

DAGMARA MALINA, AGNIESZKA SOBCZAK-KUPIEC, ZYGMUNT KOWALSKI*

NANOCZĄSTKI SREBRA – PRZEGLĄD CHEMICZNYCH METOD SYNTEZY

SILVER NANOPARTICLES – REVIEW OF CHEMICAL SYNTHESIS METHODS

Streszczenie

Nanocząstki srebra znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, ze względu na swoje niezwykle właściwości warunkowane nanometrycznymi rozmiarami. W niniejszym artykule omówiono wybrane chemiczne metody wytwarzania nanocząstek srebra.

Słowa kluczowe: synteza, nanocząstki srebra, nanotechnologia

Abstract

Silver nanoparticles are widely used in many industries due to their unusual properties, which are dependent on the nanometric sizes. The article presents selected chemical methods of silver nanoparticles producing.

Keywords: synthesis, silver nanoparticles, nanotechnology

* Mgr inż. Dagmara Malina, dr inż. Agnieszka Sobczak-Kupiec, prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Nanotechnologia – technologia działająca w skali nano – jest nową, interdyscyplinarną dziedziną nauki łączącą osiągnięcia m.in. chemii, biologii, fizyki, mechaniki, inżynierii oraz informatyki. Produkty nanotechnologii, np. nanocząstki, wykazują unikatowe własności fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, które uwarunkowane są ich nanometrycznymi rozmiarami. Wykorzystanie tych wyjątkowych cech nanocząstek pozwala na kontrolę wielu procesów na poziomie atomowym i molekularnym, a także stwarza możliwości tworzenia nowych urządzeń o niespotykanych dotąd funkcjach [1–4].

Nanocząstki wchodzące w skład licznych nanomateriałów zachowują właściwości fizykochemiczne charakterystyczne dla skali makro, a ponadto posiadają również szereg dodatkowych cech. Skutkiem zmniejszenia rozmiarów są m.in. zaburzenia funkcji falowej elektronów, w wyniku czego zmienia się całkowita energia układu odpowiadająca za stabilność termodynamiczną [5]. Nanocząstki srebra o średnicy 2,4 nm topią się w temperaturze ok. 360°C, podczas gdy nierozdrobnione srebro dopiero w 960°C [6]. Ponadto zmieniają się również wielkości fizyczne, takie jak przewodnictwo cieplne, elektryczne czy magnetyczne. Również właściwości optyczne są zależne od rozmiaru cząstek. Przykładowo czerwony roztwór koloidalnego złota zmienia się w żółty wraz ze wzrostem wielkości cząstek [5]. Kolejną bardzo ważną zaletą nanocząstek jest wysoki stosunek powierzchni do objętości, który jest tym większy, im mniejsza jest średnica, przez co aktywność chemiczna nanocząstek wzrasta [7]. Silnie rozwinięta powierzchnia właściwa ma znaczący wpływ na właściwości adsorpcyjne, reaktywność materiałów oraz inne właściwości, w tym aktywność przeciwdrobnoustrojową [3, 8].

Od kilku lat uwaga wielu naukowców skupia się wokół nanocząstek metali szlachetnych, m.in. wokół nanocząstek srebra. Srebro jest jednym z najwcześniej poznanych metali – najstarsze znane wykopaliska wskazują, że już 4000 lat p.n.e. metal ten był wykorzystywany przez Egipcjan. Na początku srebro stosowano do wyrobu ozdób, lecz z czasem doceniono niezwykle właściwości tego szlachetnego metalu. Zaczęto stosować srebro do konserwacji żywności, wody i mleka, stosowano srebrne folie na rany i oparzenia oraz różne roztwory srebra przeciwdziałające zakażeniom grzybiczym [9–11]. Jednakże nanocząstki srebra stosowane są nie tylko w zwalczaniu mikroorganizmów, również w optyce, elektronice i chemii odgrywają znaczną rolę, m.in. jako substraty do syntez, materiał katalityczny, sensory, przewodniki. Możliwa jest również nanomodyfikacja materiałów i surowców przez osadzanie nanocząstek srebra na nośnikach lub pokrywanie nimi różnych powierzchni, tak aby wykazywały właściwości biobójcze, dezodorujące, antystatyczne i impregnujące [2, 12, 13].

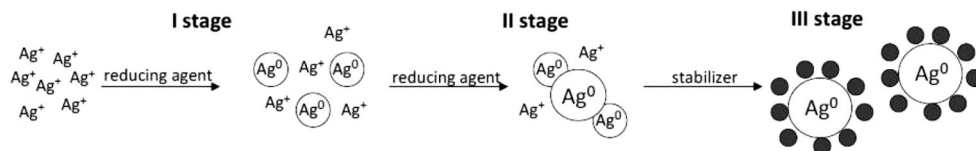
Ze względu na duże zainteresowanie nanocząstkami, sposoby tworzenia, stabilizacji i charakterystyka nanometrycznych cząstek stały się w ostatnich latach przedmiotem wielu badań. Wyróżnia się trzy główne grupy metod syntezy nanocząstek metali. Najbardziej rozpowszechnione oraz najliczniejsze są metody chemiczne. Drugą grupę stanowią metody fizykochemiczne wykorzystujące do otrzymania pożądanego produktu m.in. mikrofałę, ultradźwięki, naświetlanie, mechaniczne rozdrabnianie oraz różnego rodzaju matryce. Do trzeciej grupy zalicza się odkryte stosunkowo niedawno metody biochemiczne, zwane także biologicznymi, w których do syntezy nanocząstek stosuje się naturalne wyciągi roślinne oraz grzybowe i bakteryjne ekstrakty. Metody chemiczne w porównaniu z innymi metodami syntezy są najbardziej wydajne, łatwe i wygodne, gdyż nie wymagają skomplikowanej aparatury, natomiast otrzymane nanoproducty mogą być przechowywane przez długi czas bez znaczących strat w stabilności.

2. Chemiczne metody syntezy nanocząstek srebra

Istnieje wiele metod produkcji nanocząstek srebra metodami chemicznymi, jednakże najczęściej stosuje się redukcję chemiczną w roztworach wodnych lub alkoholowych, systemy odwrotnej miceli, zwane też mikroemulsjami oraz metody elektrochemiczne. Poniżej przedstawiono krótki opis każdej z wymienionych technik.

2.1. Redukcja chemiczna

Metoda chemicznej redukcji polega na redukcji soli srebra przez czynnik redukujący w obecności odpowiedniego stabilizatora, chroniącego nanocząstki srebra przed łączeniem się w większe agregaty [7]. Rozmiar, kształt, stan agregacji oraz stabilność, czyli ogólnie morfologię nanocząstek, można kontrolować przez dobór odpowiednich parametrów syntezy, takich jak np. stężenie soli srebra, stężenie stabilizatora czy stosunek molowy reduktora i soli srebra [2, 19]. Typowa synteza na drodze redukcji chemicznej składa się z trzech etapów. W pierwszym etapie redukcja soli srebrowych prowadzi do utworzenia wolnych atomów srebra, co jest rezultatem reakcji redoks, w których elektrony pochodzące od reduktora są przekazywane atomom srebra. Po redukcji atomy zderzają się ze sobą i tworzą stabilne 1–2 nm jądra, proces ten zwany jest nukleacją. W drugim etapie ma miejsce wzrost nanocząstek polegający na dalszej redukcji jonów metalu na powierzchni powstałych jąder, która trwa do momentu skonsumowania wszystkich jonów. Ostatni etap obejmuje dodanie środków stabilizujących, mających na celu zapobieganie agregacji nanocząstek [20, 21]. Warunki reakcji – środowisko reakcji, temperatura, pH, mieszanie, czas syntezy – są uzależnione od stosowanych odczynników oraz pożądanych kształtów i rozmiarów nanocząstek. Rysunek 1 przedstawia schemat tworzenia nanocząstek srebra na drodze redukcji chemicznej.



Rys. 1. Schemat tworzenia nanocząstek srebra na drodze redukcji chemicznej [20]

Fig. 1. Schematic formation of silver nanoparticles by chemical reduction [20]

Najczęściej stosowanym źródłem atomów srebra, we wszystkich metodach chemicznych, jest $AgNO_3$. W niektórych metodykach jony srebra dostarczane są przez inne sole, takie jak $AgBF_4$, $AgPF_6$ lub $AgClO_4$, jednakże w ich obecności początkowa szybkość reakcji zmniejsza się po około 10 minutach syntezy, podczas gdy w przypadku stosowania $AgNO_3$ obserwuje się stałe tempo syntezy przez całą reakcję [22]. Z kolei Zhou i in. do uzyskania pojedynczych srebrnych nanokryształów oraz nanodrutów wykorzystali $[KAg(CN)_2]$ jako źródło atomów srebra, witaminę C będącą reduktorem oraz poliwinylpirolidonem – PVP jako stabilizator [23].

Oprócz witaminy C do redukcji jonów srebra stosuje się etanol [12, 24], borowodorek sodu [7, 25, 26], cytrynian sodu [22, 27], formaldehyd [28], kwas galusowy [29], glikol etylenowy [19], D-glukozę [30] oraz bardziej złożone związki jak hydrochinon [22] czy utropina [31]. Niektóre metody syntezy nanosrebra nie wymagają stosowania reduktorów.

Metoda syntezy zaproponowana przez Hah i in. [32] oparta jest na otrzymaniu nanocząstek z alkoholowego roztworu AgNO_3 bez dodatku reduktora. W tej metodzie etanol dodawano do roztworu azotanu srebra w warunkach ciągłego mieszania, a następnie do powstałej mieszaniny dodano odpowiednią ilość organoalkoksylanów – stabilizatorów zawierających różne organiczne grupy funkcyjne. W innych strategiach syntezy, jeden związek chemiczny może być jednocześnie reduktorem oraz stabilizatorem. Šileikaitė i in. otrzymali nanocząstki srebra po dodaniu jedynie wodnego roztworu cytrynianu sodu do wrzącego wodnego roztworu azotanu srebra w warunkach gwałtownego mieszania [27]. Również kwas galusowy pełnił podwójną rolę podczas syntezy prowadzonej przez Martínez-Castañón i in. [29]. W niektórych przypadkach związki chemiczne będące reduktorami w jednej metodzie, mogą być wykorzystywane jako stabilizatory w innej, jak np. cytrynian sodu w metodzie syntezy opracowanej przez Patakfalvi i Dékány. Tutaj cytrynian sodu pełnił ważną funkcję w stabilizacji nanocząstek srebra, gdyż jego brak powodował agregację i wytrącanie się cząsteczek [22].

Spośród stosowanych stabilizatorów i środków ochronnych najpowszechniej stosuje się wspomniany wcześniej PVP [12, 24, 33]. Polimer ten dzięki unikalnej strukturze zapobiega łączeniu się nanocząstek i tworzeniu aglomeratów. PVP to homopolimer, którego poliwinylowy szkielet zawiera polarne grupy, w których atomy N oraz O wykazują silne powinowactwo do jonów i nanocząstek srebra, co sprawia, że cząsteczki PVP pokrywają powierzchnie nanocząstek, przeciwdziałając powstawaniu większych cząstek [12]. Innymi powszechnie stosowanymi środkami stabilizującymi są alkohol poliwinylowy – PVA [30], dodecylosiarczan sodu – SDS [7], bromek cetyltrimecetyloamoniowy – CTAB. [34], a także substytuty surfaktantów i polimerów – organoalkoksylany [32]. Warto zauważyć, że niektóre metody syntezy nie wymagają stosowania stabilizatorów do otrzymania nanocząstek srebra stabilnych przez kilka do kilkunastu miesięcy [35].

Rozmiar nanocząstek srebra (od 1 do ponad 100 nm), rozkład wielkości i kształt (np. sferyczny, sześcienny, trójkątny, dendrytyczny, drutu, pręta itp.) można kontrolować przez dobór odpowiednich warunków reakcji. Zwiększenie stosunku molowego sól:reduktor powoduje szybkie powstawanie dużej liczby jąder i w efekcie uzyskuje się małe, monodispersyjne nanocząstki metali. Z kolei zmniejszenie tego stosunku hamuje nukleację i prowadzi do powstawania większych nanocząstek o różnych rozmiarach [21]. W jednej z metod syntezy wraz ze zmniejszaniem się stężenia reduktora – hydrochinonu zaobserwowano wzrost średnicy nanocząstek [22]. W innej metodzie rozmiar można kontrolować poprzez różne proporcje stężeń reduktora i stabilizatora. Wykazano, że niski stosunek molowy PVP do AgNO_3 może być przyczyną niewielkiego stopnia pokrycia nanocząstek srebra przez cząsteczki stabilizatora, co powoduje zlepianie się nanocząstek, natomiast, w przypadku gdy stężenie stabilizatora jest dużo wyższe w porównaniu ze stężeniem soli metalu, np. gdy stosunek molowy PVP: AgNO_3 wynosi 10, nie formują się nanocząstki [24].

Powyższe przykłady obrazują, jak wiele metod syntezy nanocząstek srebra opracowano na drodze redukcji chemicznej. Metody te są tak rozpowszechnione, ponieważ pozwalają na uzyskanie dużych ilości nanocząstek w stosunkowo krótkim czasie, reakcje prowadzi się w łagodnych warunkach i, co najważniejsze, synteza nie wymaga skomplikowanej aparatury, co znacznie obniża koszty produkcji nanocząsteczek [2].

2.2. Mikroemulsje

Mikroemulsja jest to ciekła mieszanina wody, środka powierzchniowo czynnego – surfaktanta, oleju (mieszanina trójskładnikowa) oraz kosurfaktanta (mieszanina czteroskładni-

kowa). W zależności od proporcji poszczególnych składników i równowagi hydrofilowo-lipofilowej użytego surfaktanta mikrokrople w mikroemulsji mogą formować micide typu olej w wodzie (O/W) lub woda w oleju (W/O). Do otrzymywania nanocząstek metali stosuje się micide W/O. Mikroemulsje tego rodzaju (tzw. systemy odwrotnej miceli) są przezroczyste i składają się z kropeł wody o rozmiarach nanometrycznych zawieszonych w rozpraszającej fazie olejowej i stabilizowanych przez cząsteczki surfaktanta na granicy faz [36]. Krople wody otoczone surfaktantem stanowią specyficzne mikrośrodowisko, w którym zachodzą reakcje syntezy. W tych mikroreaktorach formują się nanocząstki, co oznacza, że reakcje nukleacji i wzrostu nanocząstek zachodzą wewnątrz miceli. Z kolei cząsteczki surfaktanta pełnią rolę stabilizatora i chronią przed aglomeracją, a także nadmiernym wzrostem nanocząstek, gdyż rozmiar nanocząstki jest ograniczony rozmiarem mikrokropki otoczonej warstwą środka powierzchniowo czynnego [2].

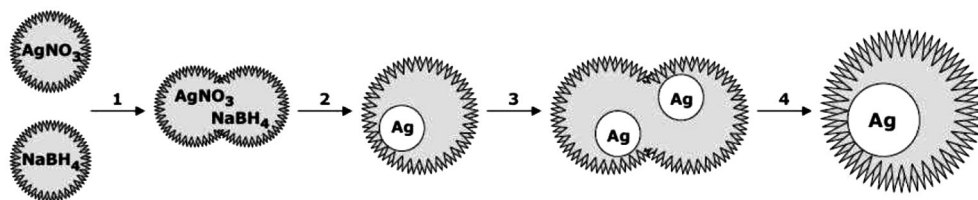
Typowa synteza nanocząstek srebra, jak również innych metali w systemie odwrotnej miceli, polega na zmieszaniu dwóch mikroemulsji zawierających odpowiednio sól srebrną oraz reduktor. Warto zauważyć, że w tej metodzie stosuje się te same środki redukujące, jakie stosowano w redukcji chemicznej, gdyż wewnątrz miceli zachodzi typowa redukcja jonów srebra. Po zamieszczeniu dwóch różnych mikroemulsji podczas kolizji mikrokropki następuje wymiana reagentów między micelami. Proces wymiany i kolejne reakcje zachodzące w micelach można podzielić na pięć głównych etapów [13, 37]:

1. Dyfuzja odwrotnych miceli prowadząca do kolizji.
2. Otwarcie warstwy surfaktanta na skutek kolizji.
3. Wymiana reagentów pomiędzy micelami drogą dyfuzji.
4. Reakcja pomiędzy solą metalu i reduktorem prowadząca do nukleacji i powstania jądra.
5. Ponowne zamknięcie micel zawierającej nanocząstkę w fazie wodnej i wzrost nanocząstek wewnątrz mikrokropki.

Rysunek 2 przedstawia schemat tworzenia się nanocząstek srebra w systemie odwrotnej miceli z wykorzystaniem azotanu srebra jako źródła jonów metalu oraz borowodorku jako środka redukującego.

Do tworzenia mikroemulsji wykorzystuje się wiele różnych środków powierzchniowo czynnych. Niektóre z nich to SDS [37–39], Triton-X [40], CTAB [41], biosurfaktant ramnolipid [42], surfaktanty gemini [13] i AOT, czyli [bis(2-etylofenolo)sulfobursztynian sodu], który jest jednym z najbardziej efektywnych i najczęściej stosowanych środków powierzchniowo czynnych w micelach typu W/O [36, 41, 43].

Efektywną syntezę monodispersyjnych nanocząstek srebra zaproponował Dung i in. [41]. Przy użyciu dwóch systemów odwrotnych miceli: $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4/\text{CTAB}/\text{chloroform}$ i $\text{AgNO}_3/\text{kwercecytna}/\text{AOT}/\text{izoocctan}$, gdzie chloroform i izooktan użyto jako rozpuszczalniki, kwercecytnę i borowodorek sodu jako reduktory, natomiast CTAB i AOT jako surfaktanty, otrzymali monodispersyjne nanocząstki srebra. Również biosurfaktanty mogą być stosowane do produkcji nanocząstek. Xie i in. [42] prowadzili syntezę nanosrebra polegającą na zmieszaniu odpowiednich ilości wodnego roztworu azotanu srebra, ramnolipidów, *n*-butanolu oraz *n*-heptanu w warunkach gwałtownego mieszania w temperaturze pokojowej z inną mikroemulsją zawierającą zamiast soli metalu borowodorek sodu. Następnie zmieszano obie mikroemulsje w warunkach ciągłego mieszania, a czas reakcji wynosił około jednej godziny. Po tym czasie dodatek etanolu powodował pęknięcie micel, dzięki czemu nanocząstki zostały uwolnione z wnętrza mikrokropki, wytrąciły się z roztworu i zostały wyizolowane przez odwirowanie.



Rys. 2. Schemat tworzenia nanocząstek srebra w systemie odwrotnej miceli z wykorzystaniem azotanu srebra jako źródła jonów srebra i borowodoru sodu jako reduktora (1 – zderzenia miceli i wymiana reagentów, 2 – nukleacja, 3 – agregacja, 4 – wzrost) [2]

Fig. 2. Schematic formation of silver nanoparticles in reverse micelles system using silver nitrate as a source of silver ions and sodium borohydride as a reducing agents (1 – collision and coalescence of micelles, 2 – nucleation, 3 – aggregation, 4 – growth) [2]

Mikroemulsyjne metody syntezy nanocząstek metali umożliwiają uzyskiwanie nanocząstek o pożądanym rozmiarach i kształtach. Jak już wspomniano, nukleacja i w konsekwencji wzrost nanocząstki, odbywa się wewnątrz rdzenia wodnego. Średnicę mikrokropki można łatwo zmieniać, kontrolując tym samym rozmiar nanocząstki. Zmiana rozmiarów mikrokropki może odbywać się przez dobór odpowiednich parametrów reakcji, takich jak np. stężenie i rodzaj surfaktanta, typ fazy rozpraszającej, stężenie reagentów, a także odpowiednia proporcja wody i surfaktantu [2]. Wykazano, że średnica nanocząstek srebra maleje wraz ze wzrostem stężenia soli srebra, w przypadku gdy stężenie jest mniejsze lub równe 0,2 M [2]. Inne badania pokazują, że kształt odwrotnej miceli jest różny w zależności od stężenia surfaktanta: w niskich stężeniach tworzą się jedynie sferyczne micle, natomiast w wyższych, kiedy stężenia surfaktanta dochodzi do 40–50%, sferyczne micle wydłużają się, przybierając kształt rurek, prętów i drutów [36].

Podsumowując, systemy odwrotnej miceli mogą być z powodzeniem wykorzystywane do otrzymywania nanocząstek srebra oraz innych metali o określonej wielkości i kształcie.

2.3. Elektrosynteza

W porównaniu z wyżej opisanymi technikami syntezy metody elektrochemiczne są stosunkowo rzadko stosowane, niemniej jednak w ostatniej dekadzie ukazało się wiele badań dotyczących otrzymywania nanocząsteczek srebra na drodze elektrosyntezy. W 1994 roku po raz pierwszy opisano szczegółowo elektrosyntezę nanocząstek srebra, w której redukcja soli metalu zachodzi na elektrodzie katodowej, co prowadzi do otrzymania stabilnych metalicznych nanocząstek stabilizowanych przez określoną sól [16]. Obecnie istnieje wiele elektrochemicznych sposobów syntezy nanocząstek srebra prowadzących do uzyskania stabilnych nanocząstek, o kontrolowanych rozmiarach i kształtach, które wymagają (lub nie) stosowania stabilizatorów (np. PVP, PEG – poliglikol etylenowy) oraz matryc jak na przykład DNA.

W pracy Starowicza i in. [18] przedstawiono dwie proste metody elektrochemicznej redukcji srebra. W pierwszej, cyklicznej voltametrii wykorzystano trójelektrodowy system, złożony ze srebrnego pręta będący elektrodą pracującą, blaszki platynowej jako elektroda pomocnicza, natomiast elektrodą odniesienia była elektroda Ag/AgCl, całość zanurzono w etanolewym roztworze NaNO_3 . Drugim sposobem było otrzymanie nanosrebra metodą galwanostaticzną, która polegała na użyciu trzech srebrnych elektrod anodowych w kształcie płytek i dwóch srebrnych drutów jako katody. Podobne badania, ale w innych warunkach

reakcji, zostały przeprowadzone przez Cioffi i in. [45]. Zastosowali trójelektrodowy system, w którym elektrodą pracującą była srebrna blaszka, elektrodą pomocniczą platynowa płytka, natomiast acetonitryl stanowił elektrodę odniesienia, a bazą elektrolitu były sole tetraoctyloamonowe rozpuszczone w acetonitrylu. W tym eksperymencie dodane sole okazały się doskonałymi czynnikami stabilizującymi nanocząstek srebra. Innym często stosowanym stabilizatorem jest PVP, który stymuluje tworzenie się nanocząstek srebra i znacznie zmniejsza stopień agregacji [46]. Dowiedziono również, że tempo przemieszczania się srebrnych klasterów z okolic katody do roztworu zależy od obecności PVP [47]. Z kolei Zhu i in. [48] przeprowadzili efektywną elektroredukcję AgNO_3 z PEG jak stabilizatorem oraz wykazali, że stężenie zarówno soli metalu, jak i stabilizatora odgrywa ważną rolę w formowaniu się nanodrutów srebra. Ciekawą metodę otrzymywania nanocząstek srebra bez stosowania stabilizatorów przedstawili niedawno Khaydarov i in. [16]. Co więcej, otrzymane tą nowatorską metodą nanosrebro wykazuje dużą stabilność, nawet po 7 latach przechowywania w naturalnych warunkach aktywność nanocząstek nie zmniejszyła się.

Jeszcze innymi sposobami stabilizacji nanocząstek jest zastosowanie polimerowych stabilizatorów. Niektórzy badacze wykorzystują makrocząsteczki DNA do uzyskania małych, dendrytycznych lub w kształcie drutu nanocząstek srebra [48, 49]. W przeprowadzonych badaniach obecność DNA okazała się niezbędna do otrzymania cząsteczek o rozmiarach nanometrycznych, które umiejscowione są wzdłuż długich nici DNA. Długość powstających w ten sposób nanodrutów srebra może być kontrolowana przez zmianę długości nici do pożądanego rozmiaru, jednakże oprócz sterowania długością nici, rozmiar i kształt nanocząstek można ustalać zmieniając parametry samej elektrosyntezy (np. potencjał elektrody pracującej, gęstość prądu), stosując różne stężenia soli metali, rozpuszczalników, stabilizatorów lub przez zmianę składu elektrolitów.

3. Podsumowanie

Przedstawiony przegląd jedynie chemicznych metod syntezy ma na celu zobrazowanie, jak wiele jest metod, którymi można uzyskać nanocząstki metali, na przykładzie nanocząstek srebra znajdujących zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Pomimo tego iż do tej pory opracowano bardzo dużo sposobów syntezy, badacze nieustannie próbują sprostać całemu szeregowi wyzwań. Wciąż są problemy z uzyskaniem nanocząstek o wysokiej zadowalającej stabilności, wysokiej czystości chemicznej, a także o pożądanym rozmiarach z wąskim rozkładem wielkości, które łatwo łączyłyby się z innym związkami, tworząc stabilne nanokompozyty lub nanostruktury wyższych rzędów. Niemniej jednak metody chemiczne są najczęściej stosowanymi metodami syntezy nanocząstek metali, głównie ze względu na to, że są szybkie i nie wymagają drogich urządzeń.

Literatura

- [1] Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., *Nanotechnologia – teraźniejszość i przyszłość*, Postępy techniki przetwórstwa spożywczego, 1, 2006, 55-57.
- [2] Zhang W., Qiao H., Chen J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles – Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, 2007, 1-15.

- [3] Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J., *Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health?*, Journal of Applied Biomedicine, 6, 2008, 117-129.
- [4] Bhushan B., *Handbook of Nanotechnology*, Springer, 2004.
- [5] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M., *Nanotechnologie*, PWN, Warszawa 2008.
- [6] Maruyama M., Matsubayashi R., Iwakuro H., Komatsu T., *Silver nanosintering: a lead - free alternative to soldering*, Applied Physics A – Materials Science & Processing, 93, 2008, 467-470.
- [7] Song J.Y., Kim B.S., *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*, Bioprocess and Biosystems Engineering, 32, 2009, 79-84.
- [8] Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S.K., Nath S., Pal T., *General method of synthesis for metal nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research, 6, 2004, 411-414.
- [9] Wzorek Z., Konopka M., *Nanosrebro – nowy środek bakteriobójczy*, Czasopismo Techniczne, z. 1-Ch/2007, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2007.
- [10] Tien D.-C., Tseng K.-H., Liao C.-Y., Huang J.-C., Tsung T.-T., *Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method*, Journal of Alloys and Compounds, 463, 2008, 408-411.
- [11] Rai M., Yadav A., Gade A., *Research review paper; Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, Biotechnology Advances, 27, 2009, 76-83.
- [12] Chen D., Qiao X., Qiu X., Chen J., *Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications*, Journal of Material Science, 44, 2009, 1076-1081.
- [13] Xu J., Han X., Liu H., Hu Y., *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 273, 2006, 179-183.
- [14] Banach M., Kowalski Z., Wzorek Z., *Nanosrebro – wytwarzanie, właściwości bakteriobójcze, zastosowanie*, Chemik, 9, 2007, 435-438.
- [15] Sun L., Zhang Z., Dang H., *A novel method for preparation of silver nanoparticles*, Materials Letters, 57, 2003, 3874-3879.
- [16] Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O., Estrin Y., Schep-er T., *Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research, 11, 2009, 1193-1200.
- [17] Johans C., Clohessy J., Fantini S., Kontturi K., Cunnane V.J., *Electrosynthesis of polyphenylpyrrole coated silver particles at a liquid-liquid interface*, Electrochemistry Communications, 4, 2004, 227-230.
- [18] Starowicz M., Stypuła B., Banaś J., *Electrochemical synthesis of silver nanoparticles*, Electrochemistry Communications 8, 2006, 227-230.
- [19] Sun Y., Xia Y., *Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles*, Science, 298, 2002, 2176-2179.
- [20] Goia D.V., Matijević E., *Preparation of monodispersed metal particles*, New Journal of Chemistry, 98, 1998, 1203-1215.
- [21] Nath N., Chilkoti A., *Label free calorimetric biosensing using nanoparticles*, Journal of Fluorescence, 14, 2004, 377-389.
- [22] Patakfalvi R.J., Dékány I., *Nucleation and growth silver nanoparticles monitored by titration microcalorimetry*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 79, 2005, 587-594.

- [23] Zhou Q., Bao J., Xu Z., *A novel-shape selective fabrication of nanostructured silver*, Science in China (Series B) 45, 2002, 416-420.
- [24] Jiang G.-H., Wang L., Chan T., Yu H.-J., Wang J.J., *Preparation and characterisation of dendritic silver nanoparticles*, Journal of Materials Science, 40, 2005, 1681-1683.
- [25] Douglas F., Yañez R., Ros J., Marín S., de la Escosura-Muñiz A., Alegret S., Merkoçi A., *Silver, gold and corresponding core shell nanoparticles: synthesis and characterization*, Journal of Nanoparticle Research, 10, 2008, 97-106.
- [26] Sabatini C.A., Pereira R.V., Gehlen M.H., *Fluorescence modulation of acridine and coumarin dyes by silver nanoparticles*, Journal of Fluorescence, 17, 2007, 377-382.
- [27] Šileikaitė A., Prosyčėvas I., Puišo J., Juraitis A., Guobienė A., *Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution*, Materials Science, 12, 2006, 287-291.
- [28] Chou K.-S., Ren C.-Y., *Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method*, Materials Chemistry and Physics, 64, 2000, 241-246.
- [29] Martínez-Castañón G.A., Niño-Martínez N., Martínez-Gutiérrez F., Martínez-Mendoza J.R., Ruiz F., *Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes*, Journal of Nanoparticle Research, 10, 2008, 1343-1348.
- [30] Bera T., Ramachandrarao P., *Morphological changes in biomimetically synthesized hydroxyapatite and silver nanoparticles for biological applications*, Journal of Material Science, 44, 2009, 2264-2270.
- [31] Wang D., Song C., Hu Z., Zhou X., *Synthesis of silver nanoparticles with flake-like shapes*, Materials Letters, 59, 2005, 1760-1763.
- [32] Hah H.-J., Koo S.-M., Lee S.-H., *Preparation of silver nanoparticles through alcohol reduction with organoalkoxysilanes*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26, 2003, 467-471.
- [33] Biju V., Itoh T., Anas A., Sujith A., Ishikawa M., *Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: synthesis, optical properties, and biological applications*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 391, 2008, 2469-2495.
- [34] Liu J.-K., Yang X.-H., Tian H.-G., *Preparation of silver/hydroxyapatite nanocomposite spheres*, Powder Technology, 184, 2008, 21-24.
- [35] Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Kim J.H., Park S.J., Lee H.J., Kim S.H., Park Y.K., Park Y.H., Hwang C.Y., Kim Y.K., Lee Y.S., Jeong D.H., Cho M.H., *Antimicrobial effect of silver nanoparticles*, Nanomedicine, Nanotechnology, Biology and Medicine, 3, 2007, 95-101.
- [36] Zhang W., Qiao X., Chen J., *Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 299, 2007, 22-28.
- [37] Zhang W., Qiao X., Chen J., *Formation of silver nanoparticles in SDS inverse microemulsions*, Materials Chemistry and Physics, 109, 2008, 411-416.
- [38] Zhang W., Qiao X., Chen J., *Self-assembly and controlled synthesis of silver nanoparticles in SDS quaternary microemulsion*, Materials Letters, 62, 2008, 1689-1692.
- [39] Chaudhari V.R., Haram S.K., Kulshreshtha S.K., Bellare J.R., Hassan P.A., *Micelle assisted morphological evolution of silver nanoparticles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 301, 2007, 475-480.

- [40] Ghosh S.K., Kundu S., Mandal M., Nath S., Pal T., *Studies on the evolution of silver nanoparticles in micelle by UV-photoactivation*, Journal of Nanoparticle Research, 5, 2003, 577-587.
- [41] Dung T.T.N., Buu N.Q., Quang D.V., Haz H.T., Bang L.A., Cham N.H., Ly N.T., Trung N.V., *Synthesis of nanosilver particles by reverse micelle method and study of their bactericidal properties*, Journal of Physics: Conference Series, 187, 2009, 1-8.
- [42] Xie Y., Ye R., Liu H., *Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 279, 2006, 175-178.
- [43] Zhang W., Qiao X., Chen J., Wang H., *Preparation of silver nanoparticles in water-in-oil AOT reverse micelles*, Journal of Colloid and Interface Science, 302, 2006, 370-373.
- [44] Egorova E.M., Revina A.A., Romyantsev B.V., Smirnov O.K., Toidze Z.G., Shishkov D.I., *Stable silver nanoparticles in aqueous dispersions obtained from micellar solution*, Russian Journal of Applied Chemistry, 75, 2002, 1620-1625.
- [45] Cioffi N., Ditaranto N., Torsi L., Picca R.A., De Giglio E., Sabbatini L., Novello L., Tantillo G., Bleve-Zecheo T., Zambonin P.G., *Synthesis, analytical characterization and bioactivity of Ag and Cu nanoparticles embedded in poly-vinyl-methyl-ketone films*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382, 2005, 1912-1918.
- [46] Ma H., Yin B., Wang S., Jiao Y., Pan W., Huang S., Chen S., Meng F., *Synthesis of silver and gold nanoparticles by a novel electrochemical method*, ChemPhysChem, 5, 2004, 68-75.
- [47] Yin B., Ma H., Wang S., Chen S., *Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of Poly(N-vinylpyrrolidone)*, The Journal of Physical Chemistry B, 107, 2003, 8898-8904.
- [48] Zhu J.-J., Liao X., Chen H.-Y., *Electrochemical preparation of silver dendrites in the presence of DNA*, Materials Research Bulletin, 36, 2001, 1687-1692.
- [49] Cui S., Liu Y., Yang Z., Wei X., *Construction of silver nanowires on DNA template by an electrochemical techniques*, Materials & Design, 28, 2007, 722-725.