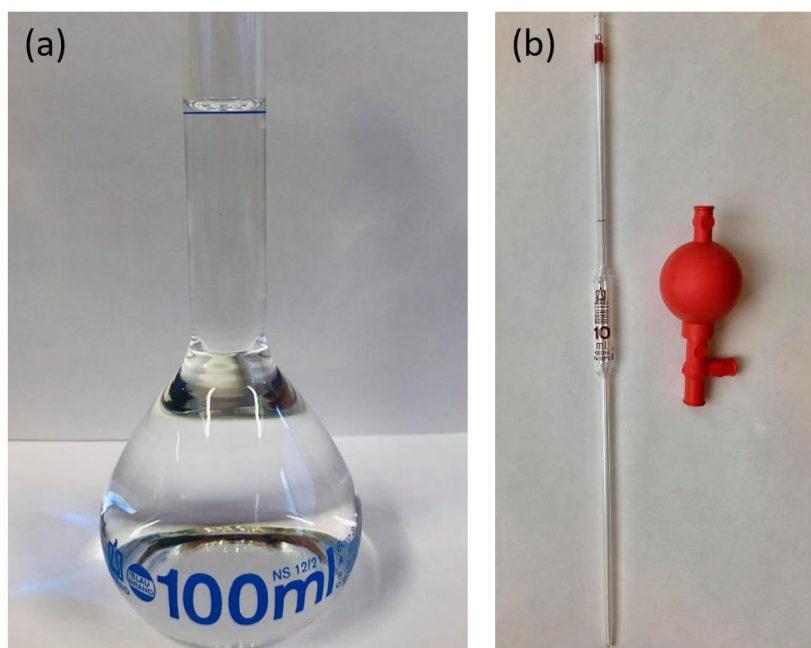
Figur 46: En tom kryo-sløyfe (prøveholder) som er festet til en magnetisk stav, der (A) og (B) henholdsvis viser en forstørrelse av pinnen og kryo-sløyfen. Bildet er hentet fra [130].

3.4.3 Ioneselektiv elektrode

I dette arbeidet ble det brukt en kombinert perfectION™ $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ ioneselektiv elektrode fra Mettler Toledo for å bestemme Ag^+ -konsentrasjonen (i ppm) til nanopartikkelløsningene. Deteksjonsområdet til elektroden var ikke oppgitt fra produsenten, men var forventet i ppb-området. Elektroden var koblet til Mettler Toledo SevenExcellence pH/ione-meter, og fungerer på samme måte som et pH-meter. Før elektroden ble tatt i bruk, ble den fylt med en referanseelektrolyttløsning, *Ion Electrolyte B* (Mettler Toledo) som fungerer som referanseelektrode, og deretter kalibrert i det ønskede området.

3.4.3.1 Kalibrering

I en typisk kalibrering ble det brukt en 1000 mg/L (ppm) Ag^+ -standardløsning fra Mettler Toledo, til å lage ønskede kalibreringsstandarder. En slik kalibreringsserie med kjente standardkonsentrasjoner kunne for eksempel bestå av fem standarder mellom 0,01-100 ppm. Standardene ble preparert ved å måle ut 10 mL av standardløsningen på 1000 ppm med en fullpipette (Figur 47 (b)), som ble overført til en 100 mL målekolbe. Deretter ble kolben fylt opp med type II vann, slik at menisken til væsken hvilte over merket på kolben, se Figur 47 (a). Videre ble 10 mL av denne løsningen tatt ut med en fullpipette, og overført til neste målekolbe, der prosessen ble gjentatt. Slik ble en fortyningsserie med fem standarder forberedt. Merk, en viss mengde løsning (10 mL) ble fjernet fra den siste målekolben i fortyningsserien, slik at volumet i alle begerglassene ble det samme. På den måten ble det samme forholdet mellom ISA og løsning opprettholdt, dersom det ble tilsatt ISA (se delkapittel 2.5.3.3).



Figur 47: En 100 mL målekolbe som illustrerer menisken som hviler over merket (a), og en 10 mL fullpipette med tilhørende pipetteballong (b).

Kalibreringsstandardene ble overført til begerglass sammen med en magnetisk rørepinne, og stod til omrøring i ca. 1 minutt på 550 rpm, før elektroden ble senket ned i løsningen slik at referanseelementet ble dekket. Den mest fortynnede løsningen ble målt først, og mellom hver måling ble elektroden vasket med type II vann og tørket lett av med et papir, for å unngå kontaminering. En kalibrering skal helst utføres hver dag før en måling, og ved å utføre timekalibreringer, kan direkte målinger bli reproducerbare med $\pm 2\%$ [122].

3.4.3.2 Metodeutvikling for Ag^+ -konsentrasjonsmålinger ved bruk av kommersielle Ag nanopartikler

Det ble utført Ag^+ -konsentrasjonsmålinger av kommersielle Ag nanopartikkelsuspensjoner (Sigma-Aldrich; 60 nm; 0,02 mg/mL) med og uten tilgang på oksygen og sure omgivelser ($\text{pH} = 2 - 3$) som en del av metodeutviklingen. Oppsettet for eksperimentene bestod av et sylindrerformet glass, en sølvion-selektiv elektrode og en magnetisk rørepinne. For eksperimentene som skulle utføres under inerte betingelser, ble sylinderglasset dekket med flere lag av parafilm og rørepinnen ble byttet ut med en sprøyte som tilførte systemet Ar-gass (Figur 48). I en typisk Ag^+ -konsentrasjonsmåling ble først elektroden kalibrert i ønsket konsentrasjonsområde, deretter ble ca. 11 mL av nanopartikkelsuspensjonen overført til sylinderglasset. Etter en bestemt tid, ble løsningen surgjort ved å tilsette ca. 2 dråper (0,1 mL) HNO_3 (65%), se Tabell 8.



Figur 48: Oppsett for inerte elektrodemålinger. Toppen av sylinderglasset er dekket med parafilm, med en lang sprøytespiss som bobler Ar-gass ned i nanopartikkelsuspensjonen.

Tabell 8: Oversikt over utførte Ag^+ -konsentrasjonsmålinger i ulike omgivelser; med/uten tilgang til oksygen og surgjort til $\text{pH} = 2-3$. I tillegg gir tabellen informasjon om mengde Ag nanopartikkelsuspensjon som ble benyttet i eksperimentene, mengde tilsatt syre og måletiden til elektroden.

Eksperiment nr.	Påvirkningsfaktor			Mengde Ag nanopartikkelsuspensjon [mL]	Mengde tilsatt HNO_3 [mL]	Måletid [min]
	Med oksygen	Uten oksygen	Surgjort til $\text{pH} = 2-3$			
1	✓	-	✓	11	0,1	240
2	-	✓	✓	11	0,1	240

3.4.3.3 Ag^+ - konsentrasjonsmålinger av egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler

Det ble utført Ag^+ - konsentrasjonsmålinger av egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5$ og 10) nanopartikler, med tilgang på oksygen og i sure/ikke sure omgivelser. Metodikken som ble utviklet i delkapittel 3.4.3.2 for kommersielle Ag nanopartikler (Sigma-Aldrich; 60 nm; 0,02 mg/mL), ble videre benyttet for Ag^+ -konsentrasjonsmålinger av de egensyntetiserte nanopartiklene. Nanopartiklene ble syntetisert og vasket med fremgangsmetoden som er beskrevet i delkapittel 3.2. Etter siste vaskesyklus ble nanopartiklene redispersert i totalt 16 mL type II vann ved sonikering i 10 minutter, der 5 mL av nanopartikkelsuspensjonene ble sendt til analyse hos SINTEF Norlab. De gjenværende 11 mL av nanopartikkelsuspensjonen ble overført til et sylinderglass, der suspensjonen enten ble surgjort ved tilsatt av to dråper HNO_3 (65 %) slik at suspensjonen fikk en $\text{pH} = 2 - 3$, eller målt direkte uten surgjøring

(pH = 7). I tilfellet for de surgjorte suspensjonene, ble de omrørt godt før elektroden ble senket ned i suspensjonen og Ag⁺-konsentrasjonsmålinger ble utført.

3.4.3.4 Kjemisk analyse

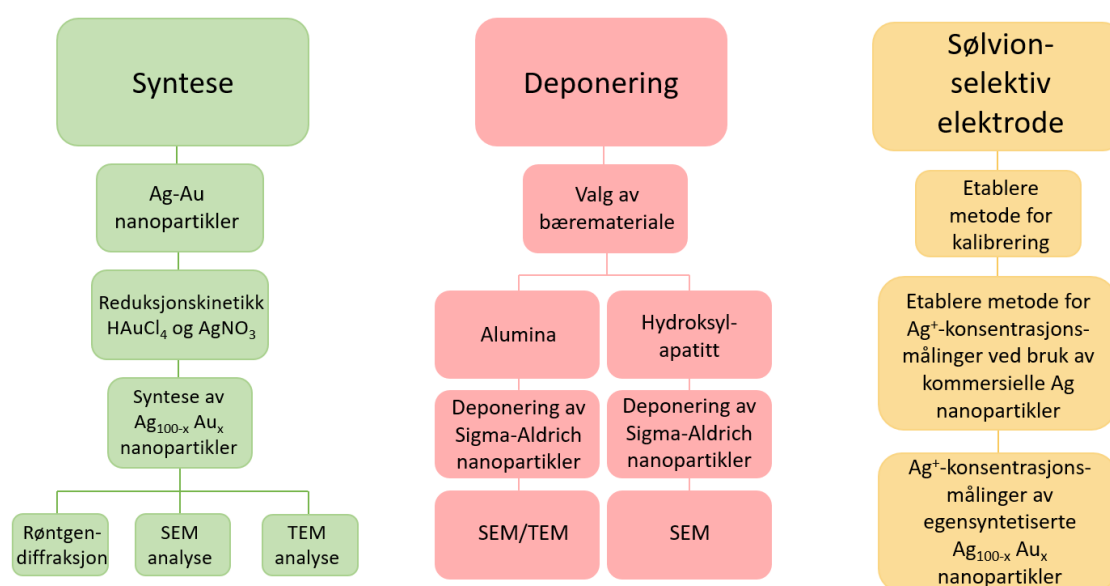
Utvalgte prøver av syntetiserte Ag_{100-x}Au_x (x = 0, 5 og 10) nanopartikkelsuspensjoner ble sendt til SINTEF Norlab i Porsgrunn for bestemmelse av det totale innholdet av sølv og eventuelt gull (metallisk Ag og Au og ioner i løsning) i nanopartiklene. Måleprinsippet for metallene var dekomponering av materialet i syre og instrumentell analyse med ICP-OES.

4 Resultater

I dette kapittelet vil de eksperimentelle resultatene opparbeidet i arbeidet bli presentert. Arbeidet er bygd opp rundt tre temaer:

- (1) Syntese og karakterisering av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler
- (2) Deponering og karakterisering av frittstående nanopartikler på bæremateriale
- (3) Metodeutvikling og målinger av $[\text{Ag}^+]$ i vandig miljø med ioneselektiv-elektrode

I Figur 49 er en mer detaljert oversikt over de ulike aktivitetene presentert.



Figur 49: Tematisk oversikt over eksperimentelt arbeid utført.

4.1 Syntese av Ag-Au nanopartikler

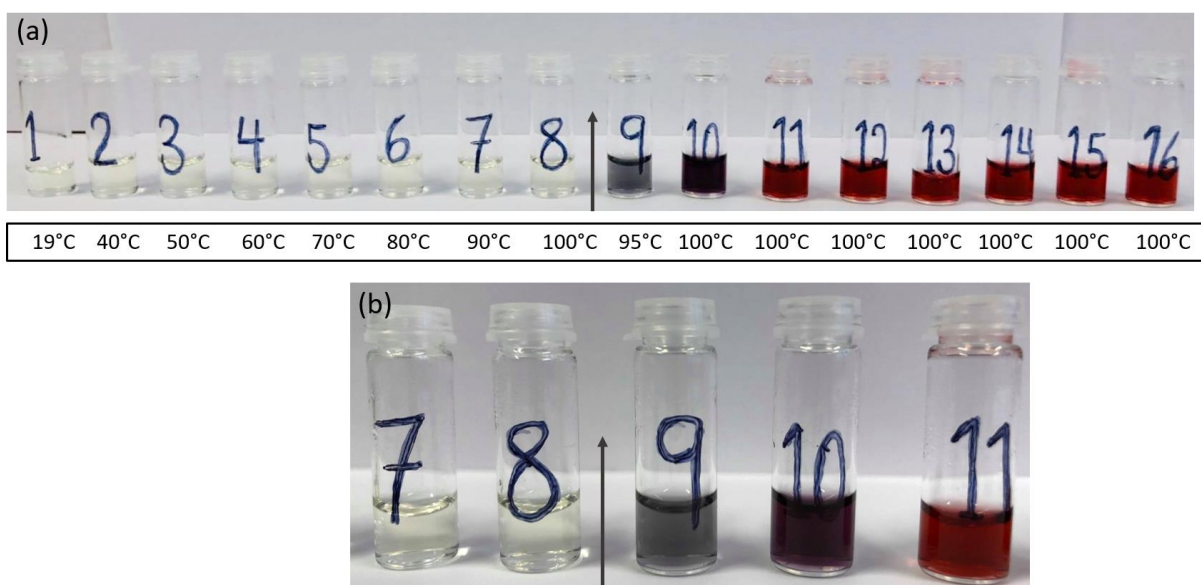
I dette delkapittelet presenteres de eksperimentelle resultatene som omhandler kinetikkeksperimenter, syntese og karakterisering av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler.

4.1.1 Reduksjonskinetikk til $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3

Når bimetalliske nanopartikler skal syntetiseres, er det hensiktsmessig å ha forståelse av den relative reduksjonskinetikken til metallforløperne. I dette arbeidet ble $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 brukt som metallforløpere, og deres reduksjonskinetikk ble undersøkt i et vandig miljø med type II vann som løsningsmiddel, og ved tilsetning av natriumsitrat ved koketemperatur (100°C). Metallkonsentrasjonen

ble satt til 1,25 mM i begge eksperimentene. De eksperimentelle detaljene er beskrevet i delkapittel 3.2. Det ble tatt ut prøver med jevne mellomrom i hele temperaturintervallet fra romtemperatur til 100°C. Alle prøvene ble visuelt inspisert og fotografert, før prøvepreparering for SEM og etterfølgende analyser.

I kinetikkeksperimentet til $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ble prøvene tatt ut i temperaturintervallet 19 til 100°C med steg på 10°C opp til koketemperatur, og deretter med 30 sekunders mellomrom, se Figur 50 (a) der pilen markert på bildet indikerer tilsetning av natriumsitratløsningen.

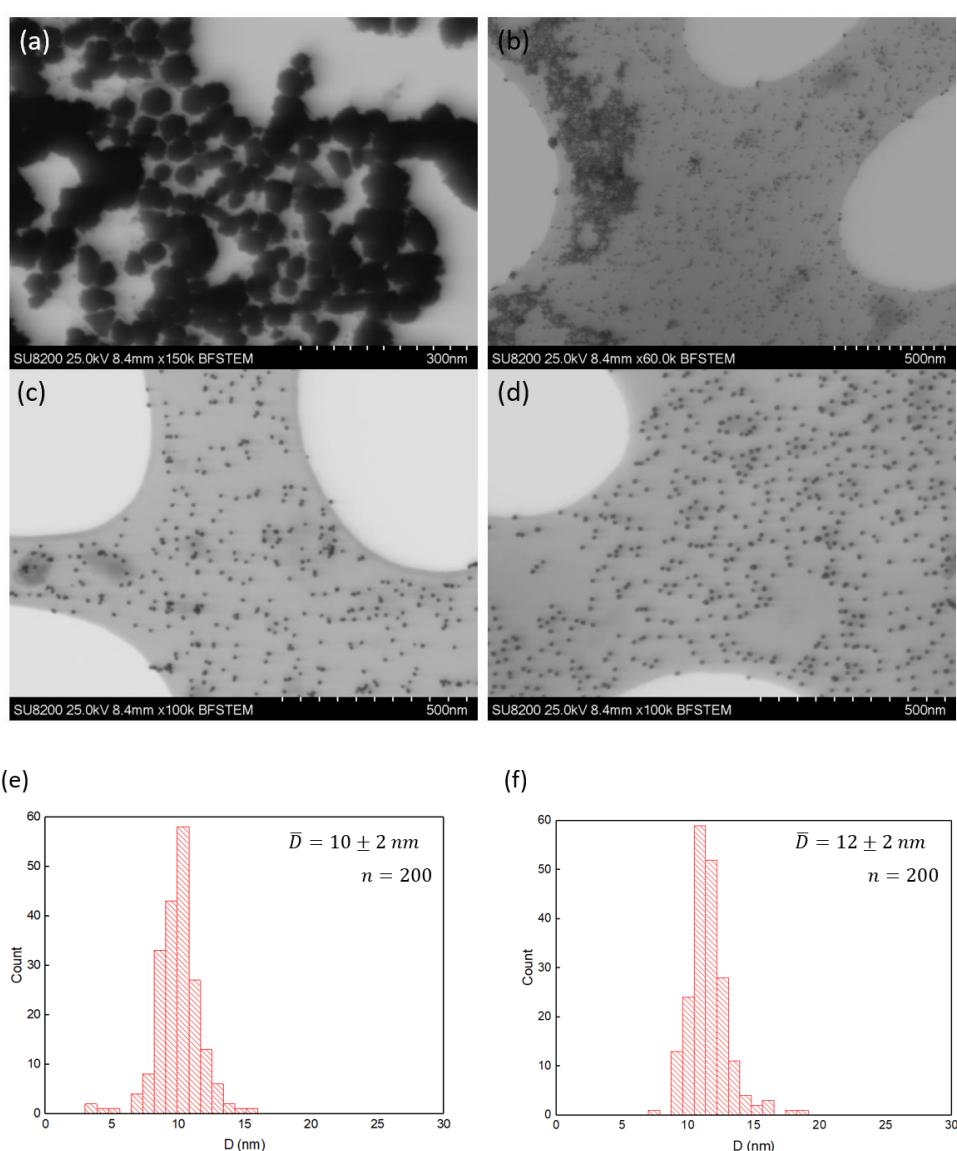


Figur 50: Fargeforandring i de 16 prøvene som ble tatt ut underveis i syntesen (a), der et nærbilde av prøve 7 til 11 er vist (b). Prøvene ble tatt ut med en økende temperatur opp til prøve 8, der natriumsitrat ble tilsatt. Videre ble prøvene tatt ut med 30 sekunders mellomrom, der fargeforandringen indikerer at metallforløperen $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ reduseres og dannelsen av Au nanopartikler initieres.

Av Figur 50, observerer vi at fargen til $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ suspensjonen endret seg raskt etter tilsetning av natriumsitrat. Fargen gikk fra transparent (prøve 8) til lysgrå (prøve 9), videre til mørkegrå/lilla (prøve 10) før den omsider fikk en dyp vinrød farge (prøvene 11-16). Temperaturen gikk ned med fem grader til 95°C ved tilsetning av natriumsitratløsningen, som kom av at løsningen var romtemperert. Ved å sammenligne prøve 8 (før tilsetning av natriumsitrat) med prøve 9 (etter tilsetning av natriumsitrat) i prøveserien, tok det omtrent 30 sekunder før det ble observert en fargeforandring, som indikerer en relativt rask nuklering og vekst. Observasjonen kommer best til syne i nærbildet av prøveglassene 7 til 11 som vist i Figur 50 (b).

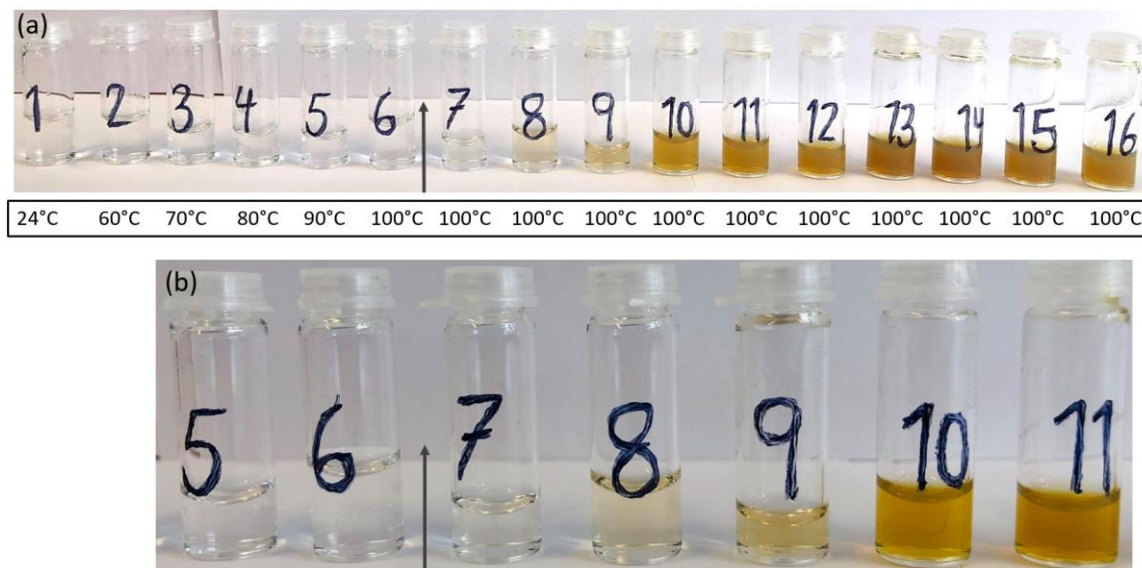
Prøvene 3 til 11 ble analysert med SEM for å bedre anslå hvor i syntesen nukleringen og veksten startet. Figur 51 viser BF-STEM bilder av prøvene 8 (a), 9 (b), 10 (c) og 11 (d) der suspensjonen skifter farge,

og i Vedlegg (kapittel 9) er BF-STEM bilder fra hele serien (prøvene 3 til 11) vedlagt. Figur 51 (a) viser BF-STEM bilde av prøve 8 hvor reduksjonsmiddelet ennå ikke er blitt tilsatt. Hvilket betyr at de observerte partikkelagglomeratene mest sannsynlig er gullforløperen som ennå ikke er redusert. Etter at reduksjonsmiddelet er tilsatt (Figur 51 (b)) i prøve 9, skjer det en rask nuklering i løpet av omtrent 30 sekunder. Det blir dannet mange, men små nanopartikler som vokser seg større ettersom tiden går (Figur 51 (c) og (d), prøvene 10 og 11). De utvalgte bildene i Figur 51 er representative for de tilhørende prøvene med hensyn til partikkelstørrelse og morfologi. I tillegg er det presentert tilhørende histogrammer av partikkelstørrelsesfordelinger til prøve 10 (e) og prøve 11 (f). Det kunne ikke utføres en analyse av partikkelstørrelsesfordelingen til prøve 9 på grunn av liten partikkelstørrelse, men de anslås til å være ca. 8 nm.



Figur 51: BF-STEM bilder ((a) - (d)) av Au nanopartikler som ble dannet ved reduksjon av $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i et vandig miljø, med natriumsitrat som surfaktant og reduksjonsmiddel, med (a) prøve 8, (b) prøve 9, (c) prøve 10 og (d) prøve 11. I tillegg er tilhørende histogrammer av partikkelstørrelsesfordelingen til prøve 10 (e) og prøve 11 (f) presentert.

Reduksjonskinetikken til AgNO_3 ble undersøkt med de samme reaksjonsbetingelsene som for $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$. Prøvene ble tatt ut i temperaturintervallet 24 til 100°C med steg på 10°C opp til koketemperatur, og deretter med 30 sekunders mellomrom, se Figur 52 (a) der pilen markert på bildet indikerer tilsetning av natriumsitratløsningen.

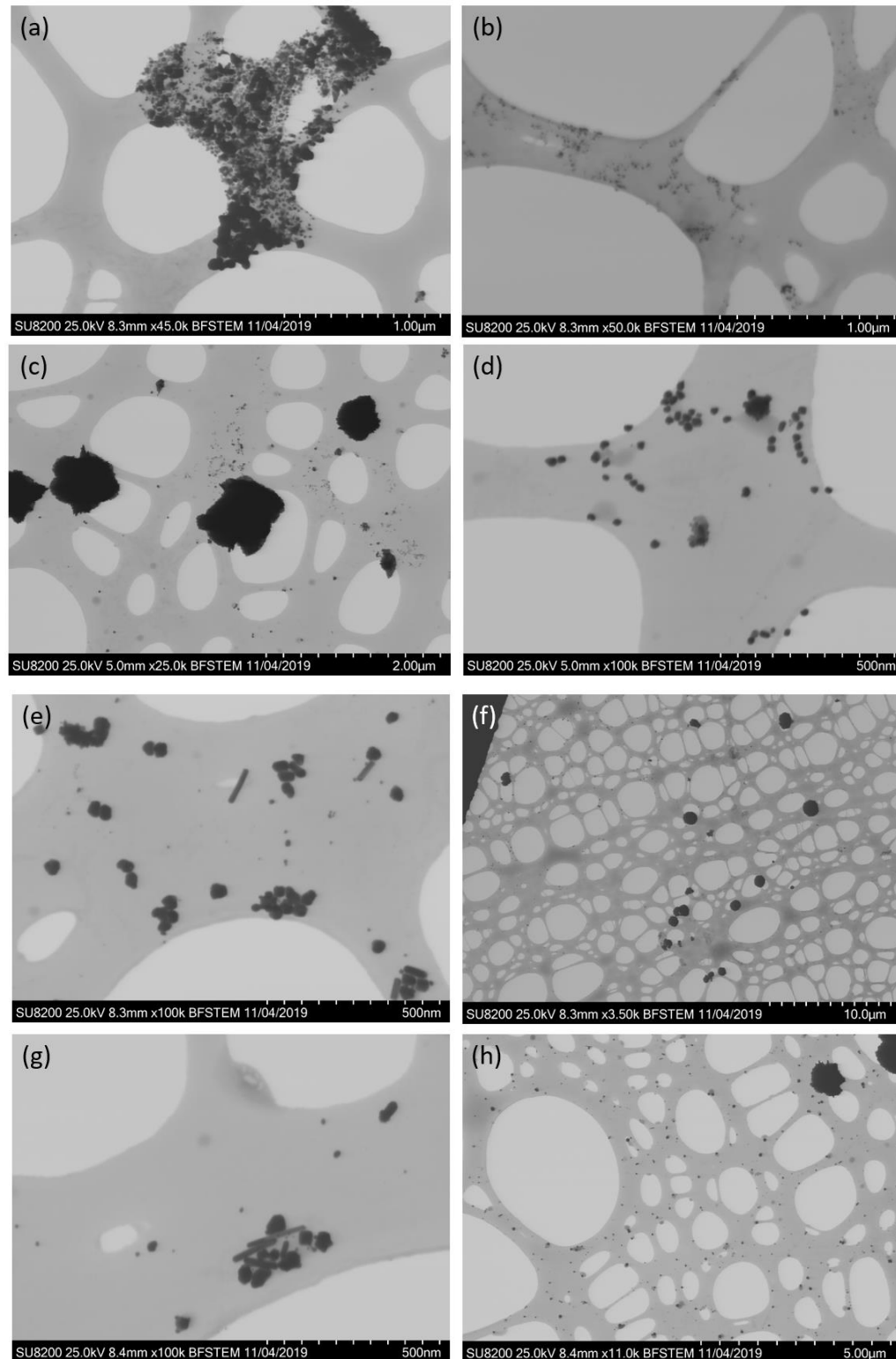


Figur 52: Fargeforandring i de 16 prøvene som ble tatt ut underveis i syntesen (a), der et nærbilde av prøve 5 til 11 er vist (b). Prøvene ble tatt ut med en økende temperatur opp til prøve 6, der natriumsitrat ble tilsatt. Videre ble prøvene tatt ut med 30 sekunders mellomrom, der fargeforandringen indikerer at metallforløperen AgNO_3 reduseres og dannelse av Ag nanopartikler initieres.

Fargen til AgNO_3 suspensjonen endret seg først etter omtrent 60 sekunder etter tilsetning av natriumsitrat, til en svak oransj/gul farge (prøve 8). Etterhvert ble fargen mørkere og mørkere (prøvene 9 og 10), før den til slutt fikk en dypere brun/oransj farge (prøve 11). Det vil si at fargeforandringen skjedde omtrent 30 sekunder senere i AgNO_3 -systemet, sammenlignet med $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ -systemet. Det kan bety at gullforløperen vil reduseres noe raskere enn sølvforløperen i en potensiell Ag-Au bimetallisk syntese.

Prøvene 6 til 11 ble analysert med SEM for å anslå hvor i syntesen nukleringen og veksten startet. Da SEM analysene viste at prøvene var heterogene med hensyn til partikkelstørrelse og morfologi, er det i Figur 53 rapportert to BF-STEM bilder (av prøvene 6 til 9) av hver prøve for å vise et mest mulig representativt utvalg. Histogrammer av partikkelstørrelsesfordelingen kunne ikke utføres på grunn av partikkelagglomerering. Figur 53 (a) og (b) viser BF-STEM bilder av prøve 6 hvor reduksjonsmiddelet ennå ikke er tilsatt. I likhet med $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ systemet, ble det observert større agglomerater men også mindre bestanddeler (Figur 53 (b)). Mest sannsynlig er det også i dette tilfellet ureagert metallforløper som observeres. Etter at reduksjonsmiddelet er tilsatt (Figur 53 (c) og (d)) i prøve 7, var

det fortsatt større agglomerater til stede, men også tegn til individuelle partikler. Det kan bety at det ikke har foregått en fullstendig reduksjon av metallforløperen. I prøve 8 ble den første visuelle fargeforandringen observert, som indikerer at det har blitt dannet metalliske nanopartikler. Figur 53 (e) og (f) viser BF-STEM bilder av nanopartikler med ulike former (sfærer og staver) samt ureagert metallforløper. Det samme observeres i prøve 9 (Figur 53 (g) og (h)).



Figur 53: BF-STEM bilder av Ag nanopartikler som ble dannet ved reduksjon av AgNO_3 i et vandig miljø, med natriumsitrat som surfaktant og reduksjonsmiddel. BF-STEM bildene inneholder prøvene 6 til 9 (avbildet i Figur 52); der (a) og (b) tilhører prøve 6, (c) og (d) tilhører prøve 7, (e) og (f) tilhører prøve 8 og (g) og (h) tilhører prøve 9.

Siden reduksjonsmiddelet, natriumsitrat, ikke tilsettes synteskolben før ved 100°C, vil mest sannsynlig ikke reduksjonen skje før tilsetningen av denne, som bekreftes av de presenterte BF-STEM bildene. Hensikten med forsøkene var derfor å observere fargeforandring visuelt etter tilsetning av natriumsitrat. I dette tilfellet var det derfor *tiden* det tok fra reduksjonsmiddelet ble tilsatt til en fargeforandring ble observert, som ga informasjon om reduksjonskinetikken til metallforløperne, tilsvarende som for Au. Siden temperaturen var tilnærmet lik 100°C i dette tidsrommet, var det dermed ikke en temperaturøkning som ga utslag for kinetikken til metallforløperne. En fargeforandring etter at reduksjonsmidlet ble tilsatt, indikerte at metallforløperen ble redusert og at det ble initiert en nuklering- og vekstprosess av nanopartikler.

Resultatene fra kinetikkexperimentene av $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 for dannelse av henholdsvis metalliske Au- og Ag nanopartikler, viser at metallforløperen til gull ble redusert raskere (etter tilsats av natriumsitrat) enn metallforløperen til sølv med omtrent 30 sekunder. Konsekvensen av dette er at Au nanopartikkeldannelse har en raskere nuklering og påfølgende vekst. Det skjedde også en mer homogen nuklering i gullsystemet, som resulterte i mer homogene og veldefinerte nanopartikler. I sølvsystemet ble det derimot dannet nanopartikler med forskjellige former og størrelser, hvor også nukleringen skjedde på et senere tidspunkt i syntesen, sett ut fra fargeforandringene i de to systemene.

4.1.2 $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler fremstilt via reduksjon i vandig miljø

I dette delkapittelet presenteres resultatene fra syntese og karakterisering av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ($x = 0, 5, 10$ og 50). Serien med $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ble syntetisert via en simultan termisk reduksjon av metallforløperne $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 i et vandig miljø, med type II vann som løsningsmiddel og natriumsitrat som reduksjonsmiddel/surfaktant. De eksperimentelle detaljene er beskrevet i delkapittel 3.2. En oversikt over utførte synteser er presentert i Tabell 9, sammen med informasjon om synteseparametere, anvendte karakteriseringsteknikker samt observerte partikkelstørrelser. Resultatene for $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon presenteres først, deretter lav. Det ble brukt en høy metallionkonsentrasjon med den hensikt å opparbeide mer prøvemengde og redusere partikkelstørrelse. Partikkelstørrelsen og -morfologien til nanopartiklene ble analysert med SEM, og histogrammer for partikkelstørrelsesfordelinger ble utarbeidet for $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler med en lav metallionkonsentrasjon. Pulverrøntgendiffraksjon (Figur 59) og HAADF-STEM-EDS (Figur 56, Figur 60, Figur 61 og Figur 62) ble utført på utvalgte Ag-Au nanopartikkelprøver. Til slutt ble det utført noen endringer i synteseparametere for fremstilling av Ag nanopartikler (Figur 64), med det formål å produsere Ag nanopartikler med en mer homogen karakter med hensyn til morfologi og partikkelstørrelse.

Tabell 9: Oversikt over utførte synteser av Ag_{100-x}Au_x nanopartikler med tilhørende karakteriseringsteknikker. Tabellen gir informasjon om syntese nummer, nominell Ag-Au sammensetning, total metallionkonsentrasjon, injeksjonstid av natriumsitratløsningen og reaksjonstid som er brukt i syntesen, hvilke karakteriseringsteknikker som er anvendt og partikkelstørrelser som er analysert med SEM.

Syntese nummer	Nominell sammensetning	Total metall-konsentrasjon [mM]	Injeksjonstid [sek]	Reaksjonstid [min]	Karakteriseringsteknikk				Partikkelstørrelse [nm]	Grunnstofffordeling (HAADF-STEM-EDS)	Faseidentifikasjon (XRD)
					SEM	TEM	XRD	Ionkons. måling			
1	Ag ₅₀ Au ₅₀	2,50	3-4	30	✓ ³	✓			–	–	–
2	Ag ₅₀ Au ₅₀	0,25	3-4	30	✓		✓		32 ± 4	–	ccp
3	Ag ₅₀ Au ₅₀	0,25	3-4	30	✓	✓			29 ± 6 ²	Kjerne(Au)-skall(Ag)	–
4	Ag ₉₀ Au ₁₀	2,50	3-4	30	✓ ³				–	–	–
5	Ag ₉₀ Au ₁₀	0,25	3-4	30	✓	✓		✓	43 ± 7	Kjerne(Au)-skall(Ag)	–
6	Ag ₉₀ Au ₁₀	0,25	3-4	30	✓			✓	–	–	–
7	Ag ₉₅ Au ₅	2,50	3-4	30	✓ ³				–	–	–
8	Ag ₉₅ Au ₅	0,25	3-4	30	✓	✓		✓	57 ± 14	Kjerne(Au)-skall(Ag)	–
9	Ag	2,50	3-4	30	✓ ³				–	–	–
10	Ag	0,25	3-4	30	✓			✓	49 ± 16 ²	–	–
11	Ag	0,25	3-4	30	✓			✓	–	–	–
12 ¹	Ag	2,50	30	30	✓ ³				–	–	–
13 ¹	Ag	2,50	3-4	15	✓ ³				–	–	–

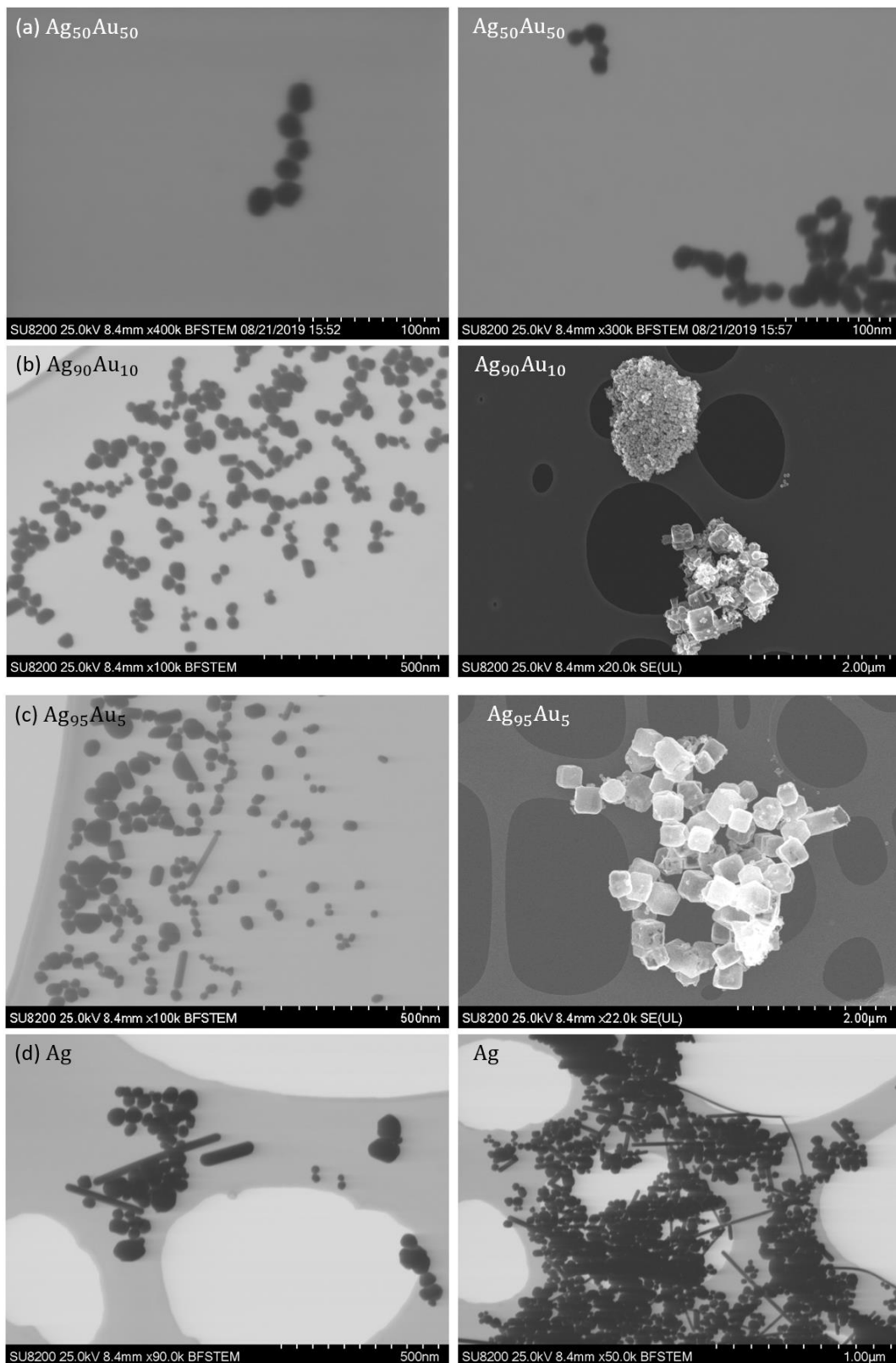
¹Eksperimenter der det er gjort endringer i syntese parametere (injeksjonstid og reaksjonstid)

²Partikkelstørrelsen til de lengste stavformede partiklene/kubene ble ikke inkludert i målingen

³Prøvene var heterogene og midlere partikkelstørrelse kunne derfor ikke bestemmes

4.1.2.1 Partikkelstørrelse, morfologi og grunnstoffordeling til $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon

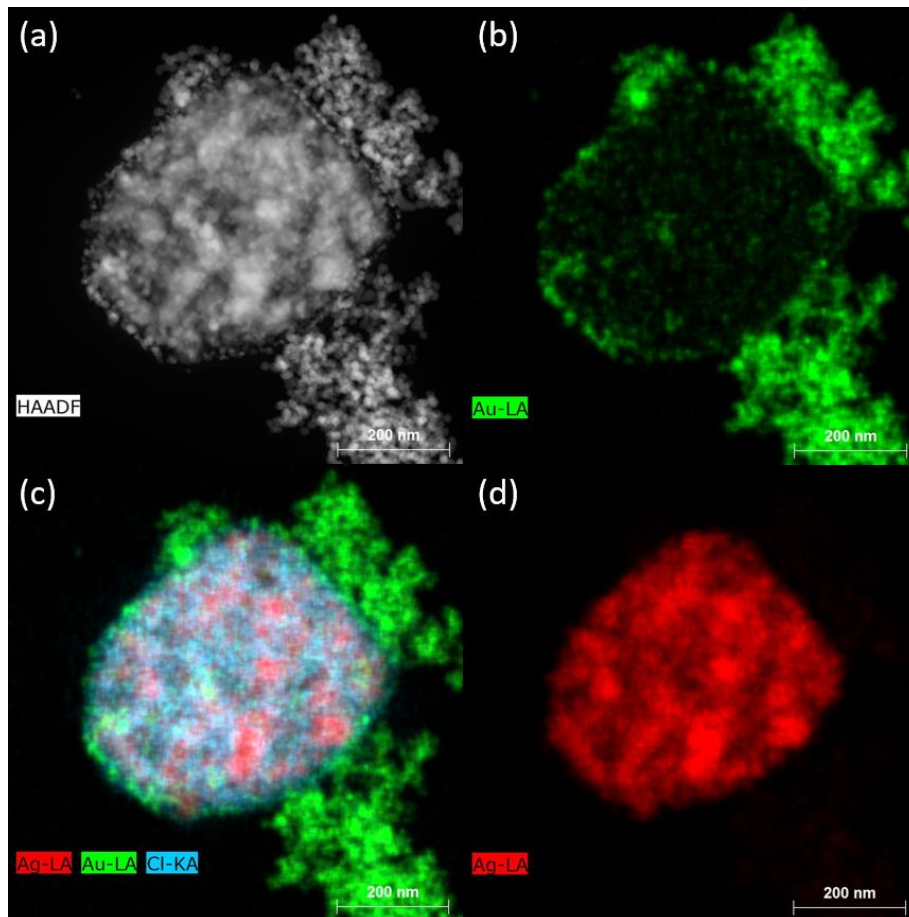
BF-STEM- og SE-bilder av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ($x = 0, 5, 10$ og 50) syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon er presentert i Figur 54. Det ble ikke utført partikkelstørrelsesmålinger av disse prøvene grunnet dannelse av større agglomerater eller stavformede partikler, som ikke ville gitt en representativ fremstilling.



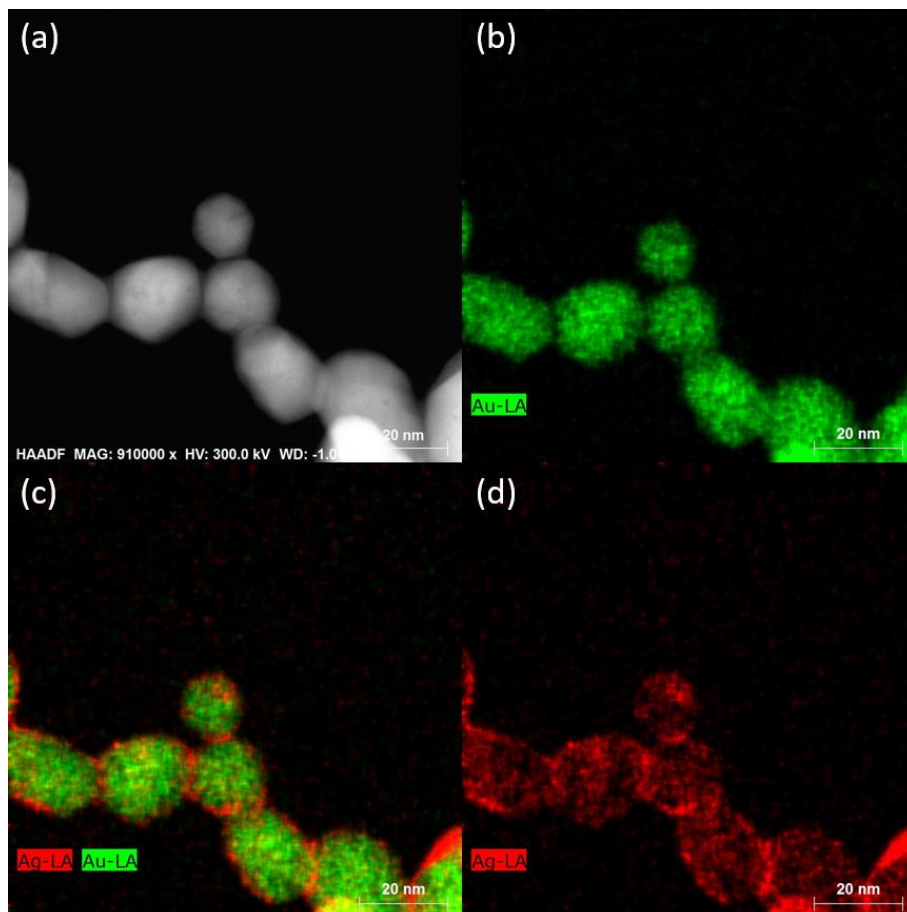
Figur 54: BF-STEM- og SE-bilder av nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ (a), $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ (b), $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ (c) og Ag (d) (henholdsvis syntese-nummer 1, 4, 6 og 8 i Tabell 9), som er syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon.

Fra BF-STEM- og SE-bildene observeres det dannelse av store mengder agglomerater i form av kuber i de bimetalliske nanopartiklene, men også individuelle partikler (Figur 54 (a), (b) og (c)). Ettersom det ble mindre gull i prøvene ($\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ og Ag), observeres det en økende grad av stavformede partikler (Figur 55 (c) og (d)). For monometalliske Ag nanopartikler, var det en betydelig større mengde av stavformede partikler, i tillegg til sfærer. Det var også stor variasjon i partikkelstørrelser og tegn til partikkelagglomerering (Figur 54 (d)). Ved å sammenligne formen til de bimetalliske Ag-Au nanopartiklene med de monometalliske Ag nanopartiklene, fremkommer det at formen til partiklene blir mer veldefinerte med ensartet morfologi.

I tillegg ble det utført HAADF-STEM-EDS-analyser for å evaluere grunnstoffordelingen i nanopartiklene syntetisert med høy metallionkonsentrasjon, og agglomeratene med de kubiske partiklene. Figur 55 og Figur 56 viser grunnstoffordelingen i $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler (syntesenummer 1 i Tabell 9), hvor det imidlertid ikke ble observert agglomerater fra SEM-avbildning (Figur 54 (a)). Fra TEM-EDS-analysen var det derimot tydelig tegn til dannelse av agglomerater, hvor det også ble observert tilstedeværelse av Cl (Figur 55). Merk at signalet fra Cl kommer fra samme sted som det foreligger Ag, som kan indikere dannelse av AgCl. Det tilhørende EDS-spekteret bekrefter tilstedeværelse av både Ag og Cl, og er vedlagt i Vedlegg (kapittel 9). Fra Figur 56 er individuelle nanopartikler fra prøven avbildet, hvor det fremkommer at gull forekommer i kjernen av partiklene, og at skallet består i hovedsak av sølv. Tykkelsen til sølvskallet er relativt tynt, der en mulig forklaring kan ligge i observasjonen av Cl i den samme prøven. Den reduserte skalltykkelsen kan komme av at sølv har gått med til dannelse av AgCl i stedet for partikkeldannelse. Det ble dermed konkludert at det var nødvendig å redusere metallionkonsentrasjonen, og dermed Cl-konsentrasjonen, i de bimetalliske syntesene, for å unngå felling av salter.



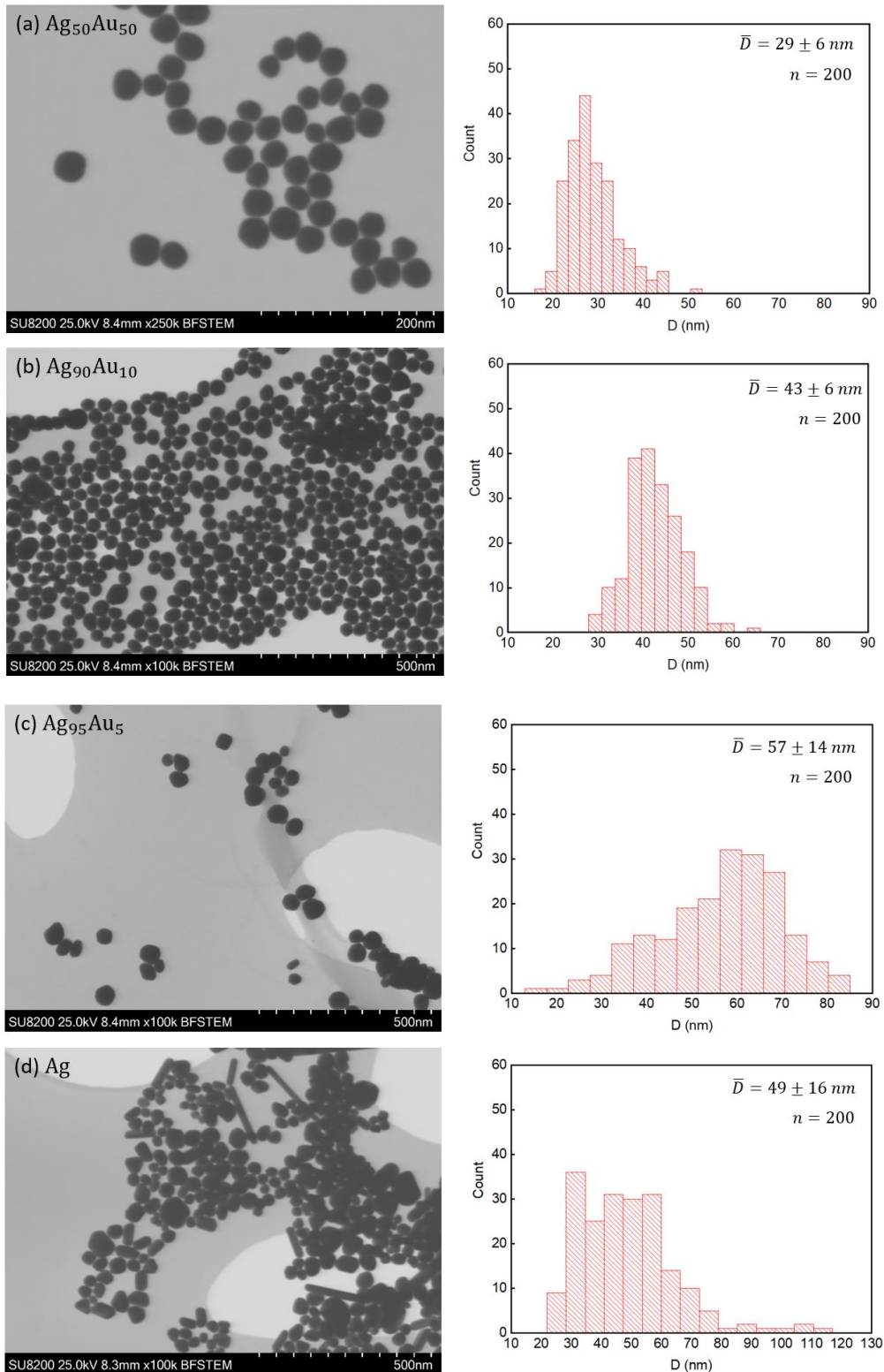
Figur 55: EDS Ag-Au-Cl grunnstoffordelingskart med HAADF-STEM bilde (a), EDS-analyse av Au (b), overlappende EDS bilder av Ag, Au og Cl (c) og EDS-analyse av Ag (d) av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon.



Figur 56: EDS Ag-Au grunnstofffordelingskart med HAADF-STEM bilde (a), EDS-analyse av Au (b), overlappende EDS bilder av Ag og Au (c) og EDS-analyse av Ag (d) av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon.

4.1.2.2 Partikkelstørrelse, morfologi, faseidentifikasjon og grunnstoffdeling til $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler syntetisert med en lav metallionkonsentrasjon

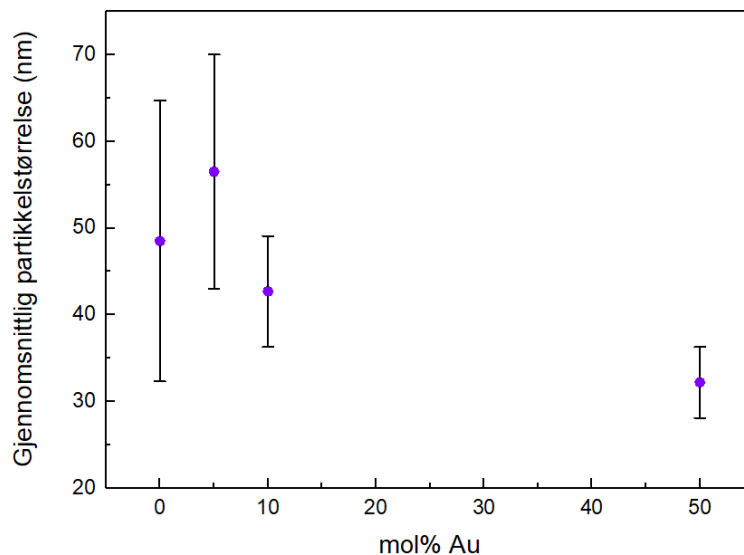
For $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5, 10$ og 50) nanopartikler syntetisert med en lav metallionkonsentrasjon, var det mulig å kartlegge fordelingen i partikkelstørrelser ved avbildning i SEM i BF-STEM modus. Totalt ble det utført målinger av partikkelstørrelsen for fem av prøvene i Tabell 9 (syntesenummer 2, 3, 5, 8 og 10). Histogrammer av partikkelstørrelsesfordelingene ble fremstilt ved å måle diameteren til 200 nanopartikler. Ettersom det var stor variasjon i partikkelstørrelser, ble BF-STEM bilder med en forstørrelse mellom 150 - 250 kx brukt. I Figur 57 er det presentert BF-STEM bilder med tilhørende histogrammer av størrelsesfordelingen av fire av de fem overnevnte prøvene.



Figur 57: BF-STEM bilder med tilhørende histogrammer av størrelsesfordelingen til nanopartikler med sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ (a), $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ (b), $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ (c) og Ag (d) syntetisert med lav metallionkonsentrasjon (syntesenummer 2, 5, 8 og 10 i Tabell 9). Det er laget histogrammer av partikkelstørrelsesfordelingen ved å måle 200 nanopartikler i prøvene. Histogrammene inneholder den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen (\bar{D}) og spredningen i partikkelstørrelsesfordelingen (standardavvik, σ). Merk, for syntese (d) er ikke de lengste stavformede partikler tatt med i histogrammet.

Av Figur 57 fremkommer det at prøvene syntetisert med lav metallionkonsentrasjon ikke inneholder agglomerater og kuber, med unntak av nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ (se Figur 60). Siden forekomsten av kubeformede agglomerater var kun tilfelle i de Au-rike partiklene, ble problemet unngått ved å fremstille bimetalliske nanopartikler med lite gullinnhold, noe som også var ønskelig med hensyn på kostnad. For monometalliske Ag nanopartikler, ble det fremdeles observert stavformede partikler, som dermed ikke avhenger av metallionkonsentrasjon i syntesen (Figur 54 (d)). Merk, histogrammet av partikkelstørrelsesfordelingen til Ag nanopartikler er laget ved å ikke inkludere de lengste stavformede partiklene (Figur 57 (d)).

Ut fra histogrammene av størrelsesfordelingen, observeres det at bimetalliske nanopartikler får en større partikkelstørrelse med økende sølvinnhold, der størrelsen gikk fra 29 ± 6 nm til 57 ± 14 nm for henholdsvis $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ og $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ nanopartikler (Figur 57 (a) og (c)). Samtidig ble partikkelstørrelsesfordelingen bredere med økende sølvinnhold, der formen til histogrammene indikerer en tilnærmet monomodal partikkelstørrelsesfordeling. Trenden i partikkelstørrelser illustreres i Figur 58, der den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen med standardavvik (σ) er plottet som funksjon av gullinnhold (mol% Au). Ved økende sølvinnhold øker partikkelstørrelsen helt til monometalliske Ag nanopartikler, der partikkelstørrelsen går ned. Avviket i trenden kan forklares ut fra reduksjonskinetikken til metallforløperne, som tas opp i diskusjonen i kapittel 5 (delkapittel 5.1).

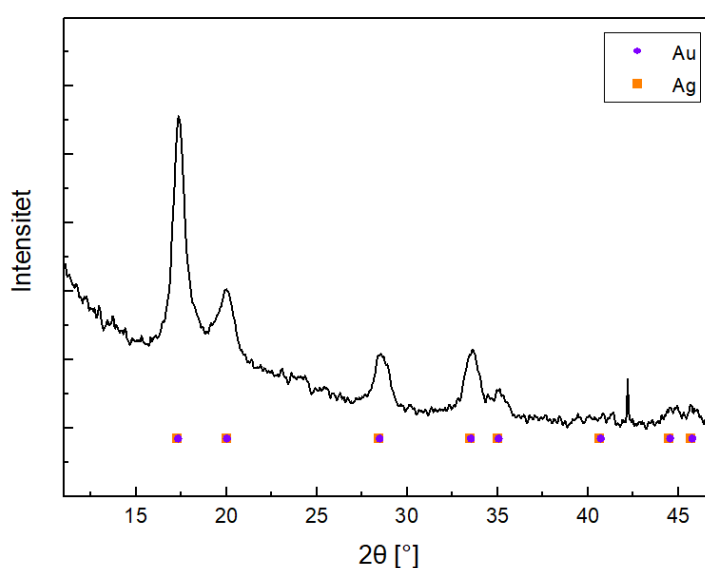


Figur 58: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse (nm) som funksjon av mol% Au i $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5, 10$ og 50) nanopartikler syntetisert med lav metallionkonsentrasjon.

Ved å kombinere HAADF-STEM-EDS- og XRD-analyser av individuelle nanopartikler, er det mulig å gjøre en faseidentifikasjon samt evaluere grunnstoffordelingen gjennom nanopartiklene. Siden både Ag og Au krystalliserer i kubisk tettste kulepakking (ccp) med henholdsvis $a = 4,086$ Å og $a = 4,078$ Å (se

Tabell 1), kan XRD i dette tilfelle kun brukes til å kartlegge tilstedeværelse av én ccp-fase, da enhetscelledimensjonene er svært like samt at vi har betydelig linjeforbredning, grunnet liten partikkelstørrelse.

En utvalgt prøve med nominell sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$, ble analysert med PXRD tidlig i syntesearbeidet for å undersøke om partiklene bestod av en ren ccp-fase. Forventede 2θ -verdier i pulverrøntgendiffraktogrammet for Ag- (oransje) [49] og Au- (lilla) [50] reflekser er presentert i Figur 59. Toppene i diffraktogrammet samsvarer med ccp-fase, der tilstedeværelsen av andre krystallinske faser, som for eksempel Ag_2O , kan utelukkes. Merk, toppen ved ca. 42° tilhører Paratone-N oljen som ble brukt til å feste pulveret til prøveholderen.

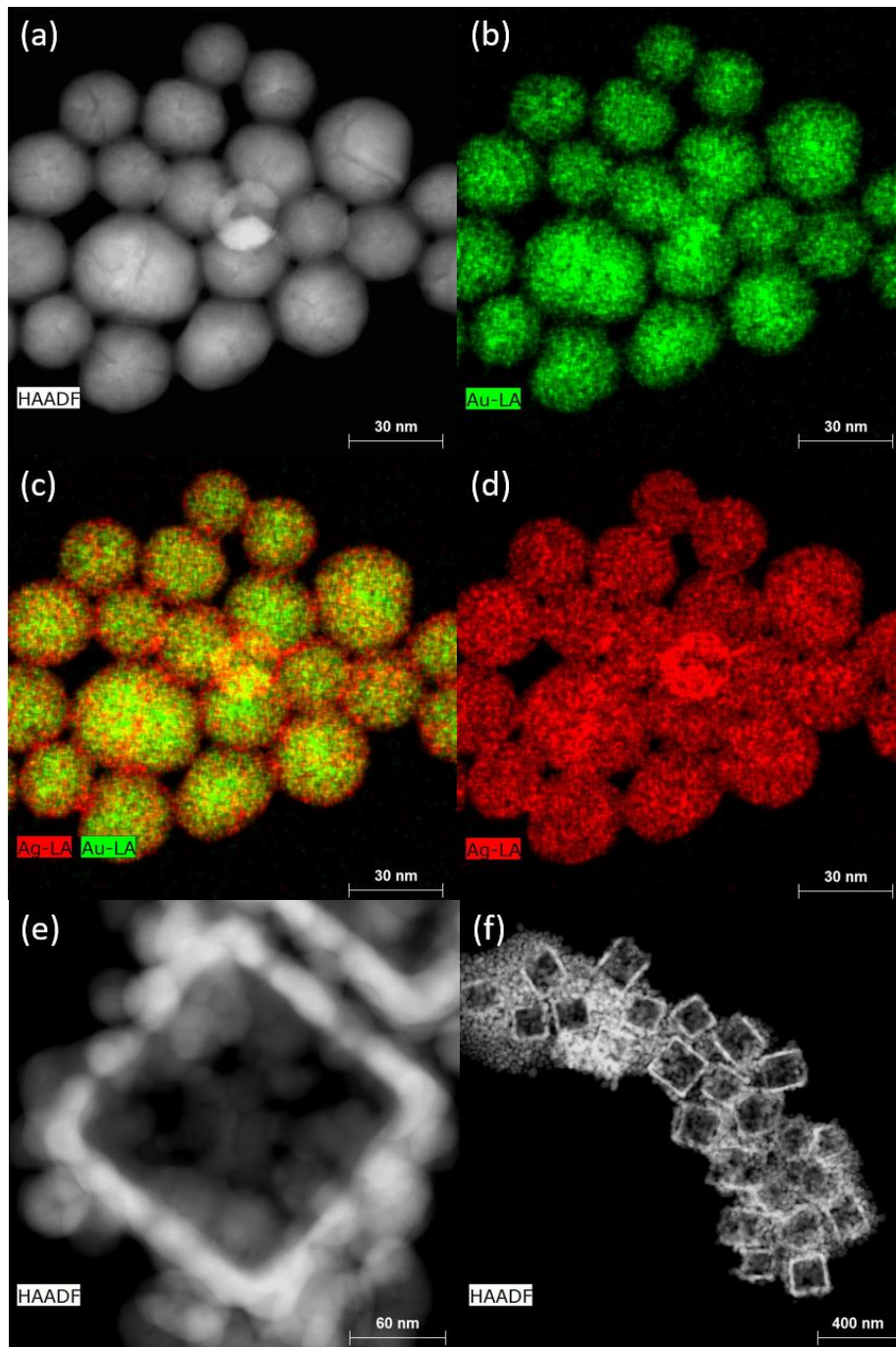


Figur 59: Pulverrøntgendiffraktogram av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler. Toppene i diffraktogrammet samsvarer med ccp-fase. Toppen ved ca. 42° tilhører Paratone-N oljen som ble brukt til å feste pulveret til prøveholderen.

Til å analysere grunnstoffordelingen av gull og sølv i nanopartiklene, ble det utført EDS-analyser i tilknytning til TEM-undersøkelsene for noen utvalgte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 5, 10$ og 50) nanopartikler. Prøvene ble valgt ut på bakgrunn av å dekke hele serien i de bimetalliske Ag-Au nanopartiklene. Noen utvalgte HAADF-STEM-EDS grunnstoffordelingskart av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$, $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$, og $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ nanopartikler er presentert henholdsvis i Figur 60, Figur 61 og Figur 62. Antall analyserte partikler varierte fra en prøve til en annen, avhengig av dataene som var tilgjengelig.

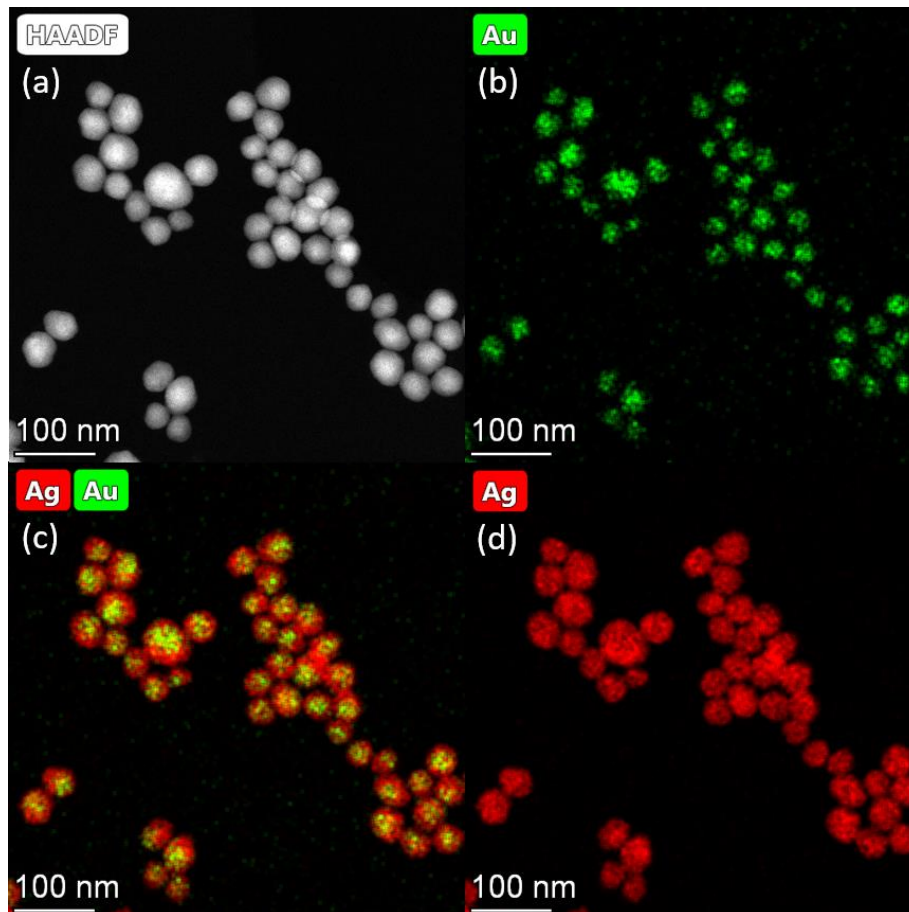
Figur 60 viser grunnstoffordelingen i nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$. Til tross for en lav metallionkonsentrasjon under syntese, ble det observert dannelse av kubeformede agglomerater (Figur 60 (e) og (f)). Likevel ble det bekreftet via det tilhørende EDS-spekteret at de kubeformede agglomeratene ikke bestod av Cl, og er vedlagt i Vedlegg (kapittel 9). Merk, for tilsvarende

syntese med en høy metallionkonsentrasjon (Figur 55, delkapittel 4.1.2.1) ble det observert Cl. Det er uavklart hvorfor det ble dannet kubeformede agglomerater i denne syntesen, i motsetning til de andre bimetalliske Ag-Au nanopartiklene, som ble fremstilt med en lav metallionkonsentrasjon. Grunnstoffordelingen i $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartiklene viste seg å være av typen kjerne-skall, som også ble funnet for $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon (Figur 56, delkapittel 4.1.2.1). Partiklene bestod av en gull-rik kjerne, der signalet fra sølv observeres gjennom hele partikkelen, men som hadde størst signal fra ytterkantene i partiklene.



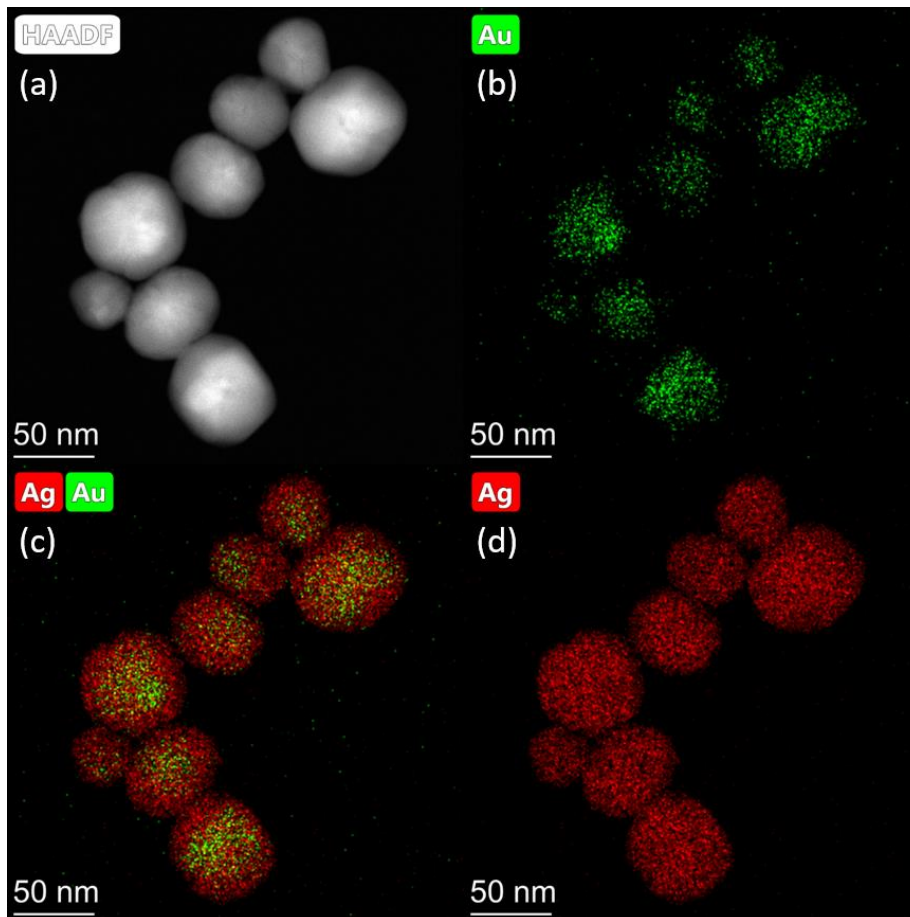
Figur 60: EDS Ag-Au grunnstoffordelingskart med HAADF-STEM bilde (a), EDS-analyse av Au (b), overlappende EDS bilder av Ag og Au (c), EDS-analyse av Ag (d), HAADF-STEM bilde av kubeformede agglomerater (e) og (f), av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler syntetisert med en lav metallionkonsentrasjon.

Figur 61 viser grunnstoffordelingen i nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$. I likhet med $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartiklene, fremkommer det av EDS-bildene en kjerne(Au)-skall(Ag) grunnstoffordeling. Likevel observeres det en ujevn fordeling av gull i kjernen, som medfører en varierende skalltykkelse. Fordelingen av gull- og sølvatomer i nanopartiklene ser tilsynelatende ut til å være av samme type, uavhengig partikkelstørrelse.



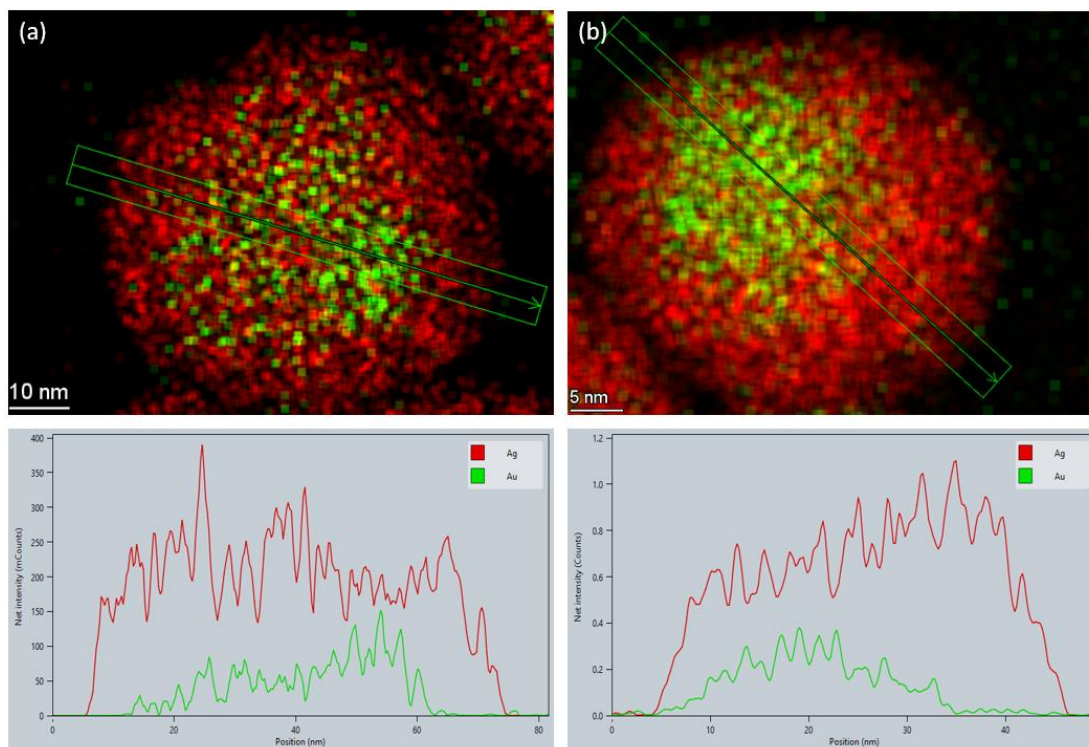
Figur 61: EDS Ag-Au grunnstofffordelingskart med HAADF-STEM bilde (a), EDS-analyse av Au (b), overlappende EDS bilder av Ag og Au (c) og EDS-analyse av Ag (d) av $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikler syntetisert med en lav metallionkonsentrasjon.

Figur 62 viser nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$. I likhet med foregående nanopartikler med nominell sammensetning $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$, observeres det at gull forekommer ujevnt fordelt i kjernen av partiklene, og at sølv finnes i størst grad i ytterkantene av partiklene, men at det også er til stede gjennom hele partikkelen. Ut fra de gitte observasjonene kan det konkluderes med at samtlige nanopartikkelprøver har en form for kjerne(Au)-skall(Ag) grunnstoffordeling.



Figur 62: EDS Ag-Au grunnstoffordelingskart med HAADF-STEM bilde (a), EDS-analyse av Au (b), overlappende EDS bilder av Ag og Au (c) og EDS-analyse av Ag (d) av $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ nanopartikler syntetisert med en lav metallionkonsentrasjon.

Til slutt ble individuelle nanopartikler med nominelle sammensetninger $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ studert med hensyn på grunnstoffsammensetning som funksjon av posisjon i partikkelen, som illustrert i Figur 63. Merk at posisjonen langs x-aksen i plottene illustrerer begynnelsen og slutten på den grønne pilen, og ikke de eksakte størrelsene til nanopartiklene. Figur 63 (a) viser en nanopartikkel med nominell sammensetning $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ med en kjerne(Au)-skall(Ag) type grunnstoffordeling. Ut fra grunnstoffsammensetningsplottet observeres det at gull eksiterer i kjernen av partikkelen, men at det også er et høyt signal fra sølv gjennom hele partikkelen. En tilnærmet lik observasjon finnes i nanopartikkelen med nominell sammensetning $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ (Figur 63 (b)), som også består av en gull-rik kjerne.



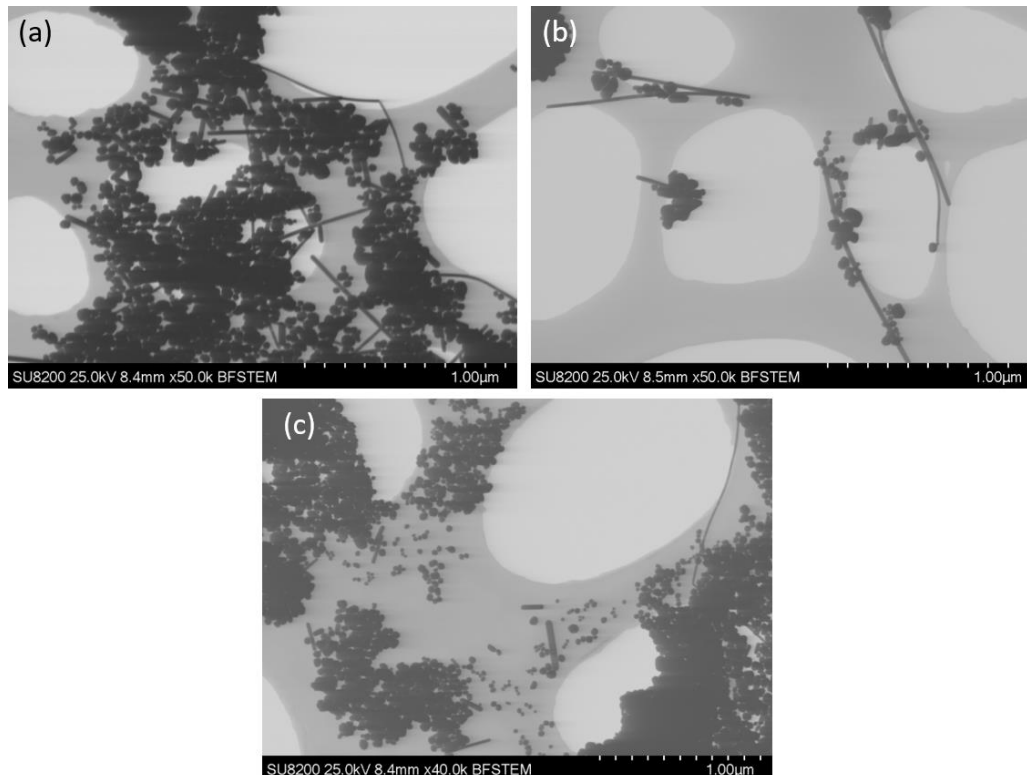
Figur 63: EDS-bilder med tilhørende grunnstoffordelingskurver som er tatt langs diameteren til nanopartiklene (markert med grønn pil) med nominelle sammensetninger $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ (a) og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ (b).

En oppsummering av HAADF-STEM-EDS analysene av de bimetalliske Ag-Au nanopartiklene, viser at de tre nominelle sammensetningene ($\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$, $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ og $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$) gir en segregert grunnstoffordeling i partiklene. Resultatene av grunnstoffordelingen i nanopartiklene er sammenlignbare med funnene i arbeidet til Ristig et al. [54], der syntesebetingelsene er beskrevet i delkapittel 1.3.2.1. I arbeidet deres ble det syntetisert bimetalliske Ag-Au nanopartikler som viste seg å ha en gull-rik kjerne med et sølv-rikt skall, som ble analysert ved bruk av HAADF-STEM-EDS. I likhet med observasjonene som ble gjort i dette arbeidet, var det en gradient i grunnstoffordelingen i stedet for et skarpt skille mellom gull og sølv i partiklene.

Til tross for at Ag-Au nanopartiklene ble syntetisert med en simultan reduksjonsmetode, forekommer det en kjerne(Au)-skall(Ag) grunnstoffordeling i partiklene. Likevel observeres det ikke et skarpt skille mellom den gull-rike kjernen fra det sølv-rike skallet, men snarere en jevn gradient. Resultatet er i samsvar med reduksjonskinetikkesperimentene for metallforløperne $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 , der kinetikken til gullforløperen var raskere enn metallforløperen til sølv med omtrent 30 sekunder (delkapittel 4.1.1). Det observeres derfor ingen stor forskjell i Ag-Au grunnstoffordelingen i partiklene med ulike sammensetninger. Diskusjonen av partikkelstørrelser og grunnstoffordeling i partiklene vil vi komme tilbake til i kapittel 5 (delkapittel 5.1).

4.1.2.3 Optimalisering av syntesebetingelser for Ag nanopartikler

I de foregående delkapitlene (4.1.2.1 og 4.1.2.2) ble resultatene for Ag nanopartikler syntetisert med høy- og lav metallionkonsentrasjon presentert. Det ble observert heterogene partikler med ulik morfologi som bestod av sfære- og stavformede partikler. En reduksjon i metallionkonsentrasjonen førte derimot ikke til at stavene forsvant, slik som var tilfellet for agglomeratene i de bimetalliske syntesene. Det ble derfor gjort et forsøk på å redusere mengden stavformede nanopartikler ved å endre injeksjonstiden av reduksjonsmiddelet og reaksjonstiden, for å oppnå mer homogene partikler. Det ble utført tre forskjellige synteser der det ble syntetisert Ag nanopartikler med en høy metallionkonsentrasjon (syntese nummer 9, 12 og 13 i Tabell 9). De eksperimentelle detaljene i forsøkene er beskrevet i delkapittel 3.2.1. Figur 64 (a) viser resultatet fra standard synteserute. Her observeres det en stor grad av variasjon i både partikkelform og -størrelse. I Figur 64 (b) er det gjort et forsøk på å redusere stavdannelsen ved å forlenge injeksjonstiden av natriumsitratløsningen til 30 sekunder. Merk, i en standard synteserute er denne 3-4 sekunder, men også her observeres det i stor grad dannelse av stavformede nanopartikler samt variasjon i partikkelstørrelse. I et siste forsøk ble det gjort en endring i reaksjonstid, som ble redusert fra 30- til 15 minutter. Figur 64 (c) viser resultatet fra syntesen, der det observeres noe mindre dannelse av stavformede nanopartikler. Ut fra observasjonene kan det tenkes at de stavformede nanopartiklene dannes i en sekundærprosess i syntesen. Dermed var det kun en kortere reaksjonstid som hadde en positiv effekt på formen til Ag nanopartiklene.



Figur 64: BF-STEM bilder av Ag nanopartikler, der prøve (a) er syntetisert via standard synteserute, prøve (b) er syntetisert med en lengre injeksjonstid av natriumsitratløsningen og prøve (c) er syntetisert med en kortere reaksjonstid (henholdsvis syntese nummer 8, 10 og 11 i Tabell 9).

4.2 Fremstilling av Ag-Au-metall-på-bærer materialer

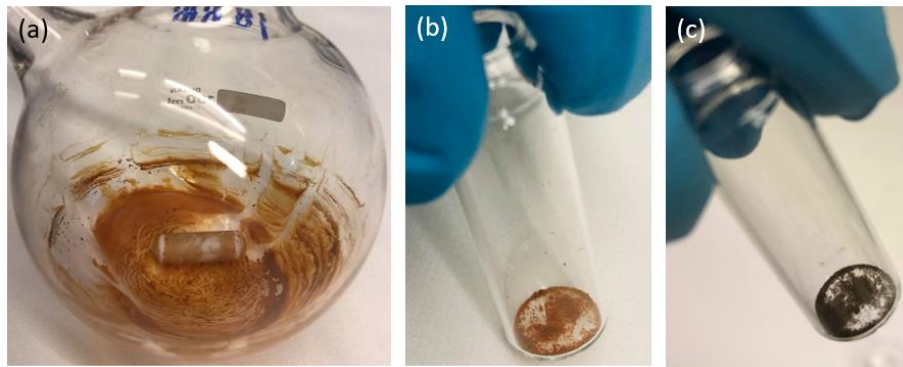
I dette delkapittelet presenteres resultatene som omhandler deponering av kommersielle Ag nanopartikler på alumina og hydroksylapatitt. Deponeringene ble utprøvd med det formål å finne et egnet bæremateriale for de sølvbaserte nanopartiklene.

4.2.1 Deponering av Ag nanopartikler på alumina – Ag / γ -Al₂O₃

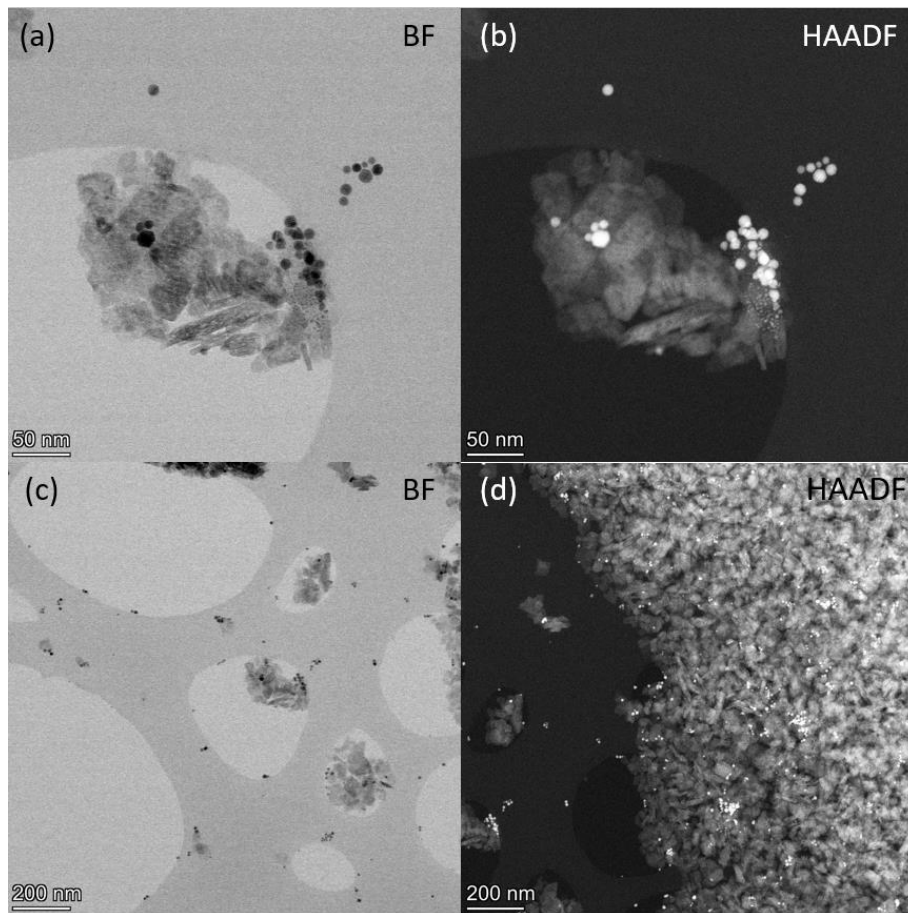
Basert på tidligere arbeid innad i forskningsgruppen [104, 105], hvor det har blitt deponert blant annet Pt_{1-x}Pd_x, Pt_{1-x}Rh_x og Pt nanopartikler på γ -Al₂O₃ med vellykkede resultater, ble det bestemt å utforske γ -Al₂O₃ som bæremateriale.

Det ble deponert 1 vekt % kommersielle 10 nm Ag nanopartikler på γ -alumina, der alumina fasen på forhånd var tillaget ved kalsinering av bohemitt ved 600°C, som er beskrevet i delkapittel 3.3.1. Etter endt deponering og inndamping av løsningsmiddel, ble Ag / γ -Al₂O₃ pulveret redispersert i type II vann og preparert for TEM-analyser. Figur 65 (a) og (b) viser hvordan Ag / γ -Al₂O₃ pulveret så ut etter endt inndamping under inerte betingelser. Pulveret hadde opprettholdt den karakteristiske oransje/gul fargen som den kolloidale Ag nanopartikkelsuspensjonen hadde før deponering. Videre ble Ag / γ -Al₂O₃ pulveret varmebehandlet på 180°C i luft, som resulterte i at pulveret endret farge til sort (se Figur 65 (c)) som er fargen til Ag₂O. Dette indikerer at partiklene ikke har undergått noen oksidasjon til sølvoksid under inndampingen.

Figur 66 viser representative BF- og HAADF-STEM bilder av metall-på-bærer systemet. TEM-analysen viser tydelig at Ag partiklene er lokalisert både på aluminapulveret og på karbonfilmen, hvilket betyr at partiklene ikke hefter på aluminapulveret, og at de redisperseres i løsningsmiddelet igjen under prøveprepareringen. Basert på de presenterte resultatene, ble det derfor satt i gang en parallell undersøkelse for å finne et alternativt bæremateriale. Ut fra litteratursøk ble hydroksylapatitt identifisert som en lovende kandidat [107].



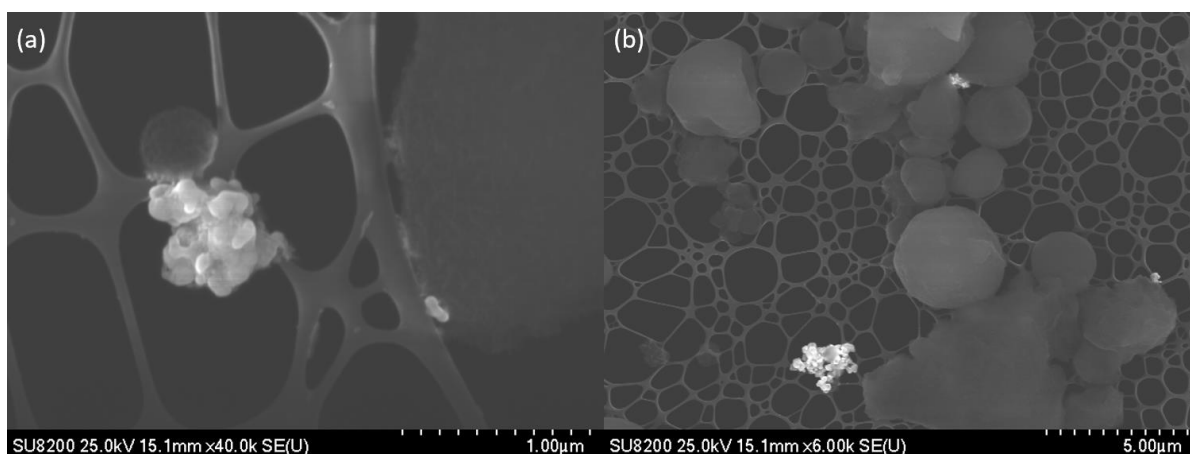
Figur 65: Ag / γ -Al₂O₃ pulver etter endt inndampning under inerte betingelser (a) og (b), og etter varmebehandling i luft der fargeforandringen til sort indikerer at prøven er oksidert til sølvoksid (c).



Figur 66: BF-STEM bilder (a) og (c) og HAADF-STEM bilder (b) og (d) av kommersielle 10 nm Ag nanopartikler deponert på γ -alumina.

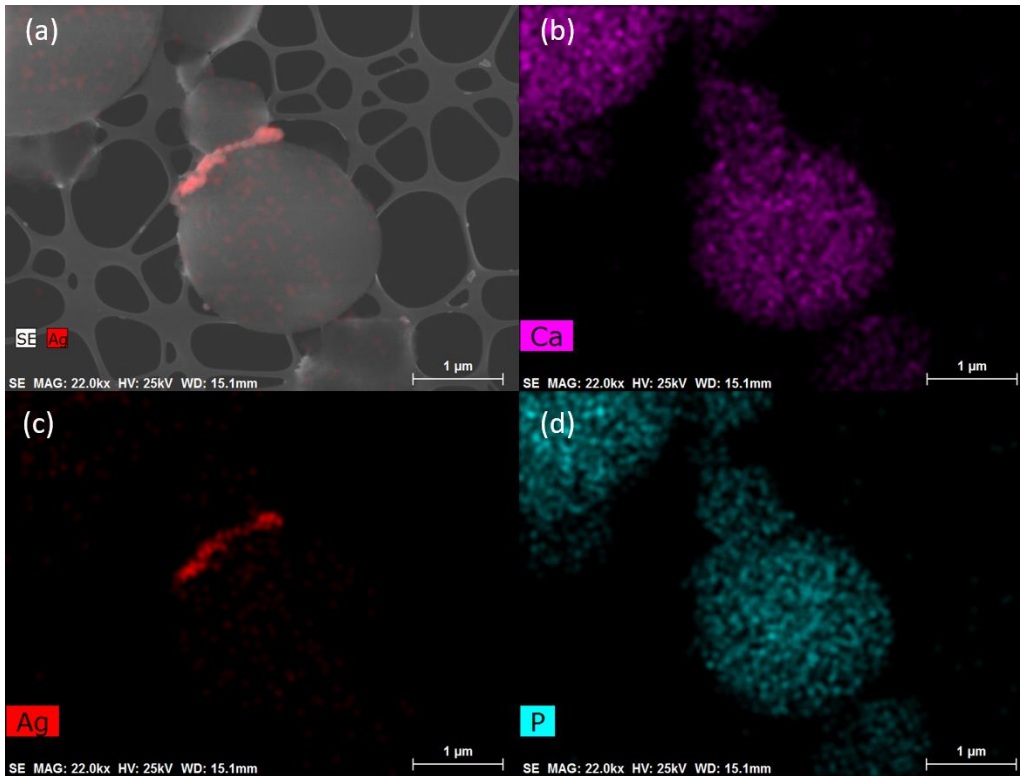
4.2.2 Deponering av Ag nanopartikler på hydroksylapatitt – Ag / Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂

Det ble deponert 0,5 vekt % kommersielle 60 nm Ag nanopartikler på hydroksylapatitt. De eksperimentelle detaljene er beskrevet i delkapittel 3.3.2. I motsetning til aluminapulveret, hadde hydroksylapatittpulveret en lysegrå farge etter endt inndamping under inerte betingelser. Figur 67 viser SEM-bilder av Ag nanopartikler deponert på hydroksylapatittpulver. Det kommer tydelig frem at nanopartiklene har dannet agglomerater i µm-området, og er ujevnt fordelt over hydroksylapatittpulveret. Likevel observeres det en god heft mellom metallet og bærematerialet, som ikke var tilfellet for aluminapulveret.

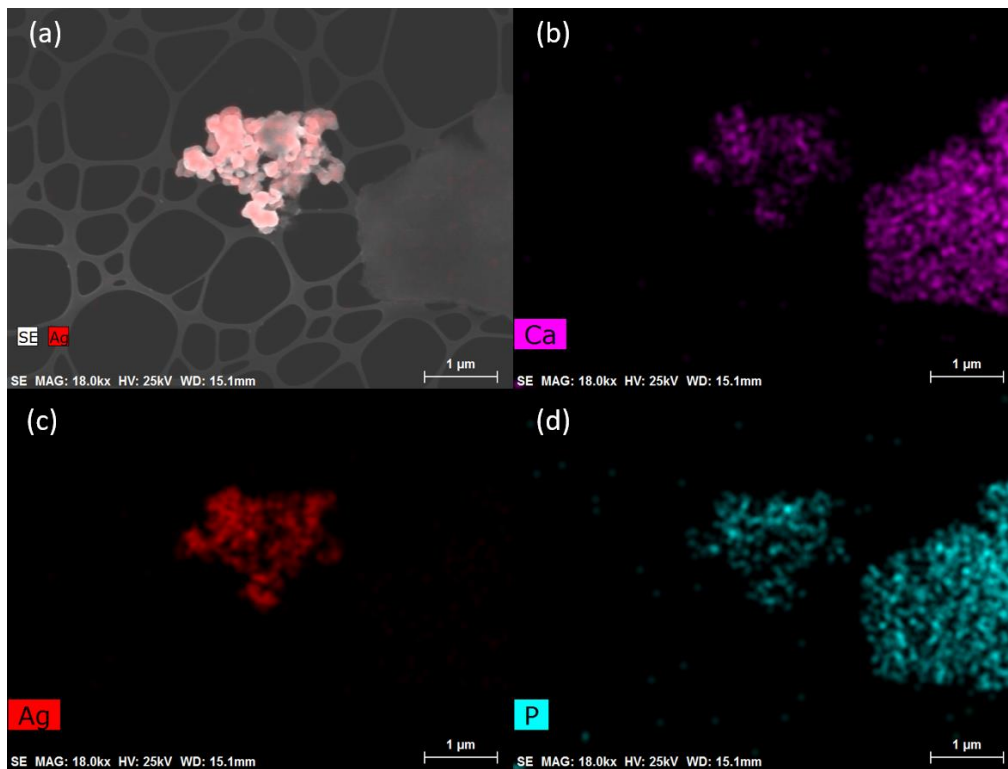


Figur 67: SEM-bilder av kommersielle 60 nm Ag nanopartikler deponert på hydroksylapatitt.

Den gode heften mellom bærematerialet og nanopartiklene bekreftes ytterligere ved at det ikke observeres enkeltstående Ag nanopartikler på karbonfilmen (Figur 68 og Figur 69). Fra EDS-grunnstoffordelingskartet (Figur 68 og Figur 69) kommer det frem at nanopartiklene er festet til pulveret og at det ikke ligger som separate sølvagglomerater, ettersom det er signal fra både kalsium og fosfor der det finnes sølv. I Figur 68 er nanopartiklene heftet på overflaten mellom to større hydroksylapatittkorn, og i Figur 69 er nanopartiklene agglomerert på overflaten til en mindre del av hydroksylapatittpulveret.



Figur 68: EDS-grunnstoffordelingskart av Ag nanopartikler deponert på hydroksylapatitt, med SEM-bilde og EDS-analyse av sølv (a), EDS-analyse av kalsium (b), EDS-analyse av sølv (c) og EDS-analyse av fosfor (d).



Figur 69: EDS-grunnstoffordelingskart av Ag nanopartikler deponert på hydroksylapatitt, med SEM-bilde og EDS-analyse av sølv (a), EDS-analyse av kalsium (b), EDS-analyse av sølv (c) og EDS-analyse av fosfor (d).

Kort oppsummert viser resultatene fra deponeringen av kommersielle Ag nanopartikler på bærematerialene alumina og hydroksylapatitt, at partiklene ikke ble deponert selektivt på alumina og på hydroksylapatitt skjedde det en agglomerering av partikler. Metoden må derfor videreutvikles ved for eksempel overflatemodifisering av aluminapulveret og utvikle en bedre metode for å dispergere Ag nanopartiklene på hydroksylapatitt for å kunne gjøre vellykkede deponeringer av egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler på bærematerialene. Likevel er det viktig å merke seg at de egensyntetiserte nanopartiklene (beskrevet i delkapittel 4.1.2) kan interagere annerledes med bærematerialet enn kommersielle Ag nanopartikler, og eventuelt føre til et annet deponeringsresultat.

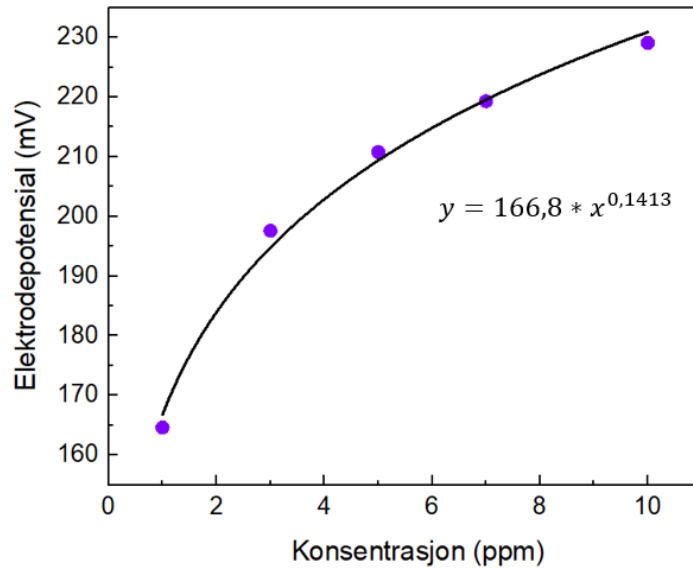
Basert på at det overordnede målet i dette arbeidet var å gjøre en første iterasjon på å fremskaffe materialer for studie av Ag^+ -oppløsning av sølvbaserte nanopartikler, ble det valgt å jobbe videre med sølvoppløsningsstudiene av frittstående nanopartikler i *suspensjoner*.

4.3 Ioneselektiv (Ag^+) elektrodemålinger

Fra kapittel 4.2 ble det konkludert med at kommersielle Ag nanopartikler ikke ble deponert på en tilfredsstillende måte på bærematerialene, som førte til at vi har valgt å studere oppløsningen av sølvioner i suspensjoner. I det påfølgende delkapittelet blir de eksperimentelle resultatene som omhandler Ag^+ -konsentrasjonsmålinger med en ioneselektiv elektrode for noen utvalgte prøver presentert. Det ble utført Ag^+ -konsentrasjonsmålinger for å gi informasjon om frigjøringen av sølvioner i de forskjellige mono- og bimetalliske nanopartiklene. Til å begynne med, ble det utviklet en metode for kalibrering av elektroden, som er beskrevet i delkapittel 3.4.3.1. Videre ble det utviklet en metode for Ag^+ -konsentrasjonsmålinger i suspensjoner, ved å studere faktorer som med og uten tilgang på oksygen og ved surgjøring av suspensjonene. Til slutt ble målinger av sølvoppløsningshastigheten av egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5$ og 10) nanopartikler dispergert i vann utført.

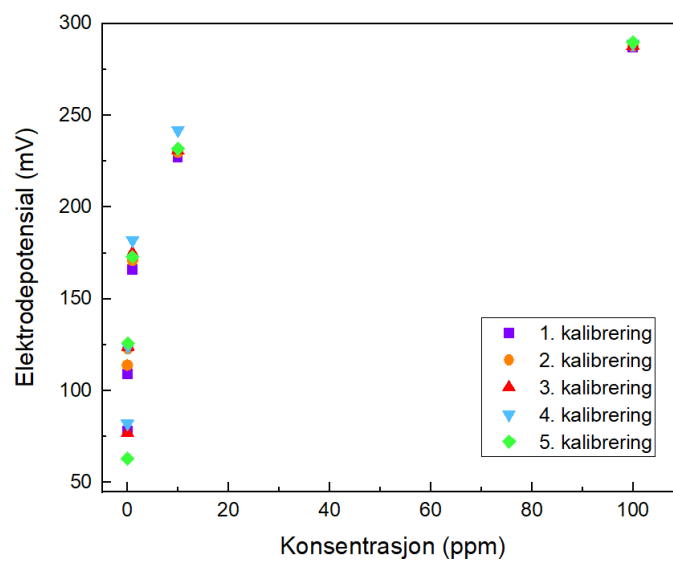
4.3.1 Metodeutvikling for kalibrering av elektrode

Tidlig i prosjektet ble en Ag^+ -selektiv elektrode kjøpt inn og installert i nanolaboratoriet (detaljer beskrevet i delkapittel 3.4.3). For å kunne kvantifisere Ag^+ -konsentrasjonen i ulike løsninger, var det nødvendig å utvikle en kalibreringsmetode (se detaljer delkapittel 3.4.3.1). Avhengig av forventet sølvkonsentrasjon til prøvene som skulle måles, ble elektroden kalibrert i det ønskede konsentrasjonsområdet. I Figur 70 er det presentert et eksempel på en standard kalibreringskurve med fem kalibreringsstandarder med Ag^+ -konsentrasjoner i området 1-10 ppm, og med tilsatt ISA (Ionic Strength Adjuster). Kalibreringspunktene er tilpasset med en ikke-lineær kurve, som ofte er nødvendig ved lave konsentrasjoner.



Figur 70: Kalibreringskurve for fem kalibreringsstandarder med Ag^+ -konsentrasjoner i intervallet 1-10 ppm. Punktene er tilpasset med en ikke-lineær kurve, med tilhørende ligning som vist i plottet.

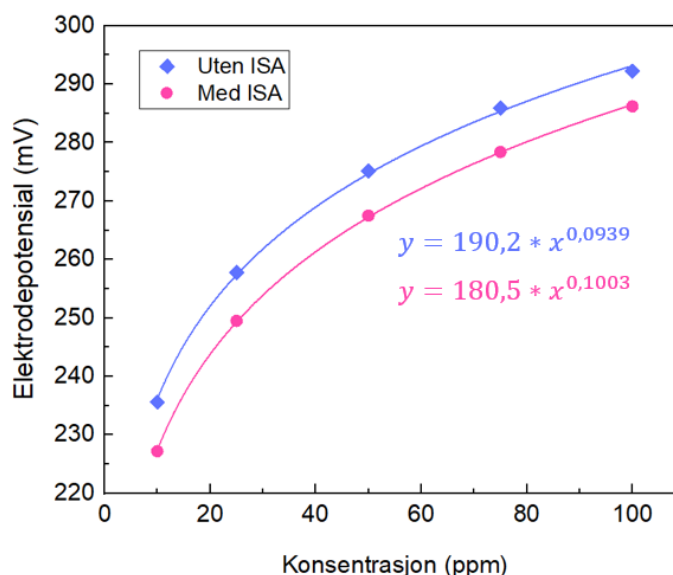
Som en del av metodeutviklingen, ble det utført fem like kalibreringer over en tidsperiode på 30 dager, i konsentrasjonsområdet (0,01 til 100 ppm). Hensikten med eksperimentet var å undersøke om verdiene til elektrodepotensialet endret seg fra gang til gang eller om det holdt seg stabilt. Eksperimentet ville gi en indikasjon på hvor stabil elektroden var over tid, dersom de ytre faktorene som temperatur og omrøring ble holdt tilnærmet konstant. Datapunktene for de fem måleseriene er vist i Figur 71, og i Tabell 13 i Vedlegg (kapittel 9) er de numeriske mV-verdiene rapportert.



Figur 71: Fem ulike kalibreringer utført i konsentrasjonsintervallet 0,01 til 100 ppm over en tidsperiode på 30 dager.

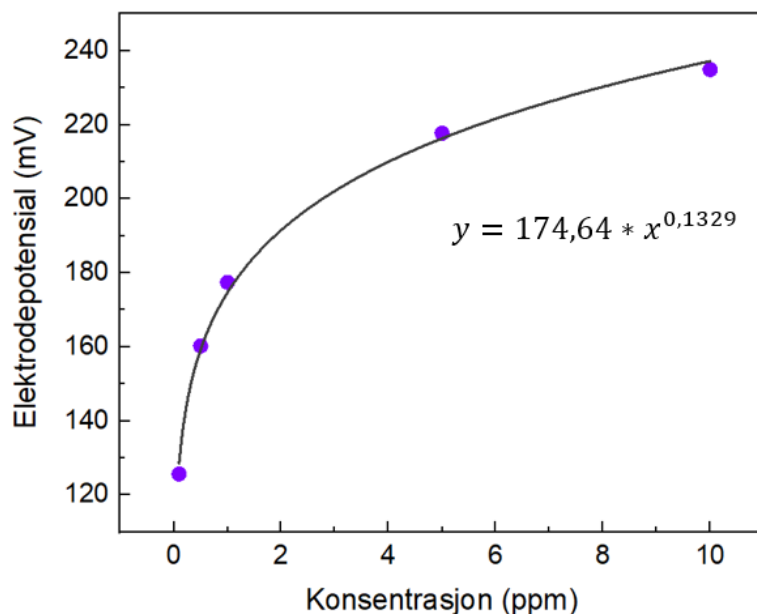
Av Figur 71 (evt. Tabell 13 i Vedlegg), kan en konkludere med at målingene er relativt reproducerbare og at elektroden oppfører seg stabilt for de høyeste konsentrasjonene (1, 10 og 100 ppm). Derimot for de laveste konsentrasjonene (0,01 og 0,1 ppm) er det vanskeligere å oppnå like reproducerbare Ag^+ -konsentrasjoner. Det forventes derfor en større usikkerhet i de målte elektrodepotensialverdiene for prøver med en Ag^+ -konsentrasjon lavere enn 1 ppm.

Under metodeutviklingen ble det også testet for om tilsetning av ISA (Ionic Strength Adjuster) hadde en påvirkning for verdien til elektrodepotensialet til kalibreringsstandardene eller ikke. Det ble derfor utført to identiske kalibreringer av elektroden; en med og en uten tilsetning av ISA i kalibreringsstandardene for å sammenligne resultatene. Resultatet av eksperimentet er presentert i Figur 72. Det observeres at kalibreringsstandardene som var tilsatt ISA, hadde et negativt avvik fra elektrodepotensialene som ble målt for kalibreringsstandardene uten tilsetning av ISA. Siden avviket var omtrent likt for hvert målepunkt, betyr det at tilsetningen av ISA ikke vil være av stor betydning, siden hele datasettet ble forskjøvet til en lavere mV-verdi. Det ble dermed konkludert at det ikke skulle tilsettes ISA i de videre kalibreringene og Ag^+ -konsentrasjonsmålingene av kommersielle- og syntetiserte nanopartikler. En eventuell tilsetning av ISA i de syntetiserte nanopartikkelprøvene kan med stor sannsynlighet påvirke frigjøringen av sølvioner, og siden ISA ikke vil bli tilsatt i et fremtidig tenkelig vannrensingssystem, er det derfor hensiktsmessig å ikke tilsette en slik ionestyrke-justerer i de syntetiserte nanopartikkelprøvene heller.



Figur 72: Kalibreringskurver for fem kalibreringsstandarder med Ag^+ -konsentrasjoner i intervallet 10-100 ppm, med- (rosa) og uten (blå) tilsetning av ISA. Punktene er tilpasset med ikke-lineære kurver, med tilhørende ligninger som vist i plottet.

Et eksempel på en standard kalibreringskurve, uten bruk av ISA, er presentert i Figur 73. Denne kalibreringskurven er typisk brukt til Ag^+ -konsentrasjonsmålinger av syntetiserte mono- og bimetalliske Ag-Au nanopartikler (delkapittel 4.3.3). Konsentrasjonsområdet til kalibreringen ble anslått ut fra et røft overslag om hvor mye av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartiklene som går tapt under syntese og vaskeprosedyre, samt med en forventning om at ca. 1% av sølvet bringes i løsning under eksperimentet.



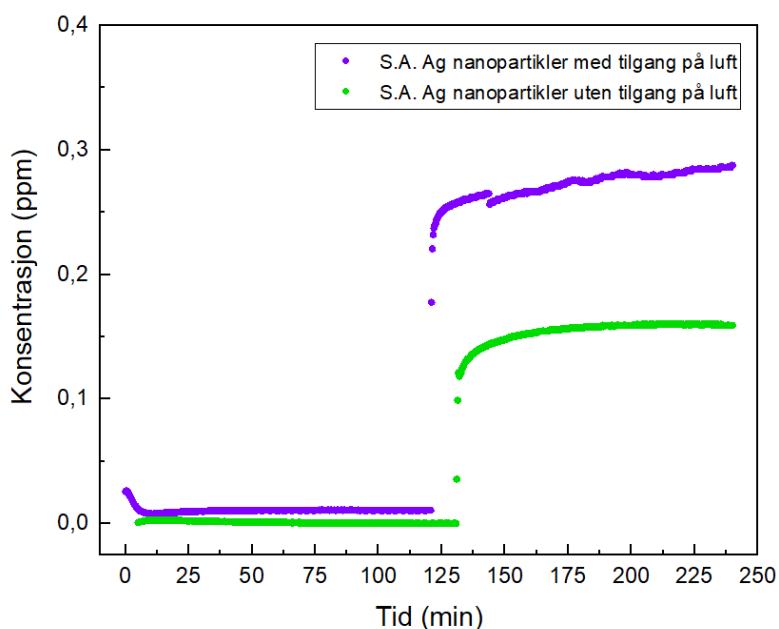
Figur 73: Kalibreringskurve basert på fem kalibreringsstandarder med Ag^+ -konsentrasjon i intervallet 0,1-10 ppm. Punktene er tilpasset med en ikke-lineær kurve, med tilhørende ligning som vist i plottet.

4.3.2 Metodeutvikling for Ag^+ - konsentrasjonsmålinger ved bruk av kommersielle Ag nanopartikler

For å studere oppløsningshastigheten av sølvbaserte nanopartikler og hvordan Ag^+ -konsentrasjonen i suspensjonene holdt seg over tid, var det nødvendig å utvikle en metode for Ag^+ -konsentrasjonsmålinger ved bruk av en kalibrert sølvion-selektiv elektrode. Til dette ble det brukt kommersielle 60 nm Ag nanopartikler, se delkapittel 3.4.3.2 og Tabell 8 for eksperimentelle detaljer.

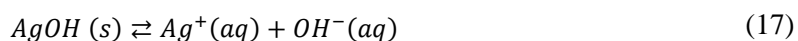
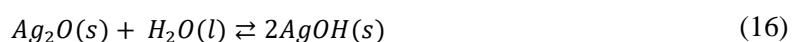
Formålet med metodeutviklingen var å kartlegge Ag^+ -ion oppløsningsprosessen og eventuelle sidereaksjoner i vannsystemer. Til dette ble syretilsats (HNO_3) med og uten tilgang på oksygen undersøkt, da både H^+ -konsentrasjon og tilgang på oksygen er faktorer som påvirker oppløsningsprosessen [27]. Det ble utført to parallelle eksperimenter, der det ene systemet hadde tilgang

på oksygen mens det andre var under en inert Ar-atmosfære. Tilsetningen av syre til nanopartikkelsuspensjonene ble gjort omtrent halvveis i eksperimentene (etter ca. 125 – 130 min). I Figur 74 er resultatet fra eksperimentene presentert, der rådataene (mV) er konvertert til ppm Ag⁺ ved bruk av tilhørende kalibreringskurve. Lilla kurve tilhører elektrodemåling av Ag nanopartikler med tilgang på luft, og grønn kurve uten tilgang på luft (Figur 74).



Figur 74: Ag⁺-konsentrasjonsmålinger av kommersielle 60 nm Ag nanopartikler med og uten tilgang på luft (henholdsvis lilla og grønn kurve), der rådataene er konvertert til ppm Ag⁺ ved bruk av tilhørende kalibreringskurve. Syretilsats (HNO₃) skjedde etter omtrent 125-130 minutter.

Ved å sammenligne kurvene tilhørende Ag nanopartikler med og uten tilgang på luft, kan det sees at konsentrasjonen holdes relativt stabilt i første halvdel av begge eksperimentene. Omtrent halvveis i eksperimentene (125-130 min) ble suspensjonene surgjort fra pH = 7 til en pH = 2-3, som førte til at Ag⁺-konsentrasjonen økte raskt i begge systemene. Ved å sammenligne kurveforløpet før og etter surgjøringen, er det tydelig at Ag⁺-konsentrasjonen i stor grad er pH-avhengig. Derimot påvirker oksygentilførselen Ag⁺-ion oppløsningsprosessen i mindre grad. Nærvær av oksygen kan tenkes å reagere med sølv, som beskrives gjennom ligningene (15) - (18) :





Av ligning (15) ser vi at oksygen oksiderer sølv til sølvoksid, som igjen omdannes til sølvhydroksid (ligning (16)). Sølvhydroksidet vil dissosiere og gi Ag^+ -ioner (ligning (17)). Stadig tilførsel av oksygen vil dermed drive likevektene mot dannelsen av Ag^+ (aq). Dersom løsningen er sur eller surgjøres, vil mer sølv bringes i løsning. Forklaringen på dette er at syren (H^+) vil reagere med OH^- gjennom ligning (18), som igjen medfører at likevekten gitt av ligning (17) forskyves mot høyre, som igjen drar likevektene gitt av ligningene (15) og (16) mot høyre.

Kort oppsummert ble det bestemt at videre arbeid med Ag^+ -konsentrasjonsmålinger (på egensyntetiserte nanopartikler) skulle foregå med tilgang på oksygen, da effekten av å jobbe i en Ar -atmosfære var liten. Videre, skulle tester utføres med og uten tilsats av syre til suspensjonene.

4.3.3 Ag^+ - konsentrasjonsmålinger av egensyntetiserte $Ag_{100-x}Au_x$ nanopartikler

Det overordnede målet i dette arbeidet er å kartlegge hvorvidt tilstedeværelsen av Au i egensyntetiserte $Ag-Au$ nanopartikler, $Ag_{100-x}Au_x$ ($x = 0, 5$ og 10), påvirker oppløsningshastigheten av sølvkomponenten til Ag^+ -ioner. Kommersiell Ag nanopartikler (60 nm) fra Sigma-Aldrich ble inkludert i studiet som et ekstra referansepunkt. Ag^+ -ion oppløsningsprosessen ble monitorert ved hjelp av den kalibrerte sølvion-selektive elektroden (delkapittel 4.3.1). Oppløsningsprosessen til nanopartiklene ble studert i vannbaserte (type II) suspensjoner ved $pH = 2 - 3$ og uten pH justering $pH = 7$; se delkapittel 4.3.2. Det ble også utført kjemiske analyser (ICP-OES) hos Norlab av suspensjonene med hensyn til gjennomsnittlig kjemisk sammensetning og konsentrasjon av sølv (nanopartikler og oppløste ioner) i suspensjonene (se Vedlegg kapittel 9). I Tabell 10 er karakteristika for de ulike prøvene sammenstilt.

Tabell 10: Partikkelkarakteristika for egensyntetiserte frittstående $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5$ og 10) og kommersielle Sigma-Aldrich (60 nm) Ag nanopartikler (med og uten surgjøring av nanopartikkelsuspensjonene).

	Surgjort til pH = 2-3				Uten surgjøring pH = 7		
	Egensyntetiserte nanopartikler			Sigma-Aldrich	Egensyntetiserte nanopartikler		Sigma-Aldrich
Nominell sammensetning [mol]	$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$	$\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$	Ag	Ag	$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$	Ag	Ag
¹Kjemisk sammensetning [mol%] Norlab	$\text{Ag}_{92}\text{Au}_8$	$\text{Ag}_{96}\text{Au}_4$	-	-	$\text{Ag}_{88}\text{Au}_{12}$	-	-
²Midlere partikkelstørrelse fra SEM før Ag^+-oppløsningsstudier [nm]	43 ± 6	57 ± 14	49 ± 16^4	67 ± 8	43 ± 6	49 ± 16^5	67 ± 8
Midlere partikkelstørrelse fra SEM etter Ag^+-oppløsningsstudier	-	-	-	-	36 ± 5	53 ± 17^5	-
³Kjemisk sammensetning fra TEM [atom%]	92 ± 9 Ag 8 ± 1 Au	93 ± 9 Ag 7 ± 1 Au	-	-	-	-	-
Suspensjoner med dispergerte nanopartikler							
⁴Estimert konsentrasjon av Ag (s) (100 % utbytte) [mg/L]	152	161	171	-	152	171	-
¹Analysert konsentrasjon av Ag (totalt sølvinnhold) [mg/L] Norlab/oppgitt fra S.A.	119	119	71	20	108	103	20

Resultater fra Ag ⁺ -konsentrasjonsmålinger							
Maks normalisert konsentrasjon (ppm Ag⁺ × min/mg Ag)	0,82	0,45	1,25	0,68	0,52	0,33	0,038
Stigningstall 1 (0 – xx min) (ppm Ag⁺ × min /mg Ag)	7,6 × 10 ⁻³	3,1 × 10 ⁻³	12,2 × 10 ⁻³	1,2 × 10 ⁻³	-	-	-

¹Data hentet fra kjemiske analyser utført ved Norlab; se Vedlegg kapittel 9.

²Data hentet fra Tabell 9.

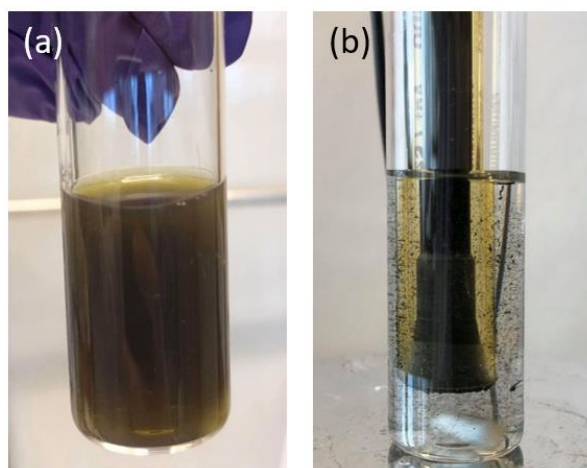
³Data hentet fra HAADF-STEM-EDS analyser; se Vedlegg kapittel 9.

⁴Se utregninger i Vedlegg kapittel 9.

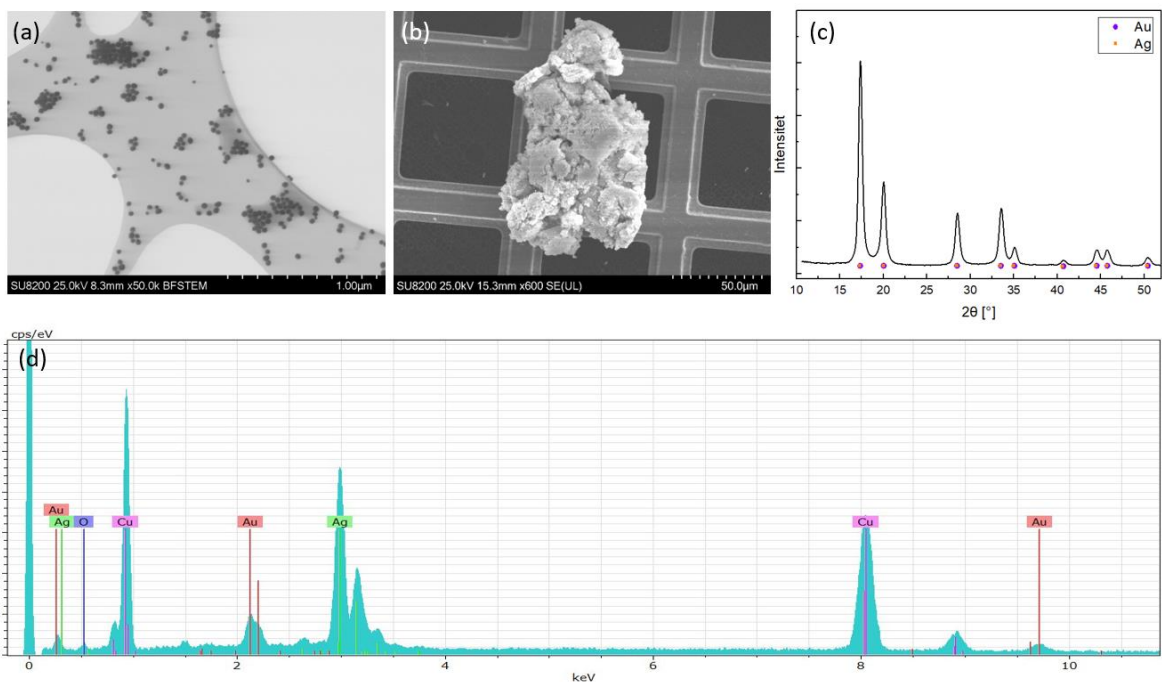
⁵Partikkelstørrelsen til de lengste stavformede partiklene ble ikke inkludert i målingen.

4.3.3.1 Egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ og kommersielle Ag nanopartikkelsuspensjoner surgjort til lav pH

Ag^+ - konsentrasjonsmålinger ble utført på $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5$ og 10) nanopartikler dispergert i type II vann og surgjort til $\text{pH} = 2 - 3$. Figur 75 viser et eksempel av hvordan $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikkelsuspensjonen så ut før tilsats av syre (a) og etter tilsats av syre (b). Ved tilsats av syre kunne en visuelt se presipitattdannelse i samtlige suspensjoner. Prøvene med Ag og $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ nanopartikler ga lignende presipitattdannelse (bilder ikke vist). Dispergerte nanopartikler før surgjøring og presipitatet fra $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ suspensjonen ble derfor undersøkt ved PXRD, SEM og EDS; Figur 76. SEM-bildene dokumenterer tydelige at partiklene er dispergert før surgjøring samt dannelse av agglomerater etter surgjøring (Figur 76 (a) og (b)). I tillegg observeres det mørkere, uidentifiserte områder på karbonfilmen rundt partiklene (Figur 76 (a)). Faseidentifikasjon av røntgendiffraksjonsdataene til agglomeratene viser kun tilstedeværelse av reflekser korresponderende til en ccp-struktur (Figur 76 (c)). Da Au og Ag begge krystalliserer med ccp-type struktur, og har tilnærmet like enhetscelledimensjoner (Ag: $a = 4,086 \text{ \AA}$; Au: $a = 4,078 \text{ \AA}$; se Tabell 1), konkluderes det med at det ikke observeres andre krystallinske faser enn den/de korresponderende til metallet/metallene under surgjøringen. Videre indikerer tilhørende EDS-analyse av agglomeratene at de primært består av Ag og Au. Merk, det høye Cu-signalet kommer fra kobbergridet (Figur 76 (d)). Resultatene indikerer at stabiliseringen av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5$ og 10) nanopartikler forstyrres av en lav pH, som fører til agglomerering av partikler [131].

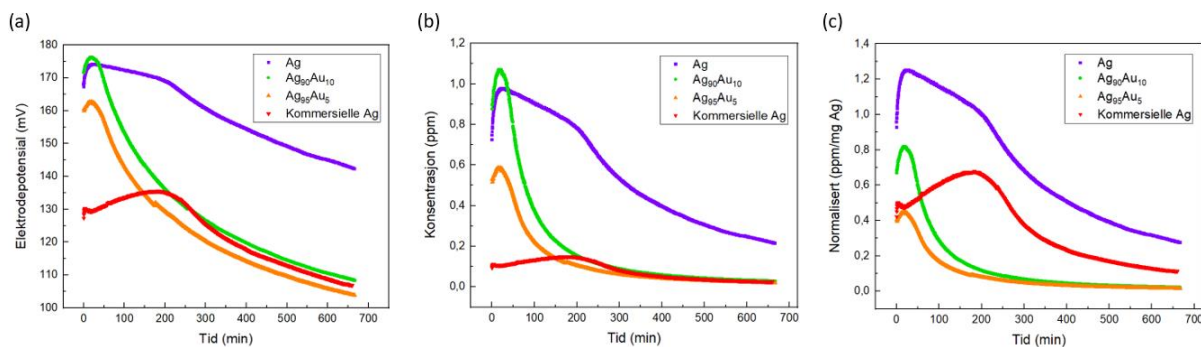


Figur 75: $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikkelsuspensjon før tilsats av syre (a) og etter tilsats av syre til $\text{pH} = 2 - 3$ (b).



Figur 76: SEM-bilde av dispergerte $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikler før surgjøring med mørkere uidentifiserte områder enkelte steder på karbonfilmen (a). SEM-bilde av agglomerat dannet etter surgjøring av $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikkelsuspensjonen (b), med tilhørende pulverrøntgendiffraktogram der toppene i diffraktogrammet samsvarer med refleksene fra Ag (oransje) og Au (lilla) (c), og tilhørende EDS-spekter som viser tydelig signal fra Ag og Au (d).

Etter endt prøvepreparering ble Ag^+ -ion oppløsningsprosessen av suspensjonene målt med den selektive sølvion elektroden over en tid på 11 timer (700 minutter), og rådataene (mV versus tid) fra målingene er rapportert i Figur 77 (a). I Figur 77 (b) er rådataene konvertert til ppm Ag^+ ved bruk av kalibreringskurve fra Figur 73 (se delkapittel 4.3.1). Da mengde dispergerte partikler varierte fra prøve til prøve (Tabell 10) var det vanskelig å ekstrahere informasjon direkte fra Ag^+ -konsentrasjonsmålingene. Under antagelsen om at mengde nanopartikler i suspensjonene ikke er en parameter for Ag^+ -oppløsningsprosessen, ble det valgt å normalisere dataene, hvor de fremstilles som (ppm Ag^+ /mg Ag nanopartikler) versus tid; se Figur 77 (c).



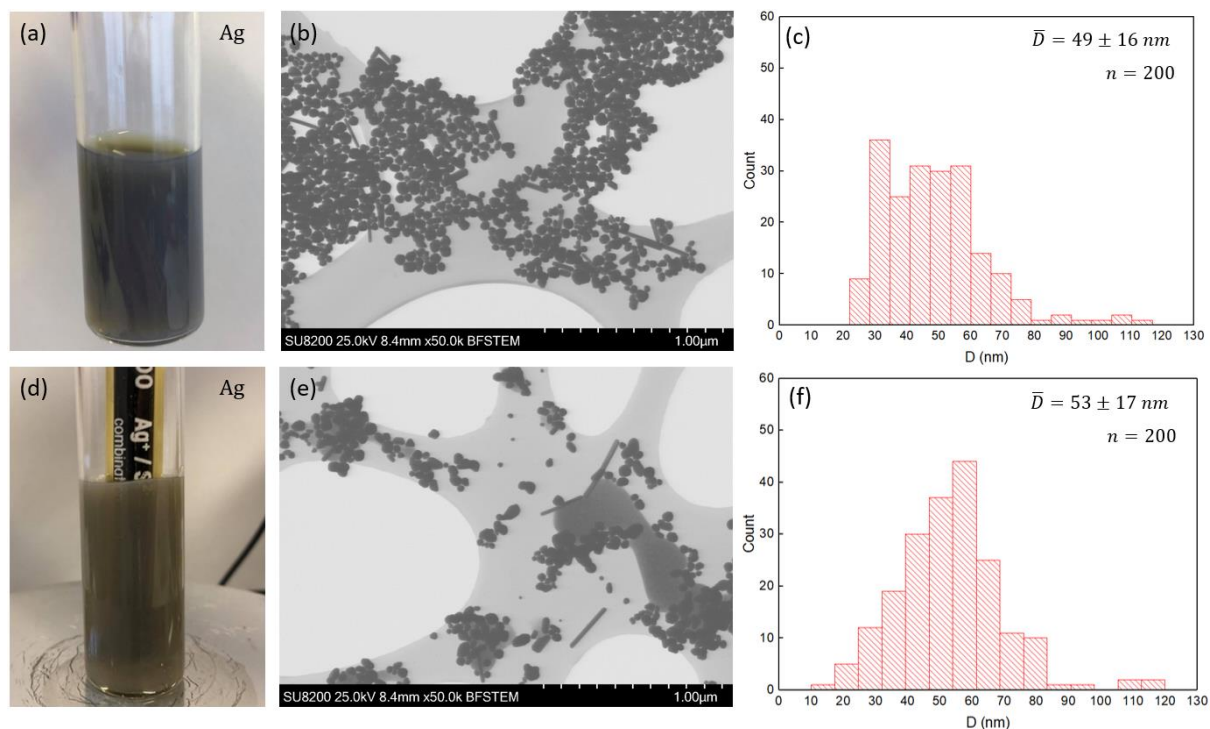
Figur 77: Rådata (mV versus tid) fra Ag^+ - konsentrasjonsmålinger av egensyntetiserte Ag (lilla), $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ (grønn), $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ (oransje) og kommersielle Ag (rød) nanopartikler (a), rådata som er konvertert til ppm Ag^+ ved bruk av kalibreringskurve (b) og normalisering av dataene der (ppm Ag^+ /mg Ag nanopartikler) er plottet mot tid (min) (c). Målingene hadde en varighet på 11 timer (700 minutter).

Av Figur 77 (c) fremkommer det at kurveforløpet til de egensyntetiserte monometalliske Ag nanopartiklene skiller seg fra kurveforløpet til de binære nanopartiklene i serien $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$. Felles for suspensjonene til de egensyntetiserte nanopartiklene, er at de normaliserte Ag^+ -konsentrasjonene initielt øker raskt; med stigningstall i området $3,1 \times 10^{-3} - 12,2 \times 10^{-3} \text{ ppm} \times \text{min} / \text{mg Ag}$ (se Tabell 10). For $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ og $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ prøvene avtar deretter Ag^+ -konsentrasjonen eksponentielt, mens for de egensyntetiserte Ag nanopartiklene avtar Ag^+ -konsentrasjonen i to trinn; først en lineær reduksjon for deretter å innta en mer eksponentiell minking, i samsvar med de bimetalliske partiklene. Kurveforløpet til kommersielle Sigma-Aldrich Ag nanopartikler (rød kurve) skiller seg både fra egensyntetiserte legerte- og monometalliske partikler. Ut fra kurven observeres det en betydelig tregere oppløsning av partiklene, samt et annerledes forløp etter nådd maksverdi.

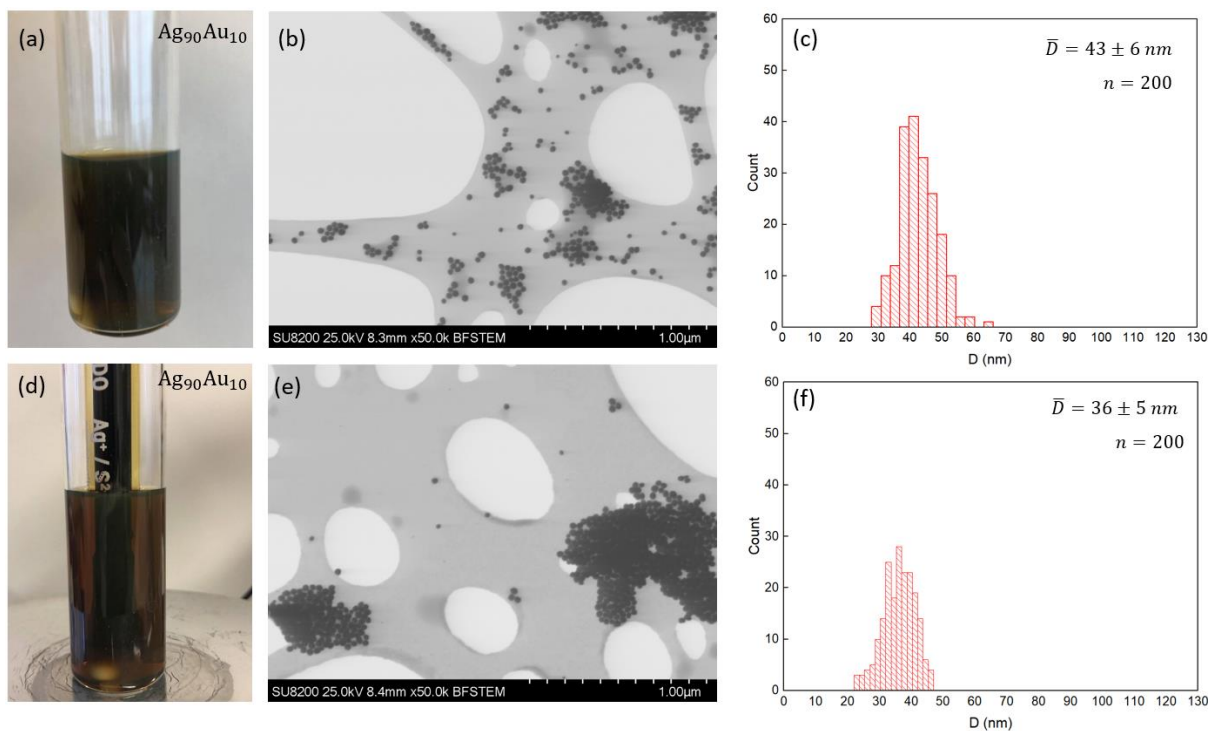
4.3.3.2 Egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ og kommersielle Ag nanopartikkelsuspensjoner uten surgjøring

Basert på den tydelige agglomereringen observert ved surgjøring til $\text{pH} = 2 - 3$, ble Ag^+ -ion oppløsningsprosessen av egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0$ og 10) og kommersielle nanopartikkelsuspensjoner studert nok en gang, uten å tilføre syre. $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0$ og 10) suspensjonene hadde en $\text{pH} = 7$ i disse eksperimentene. Figur 78 og Figur 79 viser henholdsvis hvordan Ag- og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ suspensjonene så ut før og etter endt måling (5 timer) med tilhørende SEM-bilder og histogrammer av partikkelstørrelsesfordelingene. Ut fra visuell observasjon av fargen til suspensjonene, er det tydelig at suspensjonene er mer stabile sammenlignet med de surgjorte suspensjonene (Figur 75). Likevel observeres det en fargeforandring der suspensjonene går fra en mørkere til en lysere farge etter endt måling. SEM-bilder av Ag nanopartikkelsuspensjonen før og etter endt måling (Figur 78 (b) og (e)) tyder på at partiklene er mindre forandret etter måling enn hva som var tilfellet ved $\text{pH} = 2 - 3$. For $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ partiklene (Figur 79 (b) og (e)), observeres det færre dispergerte enkeltstående partikler etter endt måling. Merk at den midlere partikkelstørrelsen er litt større for Ag og litt mindre for $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$

partiklene etter Ag^+ ion-oppløsningseksperimentene. I tillegg observeres det mørkere uidentifiserte områder på karbonfilmen i SEM-bildene i både Ag- og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ prøvene, som er spesielt tydelig i Figur 78 (e).

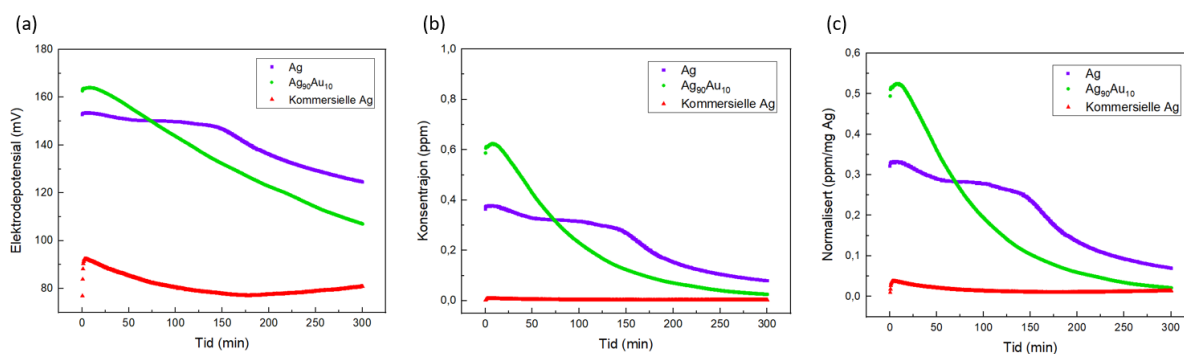


Figur 78: Bilde av Ag nanopartikkelsuspensjon før måling (a) med tilhørende SEM-bilde og histogram av partikkelstørrelsesfordelingen (b) og (c). Ag nanopartikkelsuspensjonen etter endt Ag^+ -ion oppløsningseksperiment (5 timer) (d) med tilhørende SEM-bilde og histogram av partikkelstørrelsesfordelingen (e) og (f).



Figur 79: Bilde av $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikkelsuspensjon før elektrodemåling (a) med tilhørende SEM-bilde og histogram av partikkelstørrelsesfordelingen (b) og (c). $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikkelsuspensjonen etter endt Ag^+ -ion oppløsningseksperiment (5 timer) (d) med tilhørende SEM-bilde og histogram av partikkelstørrelsesfordelingen (e) og (f).

Tilsvarende som for eksperimentene utført ved $\text{pH} = 2 - 3$, ble suspensjonene systematisk målt med den selektive sølvion elektroden, men over en kortere tid på 5 timer (300 minutter), og rådataene fra målingene ble bearbejdet på lik måte og er rapportert i Figur 80 (a-c).

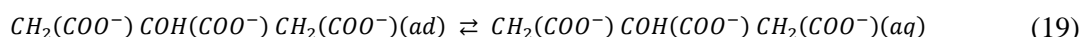


Figur 80: Rådata (mV versus tid) fra Ag^+ -konsentrasjonsmålinger av egensyntetiserte Ag (lilla), $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ (grønn) og kommersielle Ag (rød) nanopartikler (a), rådata som er konvertert til ppm Ag^+ ved bruk av kalibreringskurve (b) og normalisering av dataene der (ppm Ag^+ / mg Ag nanopartikler) er plottet mot tid (min) (c). Målingene hadde en varighet på 5 timer (300 minutter).

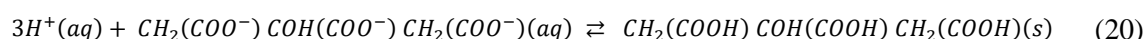
De normaliserte Ag^+ -oppløsningskurvene presentert i Figur 80 (c) ($\text{pH} = 7$) er distinkt forskjellige fra de som er rapportert ved $\text{pH} = 2 - 3$ i Figur 77 (c). De mest påfallende forskjellene er at oppløst Ag^+ -mengde gjennomgående er lavere i serien utført ved $\text{pH} = 7$, hvilket kan forklares som gjort i metodeutviklingskapittelet gjennom ligningene (15) - (18) (delkapittel 4.3.2). Videre virker det som om de kommersielle Ag nanopartiklene ikke løses opp i det hele tatt i det studerte tidsintervallet, mens begge de egensyntetiserte nanopartikkelprøvene har en initiell oppløsning etterfulgt av en reduksjon i oppløst sølv. Kurveforløpet til egensyntetiserte Ag nanopartikler har, som ved $\text{pH} = 2 - 3$, en lineært svakt avtagende Ag^+ -konsentrasjon etterfulgt av en mer eksponentiell reduksjon. $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ prøven går derimot raskt inn i et regime der Ag^+ -konsentrasjonen i suspensjonen avtar eksponentielt.

4.3.3.3 Oppsummerende kommentarer til Ag^+ - ion oppløsningsprosess for $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ved $\text{pH} = 2 - 3$ og $\text{pH} = 7$

Resultatene presentert i delkapitlene 4.3.3.1 og 4.3.3.2 viser at partikkelagglomerering er et problem både ved $\text{pH} = 2 - 3$ og $\text{pH} = 7$. Som tidligere beskrevet i teori-kapittelet (delkapittel 2.3.2), kan en pH -endring endre overflateladningen til nanopartiklene gjennom nøytralisering ved at partiklene når det isoelektriske punktet, som kan føre til at det elektrostatiske dobbeltlaget kollapser [97] s. 195. Uten en elektrostatisk stabilisering vil partiklene dermed begynne å agglomerere. Egensyntetiserte nanopartikler var i dette arbeidet elektrostatisk stabilisert med sitrationer, som resulterte i at det ble dannet et elektrisk dobbeltlag mellom partiklene. Når partiklene redispergeres i løsningsmiddelet (type II vann), vil det derfor innstille seg en likevekt mellom sitrationene adsorbent på nanopartiklene og i løsningsmiddelet, jamfør ligningen:



Når surfaktantioner videre fjernes fra metalloverflaten, eksponeres den «nakne» Ag nanopartikkeloverflaten for det vandige miljøet og metallisk sølv vil oksidere til Ag^+ . Mengden Ag^+ -ioner i løsningen er diktert av likevektene i ligningene (15) - (18) (delkapittel 4.3.2), hvor prosessen som bringer Ag^+ -ioner i løsning påvirkes av pH . Når flere Ag^+ -ioner går i løsning, som skjer ved en høy H^+ -konsentrasjon, vil mengde adsorbent surfaktant gå ned, da sitronsyre er en svakere syre enn HNO_3 . Jamfør Le Chateliers prinsipp, vil sitronsyren protoneres som kan sees ut fra ligning (20), hvilket forskyver likevekt (19) til høyre som igjen vil fjerne den elektrostatiske stabiliseringen av partiklene.



Jamfør Elzey et al. [131], påvirkes både oppløsningsprosessen og agglomereringen av Ag nanopartikler av pH. Ved en avtagende pH (pH = 7 til 0,5) ble det rapportert om en destabilisering av nanopartikkelsuspensjonen som først gjennomgikk partikkelagglomerering før en videre oppløsning av partiklene ved synkende pH. Videre beskriver Elzey et al. [131] fargeforandringen til suspensjonen gjennom surgjøringen, som gikk fra en mørk brun/svart farge til lysere grå/gul før den omsider ble transparent ved fullstendig oppløsning ved pH = 0,5. Disse observasjonene er i samsvar med hva som ble observert i systemet med pH = 2 – 3, hvor det både skjedde partikkelagglomerering og en fargeforandring der suspensjonen gikk fra mørk brun/gul til transparent med utfelte agglomerater. I suspensjonene ved pH = 7 ble det også observert en svak fargeforandring, der forklaringen kan være en mindre grad av agglomerering.

Agglomerering i seg selv er forventet å påvirke oppløsningsprosessen (overflatearealet avtar) sammen med faktorer som tilstedeværelse av oksygen og H⁺ (som beskrevet i delkapittel 4.3.2). Videre er det forventet at de gull-legerte nanopartiklene viser et annet Ag⁺-ion oppløsningsforløp enn Ag nanopartiklene [132-134].

Det er vanskelig å gjøre en de-konvolusjon av alle disse parameterne, og i kapittel 5.2 vil vi korrelere partikkelkarakteristika listet i Tabell 10 med Ag⁺-ion oppløsningskurveforløpene rapportert i Figur 77 og Figur 80, med det mål å trekke frem mulige årsakssammenhenger. Gode korrelasjoner vil hjelpe oss i å identifisere mulige oppfølgingseksperimenter for å forbedre vår forståelse av oppløsningsprosessene.

5 Diskusjon

Hovedmålet med denne masteroppgaven var å fremstille bimetalliske $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler og studere hvordan tilstedeværelsen av Au påvirket Ag^+ -oppløsningsprosessen i nanopartiklene (for potensiell bruk innen antibakteriell vannrensing). Det var viktig å karakterisere egensyntetiserte nanopartikler med hensyn til grunnstoffordeling samt partikkelstørrelse for å relatere dette til resultatene fra Ag^+ -oppløsningen til nanopartiklene.

I denne diskusjonen vil noen sentrale funn fra syntesearbeidet, Ag^+ -oppløsningsstudiene av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler samt fremstilling av Ag-Au-metall-på-bærer systemer diskuteres for å trekke paralleller mellom de forskjellige eksperimentene. Diskusjonen består av to hoveddeler, der grunnstoffordeling og partikkelstørrelser først blir evaluert ut fra informasjon fra kinetikkeksperimenter, SEM, TEM og HAADF-STEM-EDS analyser. Til slutt diskuteres Ag^+ -ion oppløsningsprosessen i både kommersielle- og egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler studert med en sølvion-selektiv elektrode og utformingen av modellsystem for Ag^+ - oppløsningsstudier.

5.1 Grunnstoffordeling og partikkelstørrelser i $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler

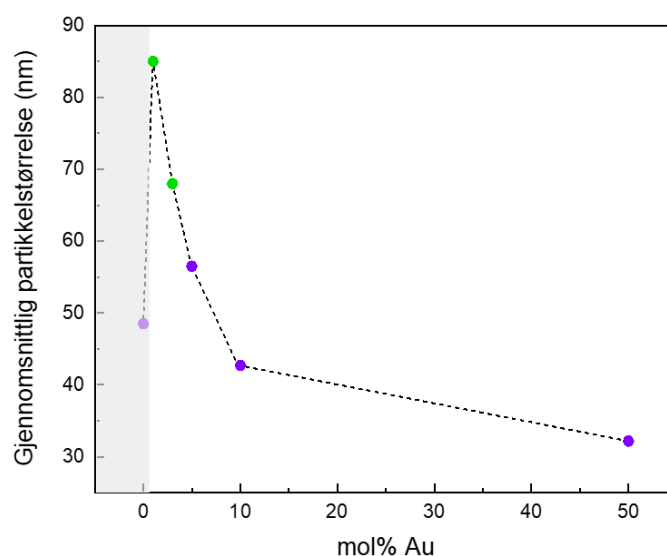
I arbeidet med å produsere bimetalliske $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler, ble grunnstoffordelingen gjennom nanopartiklene studert via HAADF-STEM-EDS-analyser og kinetikkeksperimenter. Fra fasediagrammet til to-komponent systemet til bulk Ag-Au (se Figur 5), kan det sees at i fast fase foreligger alle Ag-Au sammensetninger som en fast oppløsningsfase. En slik fastoppløselighet avhenger av at Hume-Rothery reglene er oppfylt (se delkapittel 1.3.1), som er tilfellet for det bimetalliske Ag-Au systemet (lik krystallstruktur og tilnærmet like enhetscelledimensjoner for endefasene). Likevel vil ikke nødvendigvis fasediagrammet tilhørende bulkmaterialer stemme like godt for tilsvarende nanomaterialer, da blandingsentalpiene kan endres [135]. Det er derfor ikke entydig hvordan Ag og Au vil fordele seg gjennom partiklene på nanonivå.

I syntesemetoden for fremstilling av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler i vandig miljø, beskrevet i delkapittel 3.2, ble det tilrettelagt for en simultan reduksjon av metallforløperne $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 , da reduksjonsmiddelet først ble tilsatt etter begge metallforløperne var fullstendig oppløst. Resultatene fra HAADF-STEM-EDS analyser av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ($x = 5, 10$ og 50) avslørte derimot en segregering av Ag og Au, der det ble observert en kjerne(Au)-skall(Ag) type grunnstoffordeling med varierende skalltykkelse i samtlige prøver (Figur 60, Figur 61 og Figur 62). Grunnstoffordelingen av Ag og Au gjennom partiklene indikerte dermed en raskere kinetikk for Au-metallforløperen ($\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$) enn for Ag (AgNO_3). For å få mer informasjon om reduksjonskinetikken til

metallforløperne, ble det derfor utført enkle kinetikk eksperimenter (delkapittel 4.1.1) for å identifisere den relative forskjellen i reduksjonskinetikken til Ag- og Au-metallforløperne. Ut fra visuell observasjon og BF-STEM avbildning, ble det klart at gullforløperen hadde en betydelig raskere reduksjonskinetikk enn sølvforløperen. I tillegg forekom det en mer homogen nuklering i gullsystemet, som resulterte i mer veldefinerte nanopartikler med lik morfologi. Basert på de presenterte resultatene i delkapittel 4.1.1, kunne det derfor forventes en segregering av de to metallene med en gull-anrikt kjerne og et sølv-anrikt skall i en syntese inneholdende $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ og AgNO_3 , som stemte med grunnstoffkartleggingsresultatene fra EDS-analysene (Figur 60, Figur 61 og Figur 62). Basert på resultatene fra kinetikk eksperimenterne, tilrettelegges det dermed for en ikke-simultan reduksjon under syntesen, der kinetikken mest sannsynlig dominerer over diffusjon om legeringen termodynamisk også er mest stabil som en fastopløsning. Det kan også tenkes at Ag og Au ønsker å være segregert når dimensjonene befinner seg i nano-området. Fra litteraturen finner vi blant annet i arbeidet til Ristig et al. [54] segregerte Ag-Au nanopartikler med en kjerne(Au)-skall(Ag) grunnstoffdeling, til tross for en simultan reduksjonsmetode som samsvarer med resultatene i dette arbeidet. I likhet med dette M. Sc arbeidet, ble det brukt HAuCl_4 og AgNO_3 som metallforløpere, sitrat som reduksjonsmiddel og vann som løsningsmiddel ved en syntesetemperatur på 100°C . Til forskjell, ble det i tillegg brukt tanninsyre som reduksjonsmiddel og nanopartiklene ble sterisk stabilisert ved bruk av PVP. Her kan det også tenkes at en ulik reaksjonskinetikk til metallforløperne fremmer en segregering av Ag og Au i partiklene som overgår diffusjon. Likevel finnes det flere arbeider [51, 53, 62] der det rapporteres om fastopløselige partikler fremstilt ved simultan reduksjon. I disse arbeidene ble de samme metallforløperne (HAuCl_4 og AgNO_3), reduksjonsmiddel (natriumsitrat) og løsningsmiddel (vann) brukt. Likt for alle de overnevnte arbeidene (segregerte og fastopløselige Ag-Au nanopartikler), er at det brukt en lav total metallforløper-konsentrasjon ($\leq 0,2 \text{ mM}$) for å unngå dannelse av AgCl (s). Utfelling av AgCl kan føre til at sølvsaltene ikke løses opp fullstendig, som igjen kan føre til mindre gunstige forhold for å danne fastopløselige partikler. Det skal imidlertid ikke ha vært en grunn til at det ble dannet segregerte Ag-Au partikler i dette arbeidet, da metallionkonsentrasjonen ble redusert til $0,25 \text{ mM}$. Ved å sammenligne de ulike studiene observeres det at en lav metallionkonsentrasjon, simultan reduksjon av de samme metallforløperne og tilnærmet like reaksjonsmatriser, som er likt for alle arbeidene, kan både føre til en homogen fordeling av grunnstoffene men også dannelse av kjerne-skall nanopartikler. Det kan tyde på at relative små forskjeller i synteserute/synteseoppsett som for eksempel rekkefølgen metallforløper/reduksjonsmiddel blir tilsatt, kan føre til distinkte forskjeller i grunnstoffordelingen i nanopartiklene.

SEM-avbildning kombinert med histogramanalyse av partikkelstørrelsesfordelingene av bimetalliske $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ($x = 5, 10$ og 50), viste en monomodal partikkelstørrelsesfordeling der størrelsen avtok med økende gullinnhold; $57 \pm 14 \text{ nm}$ og $29 \pm 6 \text{ nm}$ for henholdsvis $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ og $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler (Figur 57). For det bimetalliske systemet kan den minkende partikkelstørrelsen

med økende gullinnhold forklares ut fra kinetikkeksperimentene av metallforløperne, der det ble observert en raskere reduksjonskinetikk for Au-metallforløperen. Det vil føre til at det dannes flere antall nuklei av Au med økende mengde tilsatt, der massen til Au må fordeles utover et større antall nuklei som resulterer i en liten partikkelstørrelse. For å undersøke om trenden i partikkelstørrelser fortsetter (beskrevet i delkapittel 4.1.2.2, Figur 58) med minkende gullinnhold, kan det gjøres flere eksperimenter med mindre mengder Au tilsatt. Her kan det forventes en økning i partikkelstørrelse (markert med grønne punkter i Figur 81), før trenden avbrytes av monometalliske Ag nanopartikler. Reaksjonsforløpet til monometallisk sølv vil ikke passe inn i trenden ettersom nukleringen er styrt av reduksjonskinetikken til Ag-metallforløperen, mens for alle de binære legeringene er reduksjonskinetikken styrt av Au-metallforløperen. Yavasheva [136] observerte en tilsvarende trend i Ni-Pt systemet i sitt M. Sc-arbeid, der partikkelstørrelsen økte med økende Ni-innhold. I litteraturen observeres det en tilsvarende trend i partikkelstørrelser for Ag-Au systemet der størrelsen avtok med økende gullinnhold både for segregerte kjerne(Au)-skall(Ag) [54] og fastopløselige Ag-Au nanopartikler [53]. I arbeidet til Ristig et al. [54] ble det rapportert om en økende partikkelstørrelser ved høye sølvinnhold, dvs. ved 90 mol % sølv og for rene sølv nanopartikler, ble partikkelstørrelsene signifikant større med gjennomsnittsstørrelser på henholdsvis 12 og 34 nm.



Figur 81: Gjennomsnittlig partikkelstørrelse (nm) som funksjon av mol% Au i $Ag_{100-x}Au_x$ ($x = 0, 5, 10$ og 50) nanopartikler, der lilla punkter illustrerer de faktiske målte partikkelstørrelsene, mens grønne punkter illustrerer hvordan trenden i partikkelstørrelsen kan tenkes å se ut ved lavere gullinnhold.

5.2 [Ag⁺] - oppløsningsstudier og utforming av et modellsystem

Ag⁺-ion oppløsningseksperimentene presentert i Figur 77 og Figur 80 (delkapitler 4.3.3.1 og 4.3.3.2) viser kompliserte kurveforløp samtidig som vi vet at de kolloidale løsningene, inneholdende egensyntetiserte sølvbaserte nanopartikler og kommersielle nanopartikler fra Sigma-Aldrich, agglomerer gjennom eksperimentene. Basert på kurveforløpene kan vi stille oss noen generelle diskusjonsspørsmål:

- Hvordan påvirker tilstedeværelsen av Au i nanopartiklene Ag⁺-ion oppløsningen?
- Hvordan påvirker et surt miljø (pH = 2 - 3) Ag⁺-ion oppløsningen i mono- og bimetalliske nanopartikler?
- Hvorfor går alle kurvene gjennom en maks Ag⁺-konsentrasjon etterfulgt av en eksponentiell reduksjon i Ag⁺-konsentrasjon samtidig som vi observerer at nanopartiklene agglomererer?
- Hva består nanopartikkelagglomeratene av?
- Hvorfor undergår kommersielle Ag nanopartikler fra Sigma-Aldrich en langsommere oppløsningsprosess enn egensyntetiserte nanopartikler?
- I tillegg er det interessant å vurdere egnetheten av å studere kolloidale suspensjoner av nanopartikler fremfor at de er deponert på substrat (pulver/filter).

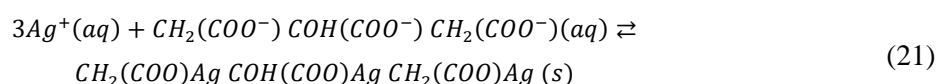
Som allerede nevnt, er kurveforløpene til Ag⁺-ion oppløsningsseksperimentene (Figur 77 og Figur 80; delkap. 4.3.3.1 og 4.3.3.2) komplisert å tolke, hvilket indikerer at flere prosesser foregår i parallell. For å diskutere effekten av legering med Au, må vi studere Ag⁺-oppløsningsprosessen til egensyntetiserte nanopartikler ved pH = 7, hvor ikke surgjøring av suspensjonen er en kompliserende faktor (Figur 80). De legerte Ag₉₀Au₁₀ nanopartiklene har en høyere initiell Ag⁺-konsentrasjon enn monometalliske Ag nanopartikler, som også kan ses ut fra normaliserte maksimums konsentrasjonsverdier i Tabell 10 (delkapittel 4.3.3). Den større Ag⁺-oppløsningen i legerte nanopartikler kan indikere at tilstedeværelsen av Au fører til en større oppløsning av Ag⁺. Denne direkte sammenligningen mellom bimetalliske- og monometalliske partikler kan gjøres på bakgrunn av at mengde Ag (s) er omtrent det samme i de to eksperimentene (se Tabell 10). Effekten av legert Au i de bimetalliske partiklene kan sees i sammenheng med EDS-resultatene av grunnstoffordelingen i partiklene (Figur 60, Figur 61 og Figur 62), der det observeres en blanding av Ag og Au i det sølv-anrikede skallet. Det kan derfor tenkes at skallet i de

bimetalliske nanopartiklene består av en mer edel legering, sammenlignet med monometalliske Ag nanopartikler, som i dette tilfellet gjør at mer sølv går i løsnings som Ag^+ . Resultatet er både i samsvar og i kontrast med funnene som rapporteres i litteraturen, der Ag-Au legeringer/komposittmaterialer viser ulike atferder med hensyn til oppløsningen av sølv. I arbeidene til Alissawi et al. og Besner et al. [132, 133], rapporteres det om en økt oppbremsing av Ag^+ -ion oppløsningen i legerte (5 - 7 nm) Ag-Au nanaopartikler med økende gullinnhold. Videre skriver Alissawi et al. [132] at det skjedde en rask oppløsning av Ag ved første kontakt av prøven med vann, før den oppnådde en metningstilstand. Det er viktig å merke seg at partikkelstørrelsen var mindre i de overnevnte arbeidene sammenlignet med partikkelstørrelsen i dette arbeidet (29 ± 6 nm - 57 ± 14 nm; $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ og $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ nanopartikler). Tilstedeværelsen av Au i bimetalliske Ag-Au nanopartikler kan tenkes å påvirke Ag^+ -ion oppløsningsprosessen ulikt i mindre (< 10 nm) versus større partikler, da det er kjent at partikkelstørrelsen påvirker oppløsningen av Ag nanopartikler [9]. I tillegg kan grunnstoffordelingen av Ag og Au gjennom partiklene ha en betydning for hvordan Au påvirker Ag^+ -ion oppløsningen i partiklene, der en fastoppløsning av Ag-Au kan oppføre seg annerledes enn en heterogen fordeling av grunnstoffene. I et annet studie utført av Zaporojtchenko et al. [134], ble Ag^+ -oppløsningen til en Ag-Au nanokompositt inneholdende 5 - 10 nm Ag nanopartikler studert. Her ble det derimot ble observert en økning i frigjøring av sølvioner ved tilstedeværelse av monometalliske Au nanopartikler i komposittmaterialet. Modellsystemene for Ag^+ -oppløsningsstudiene i de nevnte arbeidene var imidlertid forskjellige fra dette arbeidene, og direkte sammenligninger kan derfor ikke gjøres.

Ligningene (15) - (18) presentert i delkapittel 4.3.2 kan brukes til å forklare hvordan et surt miljø ($\text{pH} = 2 - 3$) påvirker Ag^+ -oppløsningen i de mono- og bimetalliske partiklene. Som nevnt tidligere, er mengden Ag^+ -ioner i løsningen styrt av likevektene i ligningene (15) - (18), der en høyere H^+ -konsentrasjon medfører at likevekten i ligning (17) forskyves til venstre. Forskyvningen av likevekten mot Ag^+ (aq), forklarer dermed hvorfor Ag^+ -konsentrasjonen er høyest i de surgjorte suspensjonene (Figur 77 (c)). Ag^+ -ion oppløsningskurvene til de legerte partiklene ($\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$) viser i tillegg en høyere Ag^+ -konsentrasjon for nanopartiklene med et større gullinnhold, hvor den samme trenden ble observert for mono- og bimetalliske partikler ved $\text{pH} = 7$. Mengden Ag (s) i de to bimetalliske prøvene var det samme (se Tabell 10), og en direkte sammenligning mellom de to kunne derfor utføres. I motsetning, inneholdt suspensjonen av monometalliske Ag nanopartikler en langt mindre mengde Ag (s) relativt til de legerte nanopartiklene, som førte til en «falsk» høy normalisert Ag^+ -konsentrasjon (Figur 77 (c)). I tillegg vil effekten av forholdet mellom $[\text{H}^+]$ og en mindre mengde Ag (s) forskyve kurven tilhørende Ag nanopartiklene til en høyere Ag^+ -konsentrasjonsverdi. Siden det ble tilsatt lik mengde syre til samtlige prøver, betyr det at det var mer H^+ tilgjengelig per mengde Ag (s) i det monometalliske systemet, som bidro til en økt Ag^+ -konsentrasjon. Ag^+ -ion oppløsningskurvene for monometallisk Ag relativt til legerte $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikler kan derfor ikke direkte sammenlignes i det surgjorte systemet. Dersom det hadde vært en lik mengde Ag (s) i Ag, $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ systemene

ved pH = 2 - 3, ville det forventes en lik trend som for pH = 7, der Ag⁺-oppløsningen øker med gullinnhold. Den samme trenden ble observert for Ag-Pt systemet i M. Sc arbeidet til Christensen [137], hvor det rapporteres om en økning i Ag⁺-konsentrasjonen med økende Pt-innhold i segregerte Ag-Pt nanopartikler.

Vi merker oss at Ag⁺-konsentrasjonen i alle tilfellene går gjennom en maksimumskonsentrasjon før den igjen avtar. Videre vet vi at nanopartiklene agglomererer både ved pH = 2 - 3 og pH = 7 (Figur 77 og Figur 80). Som tidligere beskrevet i delkapittel 4.3.3.3, er egensyntetiserte nanopartikler elektrostatisk stabilisert med sitrationer og kommersielle Sigma-Aldrich nanopartikler er stabilisert med en sitratbuffer. Likevekten i ligning (19) (delkapittel 4.3.3.3) mellom adsorberte sitrationer på nanopartiklene og i løsningen forskyves til høyre da H⁺-konsentrasjonen øker. Når surfaktanten fjernes fra nanopartikkel-overflaten destabiliseres partiklene, og de tenderer mot å agglomerere. Agglomereringen kan bidra til å forklare at oppløsningsprosessen stopper opp, men den kan ikke forklare hvorfor vi får en reduksjon i Ag⁺-konsentrasjonen. Vi foreslår at oppløst Ag⁺-ioner vil rekombinere med sitrat og danne sølvsitrat, jamfør ligningen:



Dannelsen av sølvsitrat vil resultere i at Ag⁺-konsentrasjonen i suspensjonen går ned, og den vil sammenfalle med agglomereringen. Dannelsen av sølvsitrat er med andre ord korrelert til agglomereringen på den måten at partiklene vil begynne å felle ut når sitrat stabilisatoren går i løsning som igjen kan bidra til den eksponentielle reduksjonen i Ag⁺-konsentrasjonen.

Neste spørsmål er hvordan vi kan, basert på våre eksperimenter, verifisere at agglomeratene inneholder sølvsitrat? Pulverrøntgendiffraksjon (Figur 76 (c), delkapittel 4.3.3.1) av agglomeratene viser ingen indikasjon på tilstedeværelse av sølvsitrat. Forklaringen på dette kan være mengden dannet sølvsitrat er så liten at vi er utenfor deteksjonsområdet, eller at forbindelsen ikke er krystallinsk. Derimot ved nærmere inspeksjon av SEM-bildet av agglomeratet (Figur 76 (b)), kan vi se at agglomeratet har flere morfologiske fellestrekk med litteratur der det observeres korn-lignende agglomerater i µm-området [138]. Videre kan vi merke oss fra Figur 78 og Figur 79 at Ag nanopartiklene øker gjennomsnittlig størrelse gjennom eksperimentet, mens Ag₉₀Au₁₀ sin størrelse avtar noe, samtidig som vi ser noen store og tynne uidentifiserte objekter på SEM/TEM gridene. Disse objektene kan tenkes å være sølvsitrat, ettersom det ikke er tilført noen andre reaktanter enn vann som løsningsmiddel i syntesen. Det kan tenkes at størrelsen til de bimetalliske Ag₉₀Au₁₀ partiklene har blitt redusert som følge av at sølv har blitt oppløst til Ag⁺-ioner, som videre har gått med til dannelsen av sølvsitrat. Denne slutningen kan imidlertid ikke forklare hvorfor monometalliske Ag nanopartikler øker i størrelse. En mulig forklaring her er at dannet

sølv-sitrat deponeres på sølvpartiklene, men dette kan ikke dokumenteres og samsvarer dårlig med observasjonen for de bimetalliske $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartiklene.

La oss returnere til Figur 77 og Figur 80 (Ag^+ -ion oppløsningskurvene) og sammenligne Ag^+ -oppløsningsprosessen til kommersielle Sigma-Aldrich relativt til egensyntetiserte nanopartikler. Ved $\text{pH} = 2 - 3$ ser vi at Sigma-Aldrich sine nanopartikler bruker langt lengre tid før den oppnår maks Ag^+ -konsentrasjon, og ved $\text{pH} = 7$ har den en tilnærmet konstant lav konsentrasjon. Med basis i hva vi har diskutert over, passer observasjonene godt når vi tar i betraktning at de kommersielle nanopartiklene er stabilisert med sitronsyre/sitrat buffer, og at partiklene er allerede stabilisert i suspensjonen før målingene startet opp. Ved surgjøring vil vi langsomt konvertere sitrat til sitronsyre, som igjen vil tillate oppløsningen av sølv til Ag^+ . Med tid vil konsentrasjonen av sølvioner og sitrat overskride løselighetsproduktet og Ag^+ -konsentrasjonen avtar, i likhet med egensyntetiserte nanopartikler.

Basert på opparbeidede resultater gjennom dette arbeidet, ble Ag^+ -oppløsningsprosessen av frittstående nanopartikler i form av kolloidale suspensjoner studert, der partikkelagglomerering hindret oss i å danne et reelt bilde over reaksjonsforløpet i oppløsningsprosessen av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler. For å kunne studere Ag^+ -oppløsningsprosessen i kolloidale suspensjoner, må problemet knyttet til partikkelstabilisering løses, der løsningen kan være bruk av en *sterisk* stabilisator som ikke vekselvirker med Ag^+ -ionene i løsningen. Fordelen ved å studere Ag^+ -oppløsningsprosessen i kolloidale suspensjoner er at Ag^+ -oppløsningen i partiklene ikke påvirkes av andre komponenter som tilføres i et system der partiklene deponeres på for eksempel et pulver eller fast substrat. På den måten kan vi studere oppløsningen av kun de frittstående partiklene, uten at en eventuell interaksjon med et bæremateriale påvirker prosessen. Det ble også utført eksperimenter der det ble deponert kommersielle Ag nanopartikler på pulver av alumina og hydroksylapatitt, med det formål å finne et egnet bæremateriale for de sølvbaserte nanopartiklene. Deponeringen på alumina- og hydroksylapatittpulverne viste derimot utfordringer knyttet til henholdsvis hefting- og partikkelagglomerering (Figur 66 og Figur 67), hvor metoden må forbedres for å kunne fremstille Ag-Au-metall-på-bærer. Ved bruk av pulver som bæremateriale, støter man derimot på samme utfordring om å holde det deponerte pulveret stabilt i løsning uten en vekselvirkning med Ag^+ -ioner, som for kolloidale suspensjoner. Derfor er det ønskelig med et mer kontrollert system der materialet immobiliseres på et fast bæremateriale, slik at det kan brukes i fremtidig antibakteriell vannrensing. Til dette formålet kan det for eksempel brukes filterpapir [137] der problemet knyttet til stabilisering av nanopartikkelsuspensjonen/deponert pulver i løsning unngås, men valg av stabilisator (elektrostatisk versus sterisk) likevel må tas hensyn til.

6 Konklusjon

I dette prosjektet er en sekvens av eksperimenter gjennomført med det overordnede mål å evaluere Ag^+ -oppløsningen av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler med tenkt anvendelse for antibakterielle formål i drikkevann. Viktige trinn i sekvensen er; syntese og karakterisering av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler, deponering av sølvbaserte nanopartikler på bæremateriale, innkjøp og utvikling av metodikk for bruk av sølvion-selektiv elektrode for å studere Ag^+ -oppløsningsprosessen i vann samt analysere effekten av å legere inn gull i de sølvbaserte nanopartiklene med hensyn til Ag^+ -oppløsningsprosessen.

$\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5, 10$ og 50) nanopartikler i størrelsesområdet $29 \pm 6 - 57 \pm 14$ nm ble fremstilt ved en kombinert vannbasert oppvarming- og varm-injeksjonsmetode, der det ble konkludert med at gullforløperen $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ hadde en raskere reduksjonskinetikk enn AgNO_3 gjennom enkle visuelle kinetikkeksperimenter, og at grunnstoffordelingen er styrt av den ulike reduksjonskinetikken til metallforløperne. HAADF-STEM-EDS analyser av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 5, 10$ og 50) nanopartikler bekreftet en kjerne(Au)-skall(Ag) grunnstoffordeling, med en gradient i overgangen fra den gull-anrikede kjernen til det sølv-anrikede skallet. I tillegg ble det konkludert med at bruk av høye metallforløperkonsentrasjoner gir opphav til dannelse av kubeformede agglomerater, og for $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ ble AgCl identifisert.

Partikkelstørrelsene til $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5, 10$ og 50) nanopartikler ble undersøkt via BF-STEM avbildning. Det ble observert en monomodal partikkelstørrelsesfordeling med avtagende partikkelstørrelse med økende gullinnhold i de bimetalliske partiklene, der størrelsen gikk fra 57 ± 14 nm til 29 ± 6 nm for henholdsvis $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ og $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler. Partikkelstørrelsen til monometalliske Ag nanopartikler fulgte derimot ikke trenden, og hadde i tillegg en annerledes morfologi bestående både av sfære- og stavformede partikler. Størrelsestrenden i partiklene kan forklares ut fra en raskere reduksjonskinetikk for gullforløperen, som dikterer reaksjonsforløpet til de bimetalliske partiklene. For monometalliske Ag partikler er reaksjonsforløpet derimot styrt av sølvforløperen som utviste en tregere kinetikk.

Det ble utført en første iterasjon på å fremskaffe materialer for studie av Ag^+ -oppløsning av sølvbaserte nanopartikler, der γ -alumina (Al_2O_3) og hydroksylapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ble utforsket som bærematerialer. Deponering av henholdsvis 1 og 0,5 vekt % kommersielle Ag nanopartikler på alumina og hydroksylapatitt viste at partiklene ikke ble deponert selektivt på aluminapulveret. Derimot heftet Ag nanopartiklene til hydroksylapatitt men agglomererte under prosessen. Metodikken må derfor videreutvikles for å løse problemene knyttet til heft og agglomerering.

Det ble kjøpt inn en sølvion-selektiv elektrode og utviklet en metode for kalibrering og Ag^+ -konsentrasjonsmålinger ved bruk av kommersielle Ag nanopartikler. Metodikken som ble utviklet for å studere Ag^+ -oppløsningsprosessen i sølvbaserte nanopartikler, bestod av med og uten syretilsats ved tilgang på oksygen, da det ble funnet at Ag^+ -konsentrasjonen var i stor grad pH-avhengig og at oksygentilførselen påvirket Ag^+ -oppløsningsprosessen i mindre grad.

Ag^+ -ion oppløsningseksperimenter av kommersielle og egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5$ og 10) nanopartikkelsuspensjoner avslørte en kompleks og sammensatt Ag^+ -oppløsningsprosess, som indikerte at flere prosesser foregikk i parallell. Det ble observert partikkelagglomerering både i suspensjonene surgjort til $\text{pH} = 2 - 3$ og uten surgjøring ($\text{pH} = 7$), men som var klart tydeligst ved lav pH. Samtlige Ag^+ -ion oppløsningskurver av kommersielle og egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler gikk gjennom en maksimumskonsentrasjon før de avtok. Reduksjonen i Ag^+ -konsentrasjonen kan skyldes en vekselvirkning mellom frigjorte Ag^+ -ioner og sitratoner fra den elektrostatiske stabiliseringen, som kan ha ført til dannelse av sølvsitrat.

Tilstedeværelsen av innlegert Au i partiklene viste seg å ha en positiv effekt på Ag^+ -ion oppløsningen med økende gullinnhold både ved $\text{pH} = 2 - 3$ og $\text{pH} = 7$. Trenden var imidlertid ikke direkte synlig for Ag, $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ og $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartiklene i de surgjorte suspensjonene, der et større forhold mellom $[\text{H}^+]$ og mengde Ag (s) førte til en forhøyet Ag^+ -konsentrasjon i det monometalliske systemet relativt til de legerte nanopartiklene.

7 Videre arbeid

I dette arbeidet ble det funnet at fremstilling av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler ved termisk reduksjon i vandig miljø dannet segregerte kjerne(Au)-skall(Ag) partikler. Til tross for at det binære Ag-Au fasediagrammet i bulk viser fastoppløselighet ved alle sammensetninger, kan systemet oppføre seg annerledes på nanoskala, der kinetikken til metallforløperne spiller en viktig rolle. I det videre arbeidet med å utvikle fastoppløselige partikler, foreslås det å undersøke optimale reaksjonsbetingelser som fremmer en lik reduksjonskinetikk for metallforløperne. Det kan gjøres ved å endre synteseparametere som for eksempel reduksjonsmiddel, løsningsmiddel og/eller reaksjonstid. Videre kan det gjøres termodynamiske beregninger om Ag og Au vil danne en fastoppløsningsfase på nanonivå, eller studere segregerte Ag-Au nanopartikler ved forlenget varmebehandling og undersøke om grunnstoffene vil diffundere inn i hverandre, som kan undersøkes via operando TEM-eksperimenter.

I $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikkelprøvene som ble syntetisert med en høy metallionkonsentrasjon, ble det observert dannelse av kubeformede agglomerater og tilstedeværelse av Cl ($\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$). Ved å utforske andre Au-metallforløpere som ikke inneholder Cl, kan problemet med utfelling av AgCl unngås som kan føre til bedre betingelser for å danne fastoppløselige Ag-Au nanopartikler. Ved bruk av en metallforløper som ikke inneholder Cl (eller andre halogener), vil det ikke være nødvendig å ta hensyn til en lav metallionkonsentrasjon, som gjør det mulig å opparbeide mer produkt per syntese. Videre ville det vært interessant å utforske om andre reaksjonsbetingelser kombinert med en høyere metallionkonsentrasjon kunne ført til en redusert (< 10 nm) partikkelstørrelse. Det kunne blitt brukt videre til å studere Ag^+ -oppløsningsprosessen til små (< 10 nm) versus store (> 30 nm) Ag-Au nanopartikler.

Det ble utført Ag^+ -konsentrasjonsmålinger av kommersielle Sigma-Aldrich Ag- og egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikkelsuspensjoner, hvor Ag^+ -oppløsningsprosessen ble forstyrret av flere parallelle sidereaksjoner som blant annet partikkelagglomerering. I det videre arbeidet med å kunne studere Ag^+ -oppløsningen av frittstående nanopartikler i kolloidale suspensjoner, foreslås det å bruke en sterisk stabilisator som for eksempel PVP for å unngå vekselvirkning med Ag^+ -ionene i løsningen. Ved å erstatte den elektrostatisk stabiliseringen med en sterisk stabilisering, er det behov for et nytt reduksjonsmiddel da natriumsitrat fungerte både som surfaktant/reduksjonsmiddel i dette arbeidet. Etersom natriumsitrat er et mildt reduksjonsmiddel og kan resultere i en bred partikkelstørrelsesfordeling med ulik morfologi [77], hadde det vært interessant å teste natriumborhydrid (NaBH_4) som er et sterkere reduksjonsmiddel og er mye brukt i fremstilling av Ag-Au ved termisk reduksjon i vandig miljø (se tidligere arbeid delkap. 1.3.2, Tabell 2). Et sterkere reduksjonsmiddel kan legge til rette for en mer simultan reduksjon av metallforløperne, som igjen kan

føre til dannelse av fastoppløselige partikler, men som tidligere nevnt avhenger også av andre synteseparametere. I dette arbeidet ble Ag^+ -oppløsningsprosessen til segregerte Ag-Au nanopartikler studert. Det vil derfor være av videre interesse å studere Ag^+ -oppløsningsprosessen til fastoppløselige partikler for å sammenligne med de segregerte.

I den videre utviklingen med å fremstille et optimalt modellsystem for Ag^+ -oppløsningsstudier av $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler, burde faste substrater som for eksempel filterpapir utforskes som bæremateriale. Det vil gi et mer kontrollert system hvor nanopartiklene kan immobiliseres på materialet. For å videre kunne studere Ag^+ -oppløsningsprosessen til sølvbaserte nanopartikler i et reelt system, foreslås det å implementere en programvare til Ag^+ -konsentrasjonsmålinger som i tillegg kan studere konkurrerende likevekter av anioner som for eksempel sulfider og klorider, som vil finnes i reelt drikkevann. På den måten kan effekten av konkurrerende sidereaksjoner som kan påvirke Ag^+ -konsentrasjonen studeres parallelt.

Når Ag^+ -ion oppløsningsprosessen til $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler er kartlagt, kan det kontrollerbare modellsystemet brukes videre til antibakterielle tester. Videre er det av stor interesse å prøve ut den antibakterielle effekten i et reelt system, under forutsetning av at parametere som partikkelstørrelse, sammensetning, grunnstoffordeling og eventuell interaksjon med andre ioner i vann som kan konkurrere med Ag^+ -ionene fra sølvoppløsningsprosessen er under kontroll.

8 Litteraturliste

1. *Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017. Special focus on inequalities.*, in New York: United Nations Children's Fund (UNICEF) and World Health Organization (WHO). 2019, WHO/UNICEF.
2. Qu, X., P.J.J. Alvarez, and Q. Li, *Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment*. Water Research, 2013. **47**(12): p. 3931-3946.
3. UNICEF. *Rent vann for alle barn*. 2019 [cited 2019 20.12]; Available from: <https://www.unicef.no/rent-vann>.
4. *FNs bærekraftsmål*. 2019 [cited 2019 20.12]; Available from: <https://www.fn.no/Om-FN/FNs-baerekraftsmaal>.
5. *Water, Sanitation and Hygiene*. 2020 [cited 2020 15.01]; Available from: <https://www.unwater.org/water-facts/water-sanitation-and-hygiene/>.
6. Foldbjerg, R., X. Jiang, T. Miclăuş, C. Chen, H. Autrup, and C. Beer, *Silver nanoparticles – wolves in sheep's clothing?* Toxicology Research, 2015. **4**(3): p. 563-575.
7. Xiu, Z.-M., J. Ma, and P.J.J. Alvarez, *Differential effect of common ligands and molecular oxygen on antimicrobial activity of silver nanoparticles versus silver ions*. Environmental science & technology, 2011. **45**(20): p. 9003-9008.
8. Loza, K., J. Diendorf, C. Sengstock, L. Ruiz-Gonzalez, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, M. Köller, and M. Epple, *The dissolution and biological effects of silver nanoparticles in biological media*. 2014: Cambridge, U.K. :. p. 1634.
9. Le Ouay, B. and F. Stellacci, *Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight*. Nano Today, 2015. **10**(3): p. 339-354.
10. World Health, O. and S. International Programme on Chemical, *Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2, Health criteria and other supporting information*. 1996, World Health Organization: Geneva.
11. Liu, J. and R.H. Hurt, *Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(6): p. 2169-2175.
12. Hajipour, M.J., K.M. Fromm, A. Akbar Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I.R.d. Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W.J. Parak, and M. Mahmoudi, *Antibacterial properties of nanoparticles*. Trends in Biotechnology, 2012. **30**(10): p. 499-511.
13. Wang, L., C. Hu, and L. Shao, *The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future.(Drug overview)*. International Journal of Nanomedicine, 2017. **12**: p. 1227.
14. Zinjarde, S., *Bio-inspired nanomaterials and their applications as antimicrobial agents*. Chronicles of Young Scientists, 2012. **3**(1): p. 74-81.
15. Dizaj, S.M., F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M.H. Zarrintan, and K. Adibkia, *Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles*. Materials Science and Engineering: C, 2014. **44**: p. 278-284.
16. Tamayo, L., M. Azócar, M. Kogan, A. Riveros, and M. Páez, *Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces*. Materials Science and Engineering: C, 2016. **69**: p. 1391-1409.
17. Malarkodi, C., S. Rajeshkumar, K. Paulkumar, M. Vanaja, G. Gnanajobitha, and G. Annadurai, *Biosynthesis and Antimicrobial Activity of Semiconductor Nanoparticles against Oral Pathogens*. Bioinorganic Chemistry and Applications, 2014. **2014**: p. 11.
18. Adam, S., *Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for antibacterial puposes, in Department of Chemical Engineering*. 2018, University of Cape Town.

19. Li, Q., S. Mahendra, D.Y. Lyon, L. Brunet, M.V. Liga, D. Li, and P.J.J. Alvarez, *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications*. Water Research, 2008. **42**(18): p. 4591-4602.
20. Killingland, L.K., *Norge må forby sølv i forbruksvarer*, in *Aftenposten*. 2014.
21. Morones, J.R., J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramírez, and M.J. Yacaman, *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. Nanotechnology, 2005. **16**(10): p. 2346-2353.
22. Eckhardt, S., P.S. Brunetto, J. Gagnon, M. Priebe, B. Giese, and K.M. Fromm, *Nanobio silver: its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine*. Chemical reviews, 2013. **113**(7): p. 4708-4754.
23. SonDI, I. and B. Salopek-SonDI, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **275**(1): p. 177-182.
24. Feng, Q.L., J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, and J.O. Kim, *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. Journal of Biomedical Materials Research, 2000. **52**(4): p. 662-668.
25. Vance, M. and L. Marr, *Environmental and Human Health Risks of Aerosolized Silver Nanoparticles*. Journal of the Air & Waste Management Association (1995), 2010. **60**: p. 770-81.
26. Adamczyk, Z., M. Oćwieja, H. Mrowiec, S. Walas, and D. Lupa, *Oxidative dissolution of silver nanoparticles: A new theoretical approach*. Journal of Colloid and Interface Science, 2016. **469**: p. 355-364.
27. Xiu, Z.-m., Q.-b. Zhang, H.L. Puppala, V.L. Colvin, and P.J.J. Alvarez, *Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles*. Nano Letters, 2012. **12**(8): p. 4271-4275.
28. Zhang, W., Y. Yao, N. Sullivan, and Y. Chen, *Modeling the Primary Size Effects of Citrate-Coated Silver Nanoparticles on Their Ion Release Kinetics*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(10): p. 4422-4428.
29. Pal, S., Y.K. Tak, and J.M. Song, *Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli*. Applied and Environmental Microbiology, 2007. **73**(6): p. 1712.
30. Jiang, X., T. Miclăuș, L. Wang, R. Foldbjerg, D.S. Sutherland, H. Autrup, C. Chen, and C. Beer, *Fast intracellular dissolution and persistent cellular uptake of silver nanoparticles in CHO-K1 cells: implication for cytotoxicity*. Nanotoxicology, 2015. **9**(2): p. 181-189.
31. You, C., C. Han, X. Wang, Y. Zheng, Q. Li, X. Hu, and H. Sun, *The progress of silver nanoparticles in the antibacterial mechanism, clinical application and cytotoxicity*. Molecular Biology Reports, 2012. **39**(9): p. 9193-9201.
32. Cowart, D.A., S.M. Guida, S.I. Shah, and A.G. Marsh, *Effects of Ag nanoparticles on survival and oxygen consumption of zebra fish embryos, Danio rerio*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2011. **46**(10): p. 1122-1128.
33. Lansdown, A., *Silver in Health Care: Antimicrobial Effects and Safety in Use*.
34. Santamaria, A., *Historical Overview of Nanotechnology and Nanotoxicology*, in *Nanotoxicity: Methods and Protocols*, J. Reineke, Editor. 2012, Humana Press: Totowa, NJ. p. 1-12.
35. Xiong, Y. and X. Lu, *Metallic Nanostructures: From Controlled Synthesis to Applications*. 2015 ed. 2015, Cham: Cham: Springer International Publishing.
36. Freestone, I., N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, *The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology*. Gold Bulletin, 2007. **40**(4): p. 270-277.
37. Trügler, A., R. Hull, C. Jagadish, Y. Kawazoe, R.M. Osgood, J. Parisi, T.-Y. Seong, S.-I. Uchida, and Z.M. Wang, *Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Basic Principles and Simulation*. Springer Series in Materials Science. Vol. 232. 2016, Cham: Cham: Springer International Publishing.

38. *Quantum Dots*. Sigma-Aldrich [cited 2020 10.03]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>.
39. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials*. Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications. 2004: Imperial College Press.
40. Cademartiri, L., G.A. Ozin, *Concepts of Nanochemistry*. 2009: WILEY-VCH.
41. Gao, F. and Z. Gu, *Melting Temperature of Metallic Nanoparticles*, in *Handbook of Nanoparticles*, M. Aliofkhaezai, Editor. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 661-690.
42. Chakravarty, C., P.G. Debenedetti, and F.H. Stillinger, *Lindemann measures for the solid-liquid phase transition*. The Journal of Chemical Physics, 2007. **126**(20).
43. Tilley, R., *Understanding Solids*. Second Edition ed. 2013: Wiley.
44. Winter, M. *Web elements*. The periodic table of the elements [cited 2019 07.08.19]; Available from: <https://www.webelements.com/>.
45. Yeo, S.C., D.H. Kim, K. Shin, and H.M. Lee, *Phase diagram and structural evolution of Ag–Au bimetallic nanoparticles: molecular dynamics simulations*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(8): p. 2791-2796.
46. *ASM Alloy Phase Diagram Database*. Silver-Gold Binary Phase Diagram [cited 2020 22.05]; Available from: <https://matdata.asminternational.org/apd/index.aspx>.
47. *Silver: crystal structures*. [cited 2020 07.02]; Available from: https://www.webelements.com/silver/crystal_structure.html.
48. *Gold: crystal structures*. [cited 2020 07.02]; Available from: https://www.webelements.com/gold/crystal_structure.html.
49. Wyckoff, R.W.G. *Crystallography Open Database (COD) Ag*. 1963 [cited 2020 26.05]; Available from: <http://www.crystallography.net/cod/9008459.html>.
50. Wyckoff, R.W.G. *Crystallography Open Database (COD) Au*. 1963 [cited 2020 26.05]; Available from: <http://www.crystallography.net/cod/9008463.html>.
51. Link, S., Z.L. Wang, and M.A. El-Sayed, *Alloy Formation of Gold–Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(18): p. 3529-3533.
52. Rodríguez-González, B., A. Burrows, M. Watanabe, C.J. Kiely, and L.M. Liz Marzán, *Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(17): p. 1755-1759.
53. Sánchez-Ramírez, J.F., U. Pal, L. Nolasco-Hernández, J. Mendoza-Álvarez, and J.A. Pescador-Rojas, *Synthesis and Optical Properties of Au-Ag Alloy Nanoclusters with Controlled Composition*. Journal of Nanomaterials, 2008. **2008**(1).
54. Ristig, S., O. Prymak, K. Loza, M. Gocyla, W. Meyer-Zaika, M. Heggen, D. Raabe, and M. Epple, *Nanostructure of wet-chemically prepared, polymer-stabilized silver–gold nanoalloys (6 nm) over the entire composition range*. Journal of Materials Chemistry B, 2015. **3**(23): p. 4654-4662.
55. Lubarda, V.A., *On the effective lattice parameter of binary alloys*. Mechanics of Materials, 2003. **35**(1): p. 53-68.
56. Venudhar, Y.C., Lyengar, L., Rao, K. K. V, *Journal of the less-common metals : international journal on their chemistry and metallurgy*. Journal of the less-common metals : international journal on their chemistry and metallurgy, 1978: p. 41-46.
57. Naidu, S.V.N. and C.R. Houska, *X-Ray Determinations of the Debye Temperatures and Thermal Expansions for the Pd–Ag–Au System*. Journal of Applied Physics, 1971. **42**(12): p. 4971-4975.
58. Banerjee, S., K. Loza, W. Meyer-Zaika, O. Prymak, and M. Epple, *Structural Evolution of Silver Nanoparticles during Wet-Chemical Synthesis*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(2): p. 951-957.

59. Tiedemann, D., U. Taylor, C. Rehbock, J. Jakobi, S. Klein, W.A. Kues, S. Barcikowski, and D. Rath, *Reprotoxicity of gold, silver, and gold–silver alloy nanoparticles on mammalian gametes*. *Analyst*, 2014. **139**(5): p. 931-942.
60. Gonzalez, C.M., Y. Liu, and J.C. Scaiano, *Photochemical Strategies for the Facile Synthesis of Gold–Silver Alloy and Core–Shell Bimetallic Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(27): p. 11861-11867.
61. Rioux, D. and M. Meunier, *Seeded Growth Synthesis of Composition and Size-Controlled Gold–Silver Alloy Nanoparticles*. *J. Phys. Chem. C*, 2015. **119**(23): p. 13160-13168.
62. Csapó, E., A. Oszkó, E. Varga, Á. Juhász, N. Buzás, L. Kőrösi, A. Majzik, and I. Dékány, *Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)–shell(Au) nanoparticles*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012. **415**: p. 281-287.
63. Zhang, M.-X., R. Cui, J.-Y. Zhao, Z.-L. Zhang, and D.-W. Pang, *Synthesis of sub-5 nm Au–Ag alloy nanoparticles using bio-reducing agent in aqueous solution*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(43): p. 17080-17082.
64. Chen, H.M., R.S. Liu, L.Y. Jang, J.F. Lee, and S.F. Hu, *Characterization of core–shell type and alloy Ag/Au bimetallic clusters by using extended X-ray absorption fine structure spectroscopy*. *Chemical Physics Letters*, 2006. **421**(1): p. 118-123.
65. Mallin, M.P. and C.J. Murphy, *Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au–Ag Alloy Nanoparticles*. *Nano Letters*, 2002. **2**(11): p. 1235-1237.
66. Ristig, S., D. Kozlova, W. Meyer-Zaika, and M. Epple, *An easy synthesis of autofluorescent alloyed silver–gold nanoparticles*. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014. **2**(45): p. 7887-7895.
67. Sun, Y. and Y. Xia, *Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm*. *The Analyst*, 2003. **128**: p. 686-91.
68. Turkevich, J., P.C. Stevenson, and J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. *Discussions of the Faraday Society*, 1951. **11**(0): p. 55-75.
69. Banerjee, M., S. Sharma, A. Chattopadhyay, and S. Ghosh, *Enhanced antibacterial activity of bimetallic gold–silver core–shell nanoparticles at low silver concentration*. *Nanoscale*, 2011. **3**: p. 5120-5.
70. Rivas, L., S. Sanchez-Cortes, J.V. García-Ramos, and G. Morcillo, *Mixed Silver/Gold Colloids: A Study of Their Formation, Morphology, and Surface-Enhanced Raman Activity*. *Langmuir*, 2000. **16**(25): p. 9722-9728.
71. Srnová-Šloufová, I., F. Lednický, A. Gemperle, and J. Gemperlová, *Core–Shell (Ag)Au Bimetallic Nanoparticles: Analysis of Transmission Electron Microscopy Images*. *Langmuir*, 2000. **16**(25): p. 9928-9935.
72. Freeman, R.G., M.B. Hommer, K.C. Grabar, M.A. Jackson, and M.J. Natan, *Ag-Clad Au Nanoparticles: Novel Aggregation, Optical, and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(2): p. 718-724.
73. Mott, D., N.T.B. Thuy, Y. Aoki, and S. Maenosono, *Aqueous synthesis and characterization of Ag and AgAu nanoparticles: addressing challenges in size, monodispersity and structure*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2010. **368**(1927): p. 4275-4292.
74. Mahl, D., J. Diendorf, S. Ristig, C. Greulich, Z.-A. Li, M. Farle, M. Köller, and M. Epple, *Silver, gold, and alloyed silver–gold nanoparticles: characterization and comparative cell-biologic action*. *An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology*, 2012. **14**(10): p. 1-13.
75. Li, T., B. Albee, M. Alemayehu, R. Diaz, L. Ingham, S. Kamal, M. Rodriguez, and S. Whaley Bishnoi, *Comparative toxicity study of Ag, Au, and Ag–Au bimetallic nanoparticles on *Daphnia magna**. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010. **398**(2): p. 689-700.
76. Pal, A., S. Shah, V. Kulkarni, R.S.R. Murthy, and S. Devi, *Template free synthesis of silver–gold alloy nanoparticles and cellular uptake of gold nanoparticles in Chinese Hamster Ovary cell*. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. **113**(1): p. 276-282.

77. Ranoszek-Soliwoda, K., E. Tomaszewska, E. Socha, P. Krzyczmonik, A. Ignaczak, P. Orłowski, M. Krzyżowska, G. Celichowski, and J. Grobelny, *The role of tannic acid and sodium citrate in the synthesis of silver nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2017. **19**(8): p. 273.
78. Thanh, N.T.K., N. Maclean, and S. Mahiddine, *Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution*. Chemical Reviews, 2014. **114**(15): p. 7610-7630.
79. Polte, J., *Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective*. CrystEngComm, 2015. **17**(36): p. 6809-6830.
80. Kwon, S.G. and T. Hyeon, *Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods*. Small, 2011. **7**(19): p. 2685-2702.
81. Thakore, S.D., A. Sood, and A.K. Bansal, *Emerging role of primary heterogeneous nucleation in pharmaceutical crystallization*. Drug Development Research. **n/a**(n/a).
82. Hornyak, G.L., *Introduction to nanoscience & nanotechnology*. 2009, Boca Raton, Fla: CRC Press.
83. Diemer Jr, R.B. and J.H. Olson, *Bivariate moment methods for simultaneous coagulation, coalescence and breakup*. Journal of Aerosol Science, 2006. **37**(3): p. 363-385.
84. Baronov, A., K. Bufkin, D.W. Shaw, B.L. Johnson, and D.L. Patrick, *A simple model of burst nucleation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(32): p. 20846-20852.
85. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
86. Cunningham, A. and T. Bürgi, *Bottom-up Organisation of Metallic Nanoparticles*, in *Amorphous Nanophotonics*, C. Rockstuhl and T. Scharf, Editors. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-37.
87. Ambrosi, M., E. Fratini, P. Canton, S. Dankesreiter, and P. Baglioni, *Bottom-up/top-down synthesis of stable zirconium hydroxide nanophases*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(44): p. 23497-23505.
88. Toshima, N. and T. Yonezawa, *Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications*. New Journal of Chemistry, 1998. **22**(11): p. 1179-1201.
89. Schmid, G., *Nanoparticles From Theory to Application*. 2004: Weinheim: Wiley-VCH.
90. Fievet, F., J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, *Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles*. Solid State Ionics, 1989. **32-33**: p. 198-205.
91. Kharissova, O.V., B.I. Kharisov, C.M. Oliva González, Y.P. Méndez, and I. López, *Greener synthesis of chemical compounds and materials*. Royal Society Open Science, 2019. **6**(11).
92. Prat, D., O. Pardigon, H.-W. Flemming, S. Letestu, V. Ducandas, P. Isnard, E. Guntrum, T. Senac, S. Ruisseau, P. Cruciani, and P. Hosek, *Sanofi's Solvent Selection Guide: A Step Toward More Sustainable Processes*. Organic Process Research & Development, 2013. **17**(12): p. 1517-1525.
93. van Embden, J., A.S.R. Chesman, and J.J. Jasieniak, *The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(7): p. 2246-2285.
94. Hiemenz, P.C. and R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*. 3rd ed., rev. and expanded. ed. 1997, New York: Marcel Dekker.
95. Butt, H.-J., K. Graf, and M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*. 3rd, revised and enlarged ed. ed. 2013, Weinheim: Wiley-VCH.
96. Holmberg, K., D.O. Shah, and M.J. Schwuger, *Handbook of applied surface and colloid chemistry : Vol. 2*. Vol. 2. 2002, Chichester: Wiley.
97. Mittal, R.K.K.L., *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 4: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants Vol. 4, Detection, characterization, and analysis of contaminants*. 2012, US: William Andrew: US.
98. Tadros, T., *Electrostatic and Steric Stabilization of Colloidal Dispersions*. 2012. 153-172.

99. Tan, T.B., N.S. Yussof, F. Abas, H. Mirhosseini, I.A. Nehdi, and C.P. Tan, *Stability evaluation of lutein nanodispersions prepared via solvent displacement method: The effect of emulsifiers with different stabilizing mechanisms*. Food Chemistry, 2016. **205**: p. 155-162.
100. Nayfeh, M.H., *Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerenes*. 2018, Amsterdam, Netherlands ;: Elsevier - Health Sciences Division. 169-203.
101. *Trisodium citrate*. 2020 [cited 2020 08.04]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Trisodium_citrate.
102. Rodrigues, T.S., M. Zhao, T.-H. Yang, K.D. Gilroy, A.G.M. da Silva, P.H.C. Camargo, and Y. Xia, *Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: A Comprehensive Review on the Reductants*. Chemistry – A European Journal, 2018. **24**(64): p. 16944-16963.
103. An, K. and G.A. Somorjai, *Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis*. ChemCatChem, 2012. **4**(10): p. 1512-1524.
104. Jensen, M., *Synthesis and Characterization of Pt_{1-x}Pd Nanoparticles and their Suitability for NH₃ Oxidation Catalysis*, in *Kjemisk Institutt*. 2018, Universitetet i Oslo.
105. Muri, M.E., *Synthesis and characterization of free standing Pt-Rh nanoparticles, and 2 wt. % Pt_{0.70}Rh_{0.30}/Al₂O₃ and 20 wt. % Co_{1-x}Rex/Al₂O₃ (0.00 ≤ x ≤ 0.15) metal-on-support catalysts in Kjemisk institutt*. 2015, Universitetet i Oslo.
106. Souza, S., S. Souza, and S.P. Toledo, *Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies*. Materials Research, 2000. **3**.
107. Andrade, F.A.C., L.C.d.O. Vercik, F.J. Monteiro, and E.C.d.S. Rigo, *Preparation, characterization and antibacterial properties of silver nanoparticles–hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method*. Ceramics International, 2016. **42**(2, Part A): p. 2271-2280.
108. Leng, Y., *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 2013, Weinheim, Germany: Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
109. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2 ed. 2009, Boston, MA: Boston, MA: Springer US.
110. JEOL, *Scanning Electron Microscope A To Z Basic Knowledge For Using SEM. User Guide*.
111. *Transmission Electron Microscopy*. 2020 [cited 2020 19.03]; Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy.
112. *XRD Principle*. 2020 [cited 2020 12.04]; Available from: <https://ywcmatsci.yale.edu/principle-0>.
113. Tilley, R.J.D., *Understanding Solids: the science of materials*. 2nd edition ed. 2013: Wiley.
114. *Aktivitet*. 2019; Available from: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/a/aktivitet.html>.
115. *Ion-Selective Electrodes*. 2019 [cited 2019 30.09]; Available from: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/03_Ion-Selective_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/03_Ion-Selective_Electrodes).
116. *Ion Selective Electrode Theory*. [cited 2019 01.10]; Available from: <https://ionode.com/theory/ion-selective-theory>.
117. Hu, J., A. Stein, and P. Bühlmann, *Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016. **76**: p. 102-114.
118. 2019; Available from: https://chem.libretexts.org/Courses/Northeastern_University/11%3A_Electrochemical_Methods/11.2%3A_Potentiometric_Methods.
119. Lai, C.-Z., M.A. Fierke, R. Corrêa Da Costa, J.A. Gladysz, A. Stein, and P. Bühlmann, *Highly selective detection of silver in the low ppt range with ion-selective electrodes based on ionophore-doped fluororous membranes*. Analytical chemistry, 2010. **82**(18): p. 7634.
120. Meyerhoff, M.E. and W.N. Opdycke, *Ion-Selective Electrodes*, in *Advances in Clinical Chemistry*, H.E. Spiegel, Editor. 1986, Elsevier. p. 1-47.

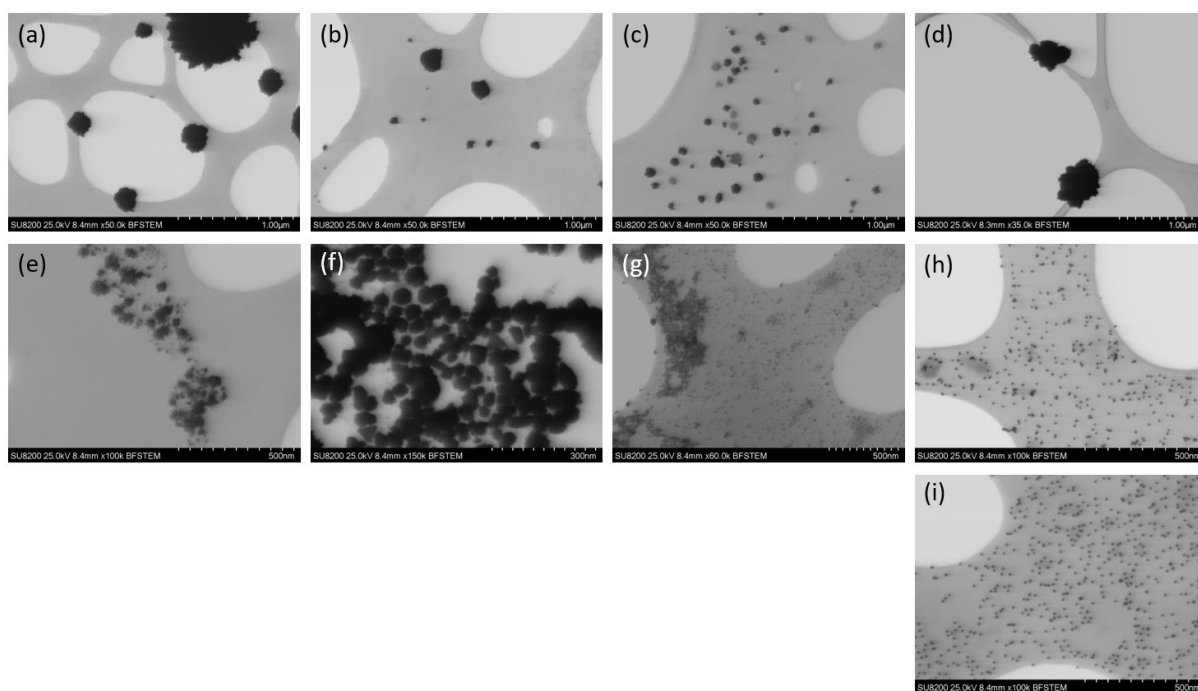
121. Generalic, E. *Solubility product constants*. 2020 [cited 2020 04.02]; Available from: https://www.periodni.com/solubility_product_constants.html.
122. Scientific, T., *User Guide Silver/Sulfide Ion Selective Electrode*. 2007, Thermo Fischer Scientific: Thermo Fischer Scientific.
123. Jacobsen, E. *Nernsts ligning*. 2016 [cited 2019 18.09]; Available from: https://snl.no/Nernsts_ligning.
124. Thompson, M.L. and L.J. Kateley, *The Nernst Equation: Determination of Equilibrium Constants for Complex Ions of Silver*. *Journal of Chemical Education*, 1999. **76**(1): p. 95.
125. BRUKER. *ESPRIT 2 Software for Micro- and Nano-Analysis*. [cited 2020 31.03]; Available from: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/eds-wds-ebstd-sem-micro-xrf-and-sem-micro-ct/esprit-2.html>.
126. *Velox Software For Electron Microscopes*. [cited 2020 31.03]; Available from: <https://www.thermofisher.com/no/en/home/electron-microscopy/products/software-em-3d-vis/velox-software.html>.
127. Haugnes, M.G. *Titan - mikroskopet som kan "se" atomer* 2015 [cited 2020 31.03]; Available from: <https://titan.uio.no/naturvitenskap-teknologi/2020/titan-mikroskopet-som-kan-se-atomer>.
128. *ImageJ An open platform for scientific image analysis*. [cited 2020 31.03]; Available from: <https://imagej.net/Welcome>.
129. *BRUKER APEX3 Suite Software*. [cited 2020 23.04]; Available from: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/single-crystal-x-ray-diffraction/sc-xrd-software/apex3.html>.
130. Wragg, D., *Procedure for Powder Diffraction on Single Crystal RECX-4*. Universitetet i Oslo: NAFUMA group, University of Oslo.
131. Elzey, S. and V.H. Grassian, *Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010. **12**(5): p. 1945-1958.
132. Alissawi, N., V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, I. Kocabas, V. Chakravadhanula, L. Kienle, D. Garbe-Schönberg, and F. Faupel, *Effect of gold alloying on stability of silver nanoparticles and control of silver ion release from vapor-deposited Ag–Au/polytetrafluoroethylene nanocomposites*. *The journal of gold science, technology and applications*, 2013. **46**(1): p. 3-11.
133. Besner, S.b. and M. Meunier, *Femtosecond Laser Synthesis of AuAg Nanoalloys: Photoinduced Oxidation and Ions Release*. *J. Phys. Chem. C*, 2010. **114**(23): p. 10403-10409.
134. Zaporozhchenko, V., R. Podschun, U. Schürmann, A. Kulkarni, and F. Faupel, *Physico-chemical and antimicrobial properties of co-sputtered Ag–Au/PTFE nanocomposite coatings*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(19): p. 4904-4908.
135. Bundli, S., P. Dhak, M. Jensen, A.E. Gunnæs, P.D. Nguyen, H. Fjellvåg, and A.O. Sjøstad, *Controlled alloying of Pt-Rh nanoparticles by the polyol approach*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. **779**: p. 879-885.
136. Yavasheva, T.G., *A Fundamental Study of Pt100-xNix Nanoparticles: Synthesis and Characterization*, in *Kjemisk Institutt*. 2019, Universitetet i Oslo.
137. Christensen, I., *Syntese og karakterisering av Ag-Pt nanopartikler for antibakterielle formål*, in *Kjemisk institutt*. 2020, Universitetet i Oslo.
138. Djokić, S., *Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver Citrate Complexes*. *Bioinorg Chem Appl*, 2008. **2008**: p. 436458-7.

9 Vedlegg

I dette vedlegget rapporteres resultatene som ikke passet inn i hovedteksten.

9.1 Reduksjonskinetikk til $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$

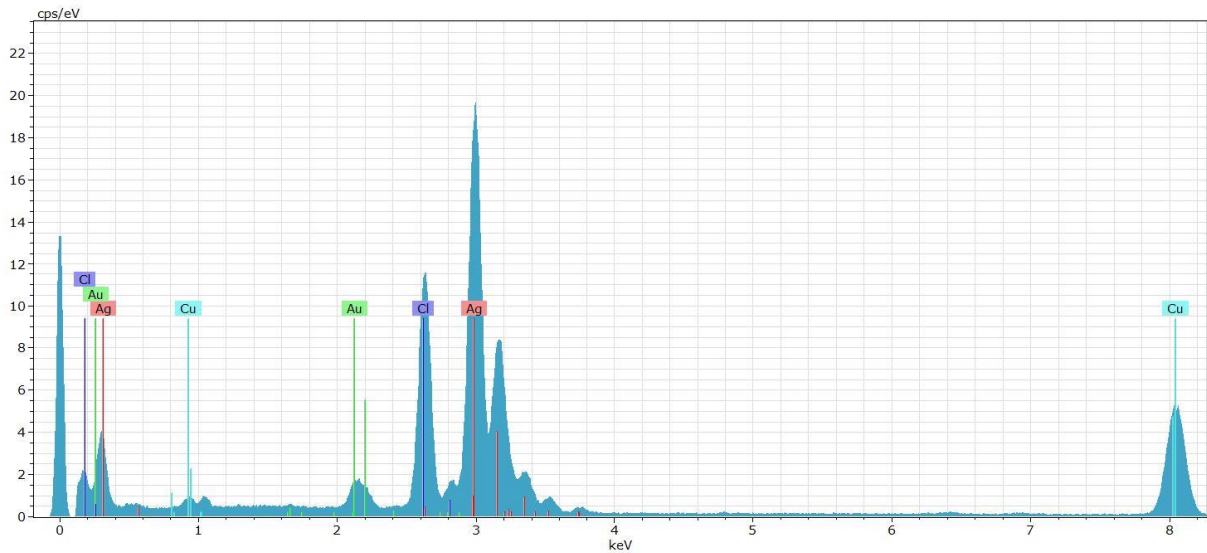
Kinetikkexperiment av Au-metallforløperen $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ der BF-STEM bilder av prøve 3 – 11 er presentert i Figur 82.



Figur 82: BF-STEM bilder av Au nanopartikler som er dannet fra reduksjon fra $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i et vandig miljø, med natriumsitrat som surfaktant og reduksjonsmiddel. Prøvene er tatt ut ved ulike suspensjonstemperaturer, der prøve 3 ved 50°C (a), prøve 4 ved 60°C (b), prøve 5 ved 70°C (c), prøve 6 ved 80 °C (d), prøve 7 ved 90 °C (e), prøve 8 ved 100 °C (f), prøve 9 ved 95 °C (g), prøve 10 ved 100°C (h) og prøve 11 ved 100°C (i).

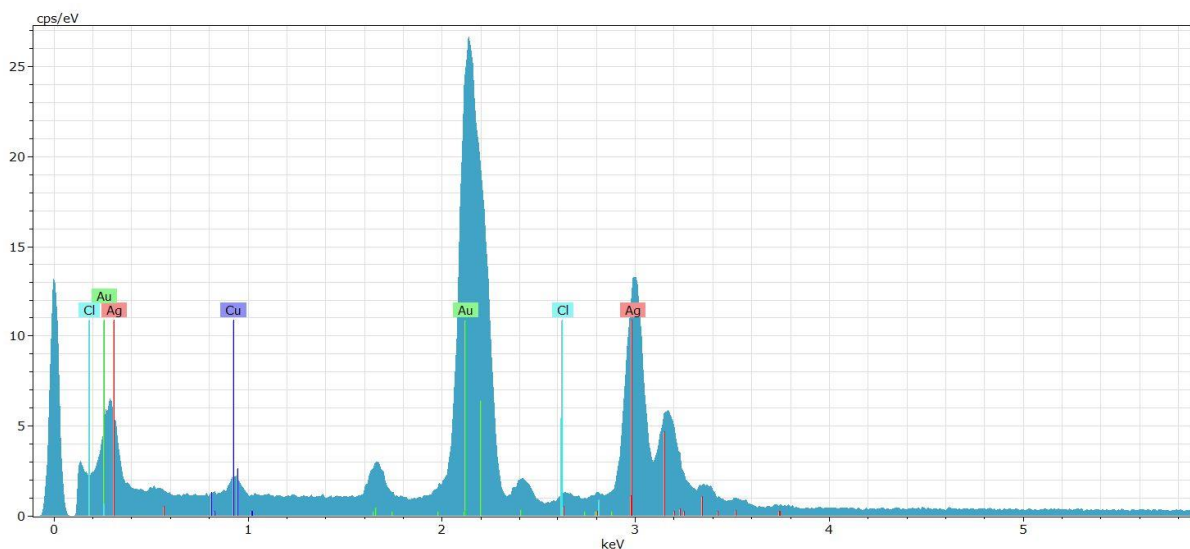
9.2 Grunnstofffordeling i $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikler

HAADF-STEM-EDS-analyser av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler syntetisert med høy metallionkonsentrasjon ble utført for å studere grunnstofffordelingen i partiklene. Figur 83 viser EDS-spekter av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler som inneholder Cl (tilhørende Figur 55, delkapittel 4.1.2.1).

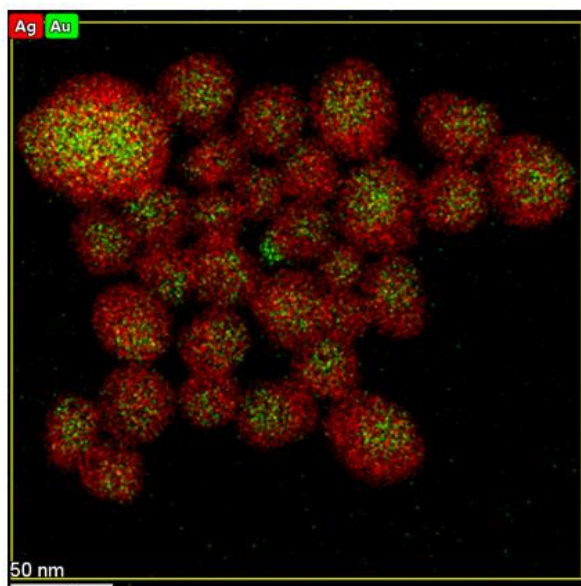


Figur 83: EDS-spekter av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler syntetisert med høy metallionkonsentrasjon.

HAADF-STEM-EDS-analyser av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler syntetisert med lav metallionkonsentrasjon ble utført for å studere grunnstofffordelingen i partiklene. Figur 84 viser EDS-spekter av kuber tilhørende Figur 60 (e) (delkapittel 4.1.2.2) hvor ikke Cl observeres.



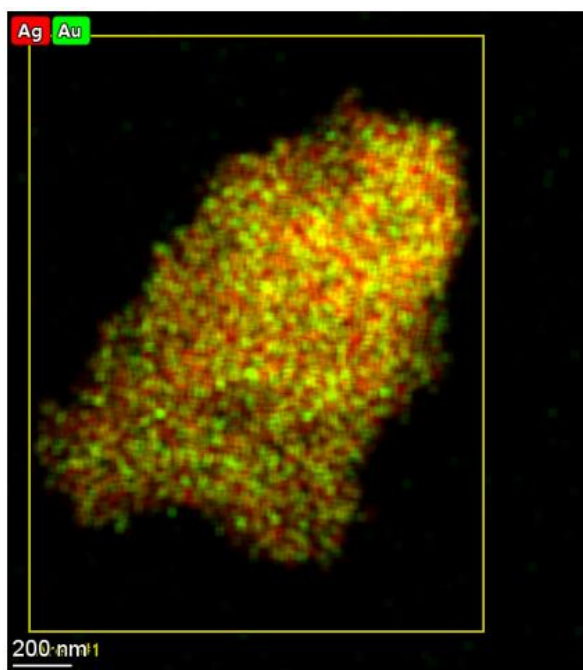
Figur 84: EDS-spekter av $\text{Ag}_{50}\text{Au}_{50}$ nanopartikler syntetisert med lav metallionkonsentrasjon.



Figur 85: EDS Ag-Au grunnstofffordelingskart av $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikler syntetisert med en lav metallionkonsentrasjon (syntesenummer 5 i Tabell 9, delkapittel 4.1.2), som viser EDS-området (gul firkant) den kvantitative analysen er utført på.

Tabell 11: Kjemisk sammensetning av grunnstoffene Ag og Au (atom %) med tilpasningsavvik (%) fra EDS-analysen av $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ nanopartikler (Figur 85) (syntesenummer 5 i Tabell 9, delkapittel 4.1.2).

Ag ₉₀ Au ₁₀		
Grunnstoff	Atom %	Tilpasningsavvik (%)
Ag	92	0,07
Au	8	0,22



Figur 86: EDS Ag-Au grunnstofffordelingskart av $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ nanopartikler syntetisert med en lav metallionkonsentrasjon (syntesenummer 8 i Tabell 9), som viser EDS-området (gul firkant) den kvantitative analysen er utført på.

Tabell 12: Kjemisk sammensetning av grunnstoffene Ag og Au (atom %) med tilpasningsavvik (%) fra EDS-analysen av $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ nanopartikler (Figur 86) (syntesenummer 8 i Tabell 9, delkapittel 4.1.2).

Ag ₉₅ Au ₅		
Grunnstoff	Atom %	Tilpasningsavvik (%)
Ag	93	0,04
Au	7	0,14

9.3 Metodeutvikling for kalibrering av elektrode

Tabell 13: Oversikt over kalibreringer som er utført i konsentrasjonsområdet 0,01 til 100 ppm (mg/L) med tilhørende elektrodepotensialverdier (mV). Kalibreringene ble utført over en tidsperiode på 30 dager.

Kalibrering nummer	Ag ⁺ - standardløsninger					Elektrode-potensial [mV]
	0,01 ppm	0,1 ppm	1 ppm	10 ppm	100 ppm	
1	78	109	166	227	287	
2	114	123	171	230	288	
3	77	124	175	231	288	
4	82	124	182	242	289	
5	63	126	173	232	290	

9.4 Ag⁺- konsentrasjonsmålinger av syntetiserte Ag_{100-x}Au_x nanopartikler

For å gjøre utregninger på utbytte (ved 100%) fra syntesene (syntesenummer 5, 8 og 10 i Tabell 9) som ble sendt til analyse hos Norlab, ble oppgitte verdier i Tabell 14 brukt.

Tabell 14: Oversikt over verdier som er brukt til utregninger av utbyttet av sølv fra utførte synteser som ble sendt til analyse hos Norlab (syntesenummer 5, 8 og 10 i Tabell 9, delkapittel 4.1.2). Tabellen gir informasjon om utveid masse (mg) sølvforløper AgNO₃ brukt i syntesen, antall mol sølvforløper (AgNO₃) benyttet i eksperimentet, antall mol metallisk sølv (Ag (0)) ved 100% utbytte, masse metallisk sølv Ag (0) (mg), mengde løsningsmiddel brukt til redispersering (mL), masse metallisk sølv per mL løsningsmiddel og masse metallisk sølv per L løsningsmiddel (ppm).

	m(AgNO ₃) [mg]	n(AgNO ₃) [mol]	n(Ag(0)) [mol]	m(Ag(0)) [mg]	Mengde løsningsmiddel redispersering [mL]	$\left[\frac{\text{mg}(\text{Ag}(0))}{\text{mL}}\right]$	$\left[\frac{\text{mg}(\text{Ag}(0))}{\text{L}}\right]$	[ppm]
Ag₉₀Au₁₀ (100 % utbytte)	3,8383	2,2596*10 ⁻⁵	2,2596*10 ⁻⁵	2,4374	16	0,1523	152,3	152,3
Ag₉₅Au₅ (100 % utbytte)	4,0600	2,3901*10 ⁻⁵	2,3901*10 ⁻⁵	2,5781	16	0,1611	161,1	161,1
Ag (100 % utbytte)	4,3000	2,5313*10 ⁻⁵	2,5313*10 ⁻⁵	2,7305	16	0,1707	170,7	170,7

Egensyntetiserte $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ nanopartikkelsuspensjoner ($x = 0, 5$ og 10) ble sendt til SINTEF Norlab i Porsgrunn for bestemmelse av det totale sølv- og gullinnholdet i nanopartiklene (syntesenummer 10, 11, 5, 6 og 8 i Tabell 9, delkapittel 4.1.2). Resultatet fra analysene som ble utført av SINTEF Norlab er presentert i Tabell 15 og Tabell 16.

Tabell 15: Oversikt over analyseresultatene fra SINTEF Norlab. Tabellen inneholder informasjon om parameter (Ag, Au), målte konsentrasjoner i (mg/L) for tilhørende prøver med nominell sammensetning $\text{Ag}_{100-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 5$ og 10).

		Prøve med nominell sammensetning				
		Ag (Syntese nr. 10)	Ag (Syntese nr. 11)	$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ (Syntese nr. 5)	$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ (Syntese nr. 6)	$\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$ (Syntese nr. 8)
Parameter	Benevning					
Ag	mg/L	71	103	119	108	119
Au	mg/L	-	-	20	26	10

Tabell 16: Informasjon om forholdet (i mol %) mellom Ag og Au i de bimetalliske nanopartiklene $\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$ og $\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$. Analysen er utført av SINTEF Norlab.

		Prøve med nominell sammensetning		
		Mol %	Mol %	Mol %
Parameter		$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$	$\text{Ag}_{90}\text{Au}_{10}$	$\text{Ag}_{95}\text{Au}_5$
Ag		92	88	96
Au		8	12	4

For å konvertere rådataene til Ag^+ -konsentrasjonsmålinger (mV) til konsentrasjon (ppm) ble ligningen tilhørende kurvetilpasningen til kalibreringskurven i Figur 73 (delkapittel 4.3.1) løst med hensyn på x (konsentrasjon):

$$y = 174,64 * x^{0,1329} \quad (22)$$

Løser ligning (22) (y elektrodepotensial (mV)) med hensyn på x (konsentrasjon i ppm):

$$x = \sqrt[0,1329]{\frac{y}{174,64}} \quad (23)$$

Setter inn rådata (mV) for y i ligning (23) og får konsentrasjon (x) i ppm.