

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra Fyzikální chemie



STUDIUM PŘÍPRAVY NANOČÁSTIC ZLATA

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Kateřina Činčalová
Studijní program:	Management v chemii
Studijní obor:	B 1407 Chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Robert Pucek, Ph.D

Olomouc 2010

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury.

Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Podpis

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za odborné vedení, hodnotné rady a trpělivost. Dále také Univerzitě Palackého za poskytnutí chemických laboratoří k praktické části mé bakalářské práce, ale především svým rodičům za podporu a finanční prostředky k umožnění studia.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Kateřina Činčalová
Název práce:	Studium přípravy nanočástic zlata
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Robert Pucek, Ph. D.
Rok obhajoby práce:	2010
Abstrakt:	V předložené bakalářské práci byla studována příprava nanočástic zlata redukcí. Redukce byla prováděna pomocí redukčních činidel, jako jsou tetrahydridoboritan sodný a maltosa. Sledován byl vliv koncentrace zlatité soli na velikost připravených částic a vliv pH na velikost či stabilitu připravených částic.
Klíčová slova:	nanočástice zlata, pH, velikost částic
Počet stran:	38
Počet příloh:	0
Jazyk:	čeština

Bibliographic identification:

Name and Surname of the Author: Kateřina Činčalová

Thesis Title: Study on Preparation of Gold Nanoparticles

Type of the Thesis: Bachelor Thesis

Workplace: Katedra fyzikální chemie

Thesis Supervisor: RNDr. Robert Pucek, Ph. D.

The Year of Defence of Thesis: 2010

Abstract: There was studied the synthesis of gold nanoparticles by reduction in this bachelor thesis. The reduction was carried out using the reducing agents, such as sodium borohydride and maltose. There were observed the influence of reducing agent, concentration of gold (III) ions and pH to diameters or stability of prepared particles.

Key Words: gold nanoparticles, reduction, reduction agent, pH, diameters of prepared particles

Number of Pages 38

Number of Appendices 0

Jazyk: Language Czech

Obsah

1. Úvod	2
2. Teoretická část	3
2.2 Koloidní soustavy	3
2.1 Vlastnosti koloidních soustav:	5
2.2.1 Optické vlastnosti koloidů	6
2.2.2 Kinetické vlastnosti	9
2.2.2.1 Brownův pohyb	9
2.2.3 Elektrické vlastnosti	11
2.2.5 Příprava koloidních soustav	14
2.2.5.1 Dispergační metody	14
2.2.5.2 Kondenzační metody	15
2.2.5.3 Metody přípravy nanočástic zlata	15
2.2.6 Použití nanočástic zlata	17
3. Praktická část	18
3.1 Chemikálie	18
3.2 Přístroje a zařízení	18
3.3 Příprava částic zlata redukcí	18
4. Výsledky a diskuze	20
4.1 Velikost a spektra připravených nanočástic zlata	20
4.1.1 Tetrahydridoboritan sodný	21
4.1.2 Maltosa	28
5. Závěr	35
6. Summary	36
7. Literatura	37

1. Úvod

První zmínky o nanočásticích pocházejí z pátého nebo čtvrtého století př. n. l. z Egypta a Číny. Tehdy bylo objeveno rozpustné zlato, které bylo používáno jak pro estetické (výroba rubínového skla, barvení keramiky), tak pro léčivé účely (srdeční a sexuální problémy, úplavice, epilepsie a nádory a pro diagnózu syfilis).¹

V roce 1857 Faraday oznámil získání koloidního zlata redukcí vodného roztoku tetrachlorozlatitanu. Termín koloid byl vytvořen Grahamem v roce 1861. V tomto období byly také připraveny další koloidní kovy. Na rozkvět si ale tato oblast nanotechnologie, která je pokračováním koloidní chemie, musela počkat ještě jedno století. Z té doby pochází výrok laureáta Nobelovy ceny Richarda Feynmana. There is plenty of room at the bottom, kterým navrhl směr pro rychle se rozvíjející vědeckou oblast nanotechnologie. Koncem 20. století už uměli vědci manipulovat s atomy, molekulami a klastry na površích. Miniaturizace struktur konvenční a elektronovou litografií dosahuje teoretického limitu kolem 50 nm. Pro další minituarizaci musely být vyvinuty alternativní metody. A tak vědci následující Feynmanovu vizi použili atomy a molekuly jako stavební jednotky pro kompletaci struktur v řádech nanometrů. Unikátní elektrické vlastnosti těchto nanočástic, stejně jako jejich optické a fotofyzikální vlastnosti, jako je velikostí kontrolovaná plasmonová absorpance, elektronová generace páru elektron-díra a fluorescence, umožňují částicím předávat elektronické a fotonové signály.^{2,3}

V posledním desetiletí se zvyšuje zájem o metody přípravy a chemické modifikace nanočástic (objektů o rozměrech 1–200 nm). Těmito postupy, které kombinují poznatky z chemie, fyziky nebo biologie, lze řídit tvar a velikost připravovaných nanočástic a dosahovat tak ojedinělých optických, elektronických a katalytických vlastností připravených materiálů¹.

Tato bakalářská práce se zabývá metodami syntézy nanočástic zlata. Jedná se o přípravu redukcí pomocí redukčních činidel, jako jsou tetrahydridoboritan sodný nebo maltóza. Je zde snaha připravit stabilní monodisperzní nanočástice bez probíhající agregace a vysledovat závislost velikosti částic na koncentraci zlatité soli a na pH.

2. Teoretická část

2.2 Koloidní soustavy

Výzkumy v oblasti koloidní chemie datujeme do minulého století, ovšem o jejich použití máme důkazy mnohem dříve. Ve staré Číně se využívala koloidní disperze se sazí stabilizovanou želatinou, jako velmi kvalitní tuž, v Egyptě z koloidních disperzí zemin a minerálů ve vodě se připravovali barevné inkousty, nebo alchymisté se svými soly kovů, jako např. nám dodnes známý elixír mládí (ten chránil tělo před všemožnými nákazami) nebo Cassiův purpur, což je sol zlata stabilizovaný oxidem cíničitým používán při výrobě skla i k barvení hedvábí.⁴

Jako první se zabýval koloidními částicemi Francesco Selmi, který zkoumal anomální vlastnosti některých roztoků, dnes nazývané koloidní soustavy, došel tedy k závěru, že nejde o pravé roztoky ale o suspenzi částecek ve vodě a pojmenoval tyto roztoky jako „pseudoroztoky“. Michael Faraday se zabýval přípravou solů zlata. Za zakladatele koloidní chemie je považován Thomas Graham. Zjistil, že látky difundující měřitelnou rychlostí jsou pouze krystalické látky (podle něj krystaloidy) a do druhé skupiny zařadil látky, které difundovali jen neochotně a nepodařilo se mu je připravit v krystalickém stavu (koloidy). Zjistil také, že difúzí přes vhodnou membránu jde oddělit koloidy od krystaloidů a tento pochod nazval dialýza. Zavedl i termíny jako sol, hydrosol, gel, hydrogel, peptizace, koagulace, aj.⁴

Koloidní soustavy jsou jedním z typů disperzních soustav. Disperzní soustava je tvořena disperzní fází a disperzním prostředím. Disperzní prostředí tvoří spojitou část disperzní soustavy a v nichž je rovnoměrně rozptýlena disperzní fáze. Stupeň disperzity je jemnost, s jakou je disperzní podíl rozptýlen, je charakterizována rozměrem disperzních částic. Systém, jehož disperzní částice jsou všechny stejně velké, nazýváme monodisperzní (uniformní). V polydisperzním systému (neuniformním) nacházíme částice různých velikostí.⁵

Podle stupně disperzity třídíme disperzní soustavy:

- 1) Hrubé disperze (suspenze, pěny, prach, dým)

- 2) Koloidní disperze (lyofobní soly, micelární koloidní roztoky, roztoky makromolekulárních sloučenin)
- 3) Analytické disperze (pravé roztoky nízkomolekulárních látek)⁵

Systémy s nejmenšími částicemi (do 1nm) jsou roztoky nízkomolekulárních látek, v nichž jsou disperzní částice- molekuly nebo ionty popř. útvary, které vznikají dočasnou asociací několika málo molekul – co do velikosti rovnatelné s molekulami disperzního prostředí. Jsou označovány také jako analytické disperzní systémy, protože částice nejsou viditelné ani elektronovým mikroskopem. Pouze chemickou analýzou je prokazatelné, že obsahují dva nebo více druhů hmoty. Systémy hrubě disperzní obsahují velké částice, které obsahují značný počet molekul. Pokud jsou jejich částice rozeznatelné pouhým okem, označují se jako makrodisperzní, jsou-li viditelné až optickým mikroskopem (do velikosti asi jeden μm), mluvíme o systémech mikrodisperzních). Mezi těmito dvěma skupinami leží oblast koloidně disperzních systémů. Horní a dolní hranice velikostí částic nebývá udávána zcela jednotně: dolní hranici bývá rozměr částice 1 až 5nm, za horní hranici je považován rozměr částic, odpovídající rozlišovací schopnosti nejlepších optických mikroskopů, přibližně 1 μm .⁴

Disperzní soustavy lze třídit i podle dalších kritérií jako je velikost či tvar dispergovaných částic, nebo skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze. Podle velikosti dispergovaných částic dělíme disperzní soustavy do tří skupin:

- 1) analytické disperze ($d < 10^{-9}\text{ m}$)
- 2) koloidní disperze ($10^{-9} < 10^{-6}\text{ m}$)
- 3) hrubé disperze ($d > 10^{-6}\text{ m}$).³

Koloidní soustavy nejsou viditelné v mikroskopu, ale v ultramikroskopu nebo v elektronovém mikroskopu, většinou průhledné, často výrazně zbarvené, v bočním osvětlení opaleskují, procházejí filtračním papírem, ale ne některými membránami, vykonávají slabší tepelný pohyb než analytické disperze, pomalu difundují, sedimentují pomalu, vyvolávají malý osmotický tlak.⁴

Dalším kritériem, podle kterého můžeme koloidní disperze třídit je skupenský stav disperzní fáze a disperzního prostředí.⁶

Tabulka 1:

disperzní prostředí	disperzní fáze	označení koloidní disperze
plynné	plynný	NETVOŘÍ KOLOID
	kapalný	AEROSOLY
	pevný	AEROSOLY
kapalné	plynný	PĚNY
	kapalný	EMULZE
	pevný	LYOSOLY
pevné	plynný	TUHÉ PĚNY
	kapalný	TUHÉ EMULZE
	pevný	TUHÉ SOLY

2.1 Vlastnosti koloidních soustav:

Řada základních fyzikálních vlastností disperzních soustav je funkcí stupně disperzity, příp. i tvaru částic. Např. částice hrubých disperzí lze vidět ve světelném mikroskopu, ale pro lyofobní koloidní disperze je vhodný ultramikroskop. Koloidní částice procházejí papírovými filtry, ale jsou zadržovány polymerními membránami (na tom jsou založeny dělicí operace: dialýza, elektrodialýza, ultrafiltrace).⁵

Koloidní disperze jsou významné především díky svým unikátním fyzikálně chemickým vlastnostem. Specifické chování koloidních disperzí souvisí mimo jiné s jejich velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím v porovnání s vlastním objemem rozptýlené disperzní fáze. S klesající velikostí částic tedy roste plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, neboli s klesající velikostí částic roste podíl povrchových molekul stýkajících se s disperzním prostředím oproti počtu molekul uvnitř dispergovaných částic. U částice okolo 1nm je přibližně 30% molekul povrchových. Specifické chování koloidních částic tedy vyplývá z jejich malých rozměrů, resp. s jejich velice rozměrnou plochou fázového rozhraní, kde se značně uplatňují povrchové jevy. Dochází zde ke zcela odlišnému uspořádání energetických hladin elektronů, což se projevuje zejména při interakci těchto soustav s elektromagnetickým zářením.⁶

Monodisperzní koloidní soustavy jsou velmi vzácné, častěji se však setkáváme s více či méně polydisperzními soustavami. K charakterizaci zastoupení různě velkých částic je vhodná distribuční funkce, jejímž vyjádřením je distribuční křivka. Distribuční funkce umožňuje rozdělení všech přítomných částic v koloidní soustavě do několika velikostních tříd.⁶

Řada základních fyzikálních vlastností disperzních soustav je funkcí stupně disperzity, příp. i tvaru částic.

Koloidní částice procházejí papírovými filtry, ale jsou zadržovány polymerními membránami (na tom jsou založeny dělicí operace: dialýza, elektrodialýza, ultrafiltrace).

2.2.1 Optické vlastnosti koloidů

Při prostupu světla disperzním systémem se intenzita světelných paprsků zmenšuje v důsledku: pravé absorpce a rozptylu světla. Při pravé absorpci pohlcené záření zvýší vnitřní energii molekul systémů a přemění se v teplo. K rozptylu světla dochází na částicích systému, při čemž je záření opět emitováno ve formě světelné energie.⁴

Při absorpci záření hmotou dojde k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření, což má za následek změnu energetických stavů valenčních

a vazebných elektronů. Absorpcí záření tedy dochází ke zvýšení vnitřní energie molekul systému, která se přemění v energii tepelnou. Absorpci světla látkou A popisuje

Lambert-beerův zákon:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c d$$

U koloidních soustav je však Lambert-Beerův zákon komplikován závislostí absorpce na velikosti částic disperzní fáze, což lze pozorovat zejména u elektricky vodivých koloidních částic (částic kovů). Typickým příkladem takového chování je sol zlata.

U rozptylu nedochází ke změně energetických stavů valenčních elektronů, ale množství přijaté energie se vyzáří všemi směry a nedochází k změně vlnové délky.

Paprsek procházející disperzním prostředím vytváří efekt rozšiřujícího se paprsku. Tomuto jevu se říká Tyndallův jev, podle Johna Tyndalla. Rozptyl záření je vlastně indukce elektrického dipólu v částici vlivem elektromagnetického záření. Tento dipól emituje záření o stejné vlnové délce jakou mělo záření dopadající. Odražené záření je částečně polarizováno. Vztah popisuje poměr rozptylu světla na zeslabení intenzity dopadajícího záření.

$$-\log \frac{I}{I_0} = \tau d$$

Kde τ je turbidita soustavy. Turbidita je mírou úhrnné energie, která se při průchodu světelného paprsku vrstvou suspenze o jednotkové tloušťce rozptýlí na všechny strany od tohoto paprsku.⁶ Turbidita je závislá na optických vlastnostech disperzních soustav, na stupni disperzity a na vlnové délce dopadajícího záření.

Když nahradíme žárovku (zdroj záření) laserem, dochází k interferenci rozptýleného záření. Tím se v určitém okamžiku zesílí intenzita rozptýleného záření. Tento děj ovlivňuje difúze, která způsobuje kolísání intenzity rozptýleného záření v čase. Tomuto jevu se říká dynamický rozptyl světla (DLS). Pomocí dynamického rozptylu světla lze zjistit rychlost částice v prostředí, ve kterém se pohybuje, a z toho pak můžeme vypočítat velikost částice, která rozptyluje světlo. DLS je princip, na kterém pracuje hodně přístrojů na určování velikostí koloidních částic.

Ultramikroskop je přístroj, který pracuje na principu rozptylu světla. Využívá se k nepřímému pozorování koloidních částic. Má optickou soustavu s tmavým polem, pomocí které se sleduje rozptyl záření. Na tmavém pozadí se sledují částice, to nám umožňuje určit koncentraci částic disperzní fáze a taky Brownův pohyb. V současné době se pro určení koncentrace částic disperzní fáze často používá průtočný ultramikroskop. Byl zkonstruován Vlasenkem a Derjaginem. Pomocí něj se zachycuje počet částic procházejících v zorném poli za jednotku času.

Současně s optickými metodami se využívají i rentgenové metody. Rozdíl je ve vlnové délce. Rentgenové záření má malou vlnovou délku. Využívá se pro studium vnitřní struktury částic. Rozměr částic lze určit i pomocí analýzy tvaru difrakčních čar na rentgenogramu. Při difrakci paprsků rentgenového záření na malých krystalech se vytváří rozmytá difrakční maxima, z jejich šířky je možné vypočítat rozměr částic.⁷

Další metodou pro studium velikosti a tvaru nanočástic je TEM – transmisní elektronová mikroskopie. Rychle letící proud elektronů se používá místo světelného záření. Proud elektronů prochází vzorkem na objektiv, za kterým se vytváří obraz. Preparáty musí být velmi tenké a musí snést vysoké vakuum.⁴

S rostoucím stupněm disperzity se posouvá absorpční maximum solů zlata ke kratším vlnovým délkám.⁶

Když dojde k ozáření elektricky vodivých částic, absorpce a intenzita rozptylu nevzrůstá se snižující se vlnovou délkou, ale prochází maximum. Toto maximum je charakteristické pro jednotlivé kovy. Umístění maxima je závislé na materiálu částic, velikosti, tvaru a na stupni agregace částic. S rostoucí velikostí částic se maximum posouvá k dlouhovlnné oblasti světla.⁷

2.2.2.2 Rozptyl světla

U rozptylu záření na rozdíl od absorpce nedochází při pohlcení kvanta světelné energie ke změně energetických stavů valenčních resp. vazebných elektronů, ale kvantum přijaté energie je následně vyzářeno náhodně všemi směry beze změny vlnové délky. Tento efekt lze v podstatě nazvat jako elastický odraz fotonu od částice. Rozptyl záření je složitý jev, který zahrnuje podle okolností odraz, lom, ohyb a interferenci

světla. Rozptyl světla bych poprvé kvalitativně pozorován v 17. Století Tyndallem, po němž byl pojmenován efekt rozšiřujícího se paprsku (kužele) procházejícího disperzním prostředím.⁶ V koloidních disperzích s rozměry částic srovnatelnými s vlnovou délkou světla je intenzita rozptýleného světla nižší a proto jsou koloidní disperze v tenkých vrstvách obvykle v procházejícím světle čiré, jemný zákal se jeví až v tlustých vrstvách.

Pozorování rozptylu světla je významné v řadě oborů od astronomie a meteorologie, přes koloidní a makromolekulární chemii až po fyziku a fyzikální chemii nízkomolekulárních látek. Na tomto místě se budeme věnovat pouze aspektům použitelným pro stanovení parametrů koloidně disperzních systémů – jejich koncentrace, rozměrů a molárních hmotností částic a veličin, které charakterizují interakce mezi disperzními částicemi a disperzním prostředím.⁴

2.2.2 Kinetické vlastnosti

2.2.2.1 Brownův pohyb

Pohyb částic v koloidních systémech, který je možno pozorovat v mikroskopu a ultramikroskopu se nazývá Brownův pohyb. V důsledku srážek disperzní částice s velkým počtem molekul disperzního prostředí se částice pohybuje různými směry po velmi složité dráze (počet nárazů z různých stran nebývá stejný). Kromě translačního pohybu vykonávají částice i rotační pohyb, který se projevuje zvláště u anizometrických částic. S rostoucí velikostí a hmotností částice se zvyšuje pravděpodobnost kompenzace nárazů. Proto větší částice (efektivního průměru kolem 4 μm) vykonávají pouze vibrace. U částic většího průměru než 4 μm již tepelný pohyb není pozorovatelný. Skutečnou délku dráhy, kterou koloidní částice urazí, není možno určit vzhledem k velmi častým změnám rychlostí i směru.³ Tepelný pohyb částic se v makroskopickém měřítku projevuje jako difuze, při současném působení gravitačního nebo odstředivého pole vede k sedimentační rovnováze, a je příčinou různých membránových jevů.⁴

2.2.2.2 Difúze

Difúze je projevem brownova pohybu. Základní hnací silou je rozdíl chemických potenciálů difundující látky (tedy rozdíl koncentrací- koncentrační gradient) v různých částech soustavy. Směr difúze je vždy ve směru koncentračního gradientu- z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší se snahou vyrovnat koncentraci v celém systému (tedy snahou dosáhnout rovnováhy).⁶

2.2.2.3 Osmóza

Osmóza je děj, který nastává při vyrovnání nestejných koncentrací roztoků, stýkajících se přes polopropustnou (semipermeabilní) membránu. Přes tuto membránu pronikají pouze molekuly rozpouštědla, protože částice větších rozměrů neprojdou jejími póry. Při osmóze dochází i vyrovnání koncentrací mezi roztokem a čistým rozpouštědlem, což vede k toku rozpouštědla směrem do roztoku, tedy směrem opačným než probíhá difúze rozpouštěné látky.⁶ U koloidů můžeme tento děj popsat, jako průchod disperzního prostředí membránou do disperzního systému. Tento proces lze zastavit, působíme-li na straně disperzního systému přetlakem. Hodnotou přetlaku, který osmózu zastaví, nazýváme osmotický tlak.¹ Ten je ale také hnací silou tohoto pohybu molekul.² Podobně jako intenzita tepelného pohybu tak i rychlost difuze a osmózy, a osmotický tlak (za jinak stejných podmínek) klesají s rostoucí velikostí částic.⁵

Osmózy lze také využít k separaci koloidů od nízkomolekulárních látek. Separační metody založené na principu osmózy se nazývají dialýza, ultrafiltrace, elektrodialýza, elektrofiltrace. Dialýza je děj, při kterém se oddělují koloidní částice od molekul či iontů rozpouštěné látky v roztoku přes polopropustnou membránu v dialyzátoru.

Koloidní částice na rozdíl od molekul či iontů difundují pomaleji a neprocházejí přes polopropustnou membránu. Vhodnou membránou může být např. pergamenový papír, celofán nebo estery celulosy. Takto lze koloidní částice čistit od elektrolytu jako je například čištění krevního séra. Elektrodialýzu lze použít pro roztoky elektrolytů. Vložením elektrického pole lze dialýzu značně urychlit. Ultrafiltrace a mikrofiltrace

jsou separační techniky, při kterých lze oddělovat koloidní částice od disperzního prostředí pomocí velmi jemných membrán.⁶

2.2.2.4 Sedimentace

Každá soustava je podrobena působení zemské gravitace¹. Pohyb částic v gravitačním poli závisí na jejich hmotnosti, tvaru a hustotě a závisí také na vlastnostech prostředí, ve kterém se částice pohybuje. Proti každé pohybující se kulové částici v kapalině pod vlivem gravitační síly působí vztlaková síla i viskózní odpor.

Ještě větší účinek než gravitační pole má silové pole odstředivé, vyvolané rychlým otáčením. Oba druhy polí uvádějí disperzní částice v pohyb, který nazýváme sedimentace. Částičky suspenzí klesají v gravitačním poli ke dnu, jsou-li specificky těžší než disperzní prostředí, částice menší hustoty naopak stoupají na povrch. V odstředivých polích se děje sedimentace radiálním směrem, a to u částic specificky těžších od středu otáčení.⁶

Sedimentační analýzu koloidních disperzí je nutno provádět ve velmi rychle rotujících odstředivkách, nazývaných ultracentrifugy. Hlavní částí je rotor, v němž jsou umístěny kyveta, obsahující koloidní disperzi, a vyvažovací kyvet. Rotor je poháněn vzduchovou turbínou nebo elektrickým motorem. V průběhu sedimentace sledujeme koncentrační změny probíhající v kyvetě.⁵

2.2.3 Elektrické vlastnosti

Přítomnost částic disperzní fáze a fázového rozhraní v disperzních soustavách vyvolává zvláštní elektrické vlastnosti a především vznik elektrokinetických jevů, spojených se zvláštnostmi distribuce náboje v blízkosti plochy fázového rozhraní při adsorpci elektrolytů.

Specifické chování při adsorpci elektrolytů souvisí s charakterem elektrostatických (columbovských) sil, které působí do delších vzdáleností ve srovnání s van der Waalsovými interakcemi molekul. To vyvolává velkou „rozmazanost“ mezifázových vrstev, vytvářených ionty ve srovnání s molekulární absorpčními vrstvami a následkem

toho nabývá fázové rozhraní znatelnou tloušťku. S takovým zrušením charakterem ionizovaných adsorpčních vrstev je také spojen vznik elektrokinetických jevů.

Difúzní charakter struktury adsorpčních vrstev iontů má také důležitou úlohu při zajištění stability disperzních soustav. Proto výzkum elektrokinetických jevů jednak otevírá cestu k analýze struktury difúzních iontových vrstev, ale také poskytují základy pro sledování jednoho z nejdůležitějších faktorů stability disperzních soustav. Tyto jevy jsou základem pro řady důležitých oblastí použití disperzních soustav.⁷

Elektrické vlastnosti koloidů popisujeme pomocí elektrické dvojvrstvy. Tyto zvláštní elektrické vlastnosti disperzních soustav byly poprvé objeveny profesorem Moskevské univerzity F. F. Rejssem v roce 1808. Při studiu zákonitosti elektrolýzy, oddělil, aby zabránil interakci produktů elektrolýzy, katodový a anodový prostor v trubici U diafragmou z drceného písku. Při průchodu elektrického proudu touto soustavou zjistil přenos kapaliny z anodového do katodového prostoru (elektroosmóza), který vede ke změnám úrovní hladin kapaliny ve spojených nádobách (elektroosmotická elevace). Elektroosmóza a elektroosmotická elevace jsou takto spojené s pohybem kapaliny vzhledem k nepohyblivé disperzní fázi, porézní diafragmě. Jev opačný elektroosmóze (tj. pohyb částic disperzní fáze v elektrickém poli) se nazývá elektroforéza.

Později byly nalezeny jevy opačné vzhledem k jevům objeveným Rejssem, totiž vznik elektrického pole jako výsledek přesunu disperzní fáze nebo disperzního prostředí působením vnějších mechanických sil. Opačný jev k elektroosmóze, tj. vznik elektrického proudu a rozdílu potenciálů při průtoku kapaliny přes porézní diafragmu, který pozoroval v roce 1859 Quincke, se nazývá průtokový proud. Obrácený jen vzhledem k elektroforéze, totiž vznik elektrického proudu a rozdílu potenciálů při pohybu částic, jejich sedimentace v gravitačním poli, který objevil Dorn, se nazývá sedimentační proud (případně potenciál).

Uvedená skupina jevů, při kterých se projevuje vzájemná souvislost elektrických pochodů a relativního přesunu disperzní fáze vzhledem k disperznímu prostředí má obecný název elektrokinetické jevy.⁵

2.2.3.1 Elektrická dvojvrstva:

Primární vrstva tohoto útvaru je nositelem vlastního náboje povrchu. Je to tedy většinou soubor disociovaných povrchových skupin nebo přednostně absorbovaných iontů. Sekundární vrstva obsahuje převážně ionty opačného znaménka k náboji primární vrstvy.⁵

2.2.4 Stabilita koloidních soustav

Díky velkému povrchu částic disperzní fáze oplývá koloidní soustava přebytkem povrchové energie, obzvláště jsou-li interakce mezi molekulami disperzní fáze a disperzního prostředí slabé (lyofobní koloid). Z pohledu stability jsou koloidní soustavy v tzv. metastabilním stavu- existují ve stavu se zvýšenou energií danou existencí nadbytku povrchové energie- existence fázového rozhraní však potřebuje překonat určitou energetickou bariéru. energii potřebnou k překonání energetické bariéry označujeme jako aktivační energii nutnou ke spojování částic. Pokud tedy chceme, aby koloidní soustava byla stabilní, musíme vytvořit dostatečnou energetickou bariéru, zabránit spojování částic a tím poklesu povrchové energie.

V koloidní soustavě se uplatňují mezi částicemi disperzní fáze přitažlivé a odpudivé mezimolekulární síly. Výsledkem těchto sil je tzv. křivka interakční energie. Na této křivce můžeme vidět tzv. první minimum energie, při kterém jsou částice koloidní soustavy pospojovány vlivem velmi silných přitažlivých sil, a není možné je převést zpět do koloidní formy. Takovéto pospojování částic nazýváme koagulace a vzniklý útvar koagulát. Jsou-li částice od sebe v takové vzdálenosti, kdy interakční křivka dosahuje maxima, převažují odpudivé mezimolekulové síly nad přitažlivými a koloidní soustava je stabilní. Toto maximum energie odpovídá energetické bariéře proti spojování částic. S další rostoucí vzdáleností částic klesá velikost přitažlivých sil a hlavně odpudivých sil a tím i hodnota interakční energie. V některých případech na křivce interakční energie existuje ještě tzv. sekundární minimum, kdy spojováním částic – v tomto případě flokulací- vznikají tzv. flokuláty. Částice v těchto útvarech jsou poutány velmi slabými silami a je možné je zpětně od sebe oddělit a převést koloidní

formy. Koagulace a flokulace koloidních částic se pak souhrnně označuje pojmem agregace a útvary vzniklé agregací pak jako agregáty.

Jinou možností stabilizace koloidních soustav lyofobních částic je stabilizace pomocí lyofilních koloidů- ochranných koloidů. Tyto látky vytváří dostatečně silnou adsorpční vrstvu na povrchu částic, která brání jejich agregaci. Jedná se o tzv. sterickou stabilizaci.

Stabilizovat povrchové částice je možné i povrchově aktivními látkami, které mohou působit jak zvýšením nábojové bariéry, tak i zvýšením sterické bariéry. V případě sterické stabilizace je ovšem nutné zvolit vhodnou koncentraci stabilizující látky, za určitých podmínek mohou mít totiž tyto látky opačný účinek.⁸

2.2.5 Příprava koloidních soustav

Podle velikosti částic leží koloidní systémy mezi pravými roztoky a markoskopickými heterogenitami soustavami.

Příprava je možná dvěma způsoby a to kondenzací (spojování molekul z analytických disperzí) nebo dispergací (z větších částic). V obou případech je třeba, aby příprava byla prováděna za podmínek, které zajišťují dostatečně velké odpudivé síly.

2.2.5.1 Dispergační metody

Do této skupiny patří příprava koloidních soustav mechanickým nebo vibračním rozměňováním (ultrazvukem) částic hrubě disperzního podílu. Vznik disperze tedy vyžaduje vynaložení práce, jejíž část se v soustavě uloží jako Gibbsova energie fázového rozhraní a část se přemění v teplo.

U lyosolů a emulzí je vhodné provádět rozměňování v kapalném prostředí, které snižuje povrchové napětí a zmenšuje přitažlivé síly mezi částicemi. Vznikající částice však mají tendenci rychle flokulovat nebo koagulovat. Proto je třeba přidávat látky, které adsorbují na fázovém rozhraní a vytvářejí elektrostatickou nebo stélkou bariéru, zpomalující nebo zamezující koagulaci.

2.2.5.2 Kondenzační metody

Při kondenzačních metodách je z analyticky disperzního systému vhodným zásahem vylučována nová fáze ve formě koloidně disperzních částic. K tomu, aby se nová fáze vylučovala bez naočkování, je zapotřebí značného přesycení, neboť malé vznikající zárodky jsou méně stabilní než velké částice téže látky. Stupeň disperzity vznikajícího systému je ovlivňován rychlostí vzniku zárodků (nukleace) a růstu zárodků.

Nová fáze může vznikat pouze v přesycených systémech. Přesycení je možno vyvolat změnou fyzikálně- chemických podmínek (teploty, tlaku, změnou složení rozpouštědla) nebo chemickou přeměnou rozpuštěné látky na jinou látku v daném disperzním prostředí nerozpustnou. Disperzní systém lze tak získat jako produkt chemických reakcí téměř všech známých typů: srážecích, redukčních, oxidačních, hydrolytických nebo výměnných.

2.2.5.3 Metody přípravy nanočástic zlata

Již při přípravě vlastních nanočástic je třeba uvážit jejich další aplikaci. Nanočástice mohou být připraveny různými metodami a lze tak dosáhnout požadovaných velikostí a tvarů a tím i požadovaných chemických a fyzikálních vlastností. Mezi nejrozšířenější typy patří nanočástice kovů (např. zlata, stříbra), nanočástice oxidů (křemičitého, titaničitého), sulfidů (kademnatého), selenidů (kademnatého) a polymerní nanočástice (kopolymery, dendrimery).

Chemická metoda přípravy nanočástic kovů je založena na nukleaci a růstu tuhé fáze. Tento proces je nejčastěji vyvolán chemickou redukcí solí kovů. Ke kontrole růstu nanočástic a k jejich ochraně před agregací je používáno velké množství stabilizátorů, např. donorové ligandy (např. thioly) nebo polymery. První reprodukovatelný standardní návod pro přípravu koloidů kovů publikoval Turkevitch¹⁴, který také navrhl mechanismus pro tvorbu nanočástic založený na nukleaci, růstu a agregaci a je stále platný. Za tímto účelem je používán široký rozsah redukčních činidel, např. NaBH₄, citrát sodný¹⁶ hydrazin nebo hydroxylamin⁹.

Už dříve byl použit tetraboritan pro tuto syntézu. Redukoval se vodný roztok zlata tetraboritanem sodným v přítomnosti sulfidu uhličitého bez žádného přídavku stabilizátorů. Touto metodou byly připraveny stabilní částice o velikosti 2nm.¹⁶

Pokud tetrachlorozlatitou kyselinu smícháme s hydroxylaminem v přítomnosti etylenglykolu v zásaditém nebo neutrálním prostředí, barva této směsi se bude postupně měnit od červené po oranžovou. Usazeninu můžeme pozorovat na dně nádoby. Naopak barva roztoku připraveného v kyselém prostředí se mění od modravěčerné po rubínovou. Koloidní částice získané ve vyšší oblasti pH představují nejužší velikostní rozložení (15,1nm-4,9nm). Pokud je reakce prováděna užitím hydroxylaminu bez přítomnosti MeO-PEG-SH, vznikají nestabilní koloidní částice. S použitím MeO-PEG-SH v kyselém stavu, nanočástice zlata mají rozměry mezi 9-16nm a udržují si nízkou hodnotu polydisperzity.¹⁰

Redukcí AuCl_4^- citrátem se vytváří zlaté nanočástice různých tvarů a velikostí v závislosti na podmínkách při přípravě. pH směsi má dramatický efekt na velikost, polydisperzitu a morfologii výsledných nanočástic.¹⁴

Nanočástice zlata jsou připravovány pomocí vysoce stabilní a hydrofyní iontové kapaliny redukcí HAuCl_4 s NaBH_4 ve vodném roztoku. Výsledkem jsou nízko polydisperzní a stabilní nanočástice zlata na méně jak osm měsíců.¹⁵

Další možná syntéza nanočástic zlata je s podporou mikrovlnného záření bez potřeby přidání redukčních činidel. Příprava probíhá ve směsi vody a soly zlata, které jsou důležité ke generaci nanočástic pod proudem mikrovlnných vln.¹⁶

Nanočástice zlata mohou být připravovány v jednoduchém kroku pomocí gama-záření užitím hovězí bílkoviny jako stabilizátoru. Generovány jsou dobře disperzní nanočástice v rozmezí od dvou do sedmi nanometrů.¹⁷

Nanočástice zlata s různým poloměrem v rozmezí 1-100nm byly připraveny z trihydrátu tetrachlorozlatité kyseliny v didodecyldimethyl-ammoniumbromidu (DDAB) vodného roztoku při pokojové teplotě. Velikost částic je ovlivňována koncentrací DDAB a $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a reakční teplotou. Zvýšení DDAB koncentrace zapříčiňuje změny v tvaru z kulovitého do trojhranného, obdélníkového nebo dalších tvarů.¹¹

Další možnou syntézou zlatých nanočástic je redukce zlatitých iontů Sn^{2+} ionty. Roztok zlata je připraven ze dvou zásobních roztoků a to z 5mmol.l^{-1} HAuCl_4 a 50mmol.l^{-1} Sn Cl_2 . Byly studovány dva typy reakční směsi a to zásaditá a kyselá. Koncentrace ve všech koloidních roztocích byla $0,5\text{mmol.l}^{-1}$.¹⁸

2.2.6 Použití nanočástic zlata

Použití nanočástic, již existuje řada prací využívající nanočástice pro analytické účely. Analytické systémy s nanočásticemi totiž dosahují často lepších vlastností než systémy původní, ať už se jedná o možnost detekce nových analytů, snížení meze detekce anebo zlepšení účinnosti separace.¹

Mezi elektrochemické metody využívající modifikace povrchu elektrod nanočásticemi patří velmi často voltametrické metody. Používají se klasické elektrody, ale i mikroelektrody².

Jako příklad aplikace elektrod modifikovaných nanočásticemi, které umožnily snížit mez detekce o několik řádů, lze uvést stanovení As^{3+} diferenční anodickou rozpouštěcí voltametrií, pomocí níž bylo dosaženo detekčního limitu $0,09$ ppb. Modifikace elektrody nanočásticemi zlata, na jejichž povrchu byl navázán poly (L-laktid), byla provedena cyklickou voltametrií. Získaná elektroda byla velice selektivní, takže vykazovala správnou odezvu i za přítomnosti dalších iontů o řádově vyšších koncentracích.⁹

Další použití je pro stanovení aminioliolů pomocí MALDI/MS, nanočástice imobilizované na hemoglobinu byly použity pro jeho stanovení metodou induktivního plazmatu spojeného s hmotnostní spektrometrií¹² anebo byly nanočástice použity ke zlepšení imunochromatografických testovacích proužků¹³.

3. Praktická část

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

4. Výsledky a diskuze

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

5. Závěr

V předložené bakalářské práci byla studována příprava nanočástic zlata chemickou redukcí zlatité soli. Jako redukční činidla byly použity tetrahydridoboritan sodný a maltosa. U obou zmíněných redukčních činidel byl sledován vliv koncentrace zlatité soli a vliv hodnoty pH na průběh redukce a na velikost připravených nanočástic zlata. Připravené nanočástice zlata byly charakterizovány pomocí metod dynamického rozptylu světla (DLS), UV-vis absorpční spektroskopie a pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Experimenty sledující vliv koncentrace zlatité soli byly prováděny pro finální koncentrace zlata 10^{-4} ; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $7,5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3} M. V případě použití silnějšího redukčního činidla (tetrahydridoboritanu sodného) byly experimenty prováděny v rozmezí pH přibližně 3 až 12. Při použití slabšího redukčního činidla (maltosy) se pH pohybovalo mezi hodnotami přibližně 9 až 12, a to z důvodu poměrně značné závislosti redox potenciálu (redukční síly) maltosy na hodnotě pH. Doby potřebné pro úplnou redukci zlatitých iontů se v případě tetrahydridoboritanu sodného pohybovaly v řádu jednotek sekund, v podstatě nezávisle na hodnotě pH reakčního systému. V případě použití maltosy jako redukčního činidla byly reakční časy závislé na hodnotě pH a se snižující se hodnotou pH se snižovaly od jednotek minut na několik desítek minut.

Při použití tetrahydridoboritanu sodného jako redukčního činidla byla velikost připravených nanočástic zlata jen mírně závislá na hodnotě pH a pohybovala se ve většině případů v rozmezí od 5 do 10 nm. Jen při použití nižších koncentrací zlatité soli průměrná velikost nanočástic zlata narůstala při snižování hodnoty pH, což může být spíše dáno agregační nestabilitou nanočástic zlata připravených za těchto experimentálních podmínek. Částice připravené za použití uvedeného redukčního činidla byly také poměrně monodisperzní.

Při použití maltosy jako redukčního činidla se velikost částic s klesající hodnotou H zvětšovala, což je dáno klesající redukční silou použitého redukčního činidla. K poklesu velikosti nanočástic zlata také v těchto případech docházelo při snižování koncentrace zlatité soli. Použití maltosy jako redukčního činidla však vedlo k nanočásticím zlata, které vykazovaly širší velikostní distribuci.

6. Summary

In this bachelor thesis was studied synthesis of gold nanoparticles by chemical reduction of gold (III) ions. Sodium tetrahydridoborate (III) and maltose were used as reducing agents. In reaction with both reducing agents were observed the influence of concentration of gold (III) ions and the influence of value of pH to the diameters of prepared gold nanoparticles. Prepared nanoparticles of gold were described by using methods of dynamic light scattering, UV-visible absorption spectroscopy and by using of transmission electron microscopy. The influence of gold (III) ions concentration was observed by experiments which were realised for final concentration of gold (10^{-4} ; $2 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $7 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3}).

The experiments were realised in pH range approximately from 3 to 12 in case of using stronger reducing agent (sodium tetrahydridoborate (III)). When using weaker reducing agent (maltose), the pH values ranged between approximately 9 and 12. The reason is the relatively large dependence of oxidation / reduction potential of maltose to the value of pH. The time required for complete reduction of gold (III) ions using sodium tetrahydridoborate (III) ranged in place value of seconds basically independent on pH of reaction system. In the case of using maltose as reducing agent the reaction times were dependent on pH. The time of reaction decreased in dependence on pH from tens of minutes to minutes.

When using sodium tetrahydridoborate (III) as reducing agent the diameters of prepared gold nanoparticles were only gently dependent on the value of pH and they ranged from 5 to 10nm. Only when using lower concentrations of gold (III) ions the average diameter of nanoparticles increased in reducing the pH value, which may be rather due to the aggregation instability of gold nanoparticles prepared under these experimental conditions. The nanoparticles which were prepared by this reducing agent were also quite monodisperse.

The diameter of particles increased in dependence on decreasing value of pH using maltose. It's due to the decreasing reduce force of this reducing agent. In relation of decline of concentration gold (III) ions decreased also the diameters of gold nanoparticles. By using of maltose as reducing agent we prepared nanoparticles in wider diameter distribution.

7. Literatura

1. P. Řezanka, K. Záruba, V. Král: Potenciál modifikovaných nanočástic v analytické chemii, Chem. Listy 101, 881-885 (2007)
2. Hicks J. F, Miles D. T. , Murray R. W.: J.Am. Chem. Soc. 124, 13322 (2002)
3. Chen. S. Murray R. W. : J. Phys. Chem., B 103, 996 (1999)
4. Bartovská Lidmila, Šišková Marie: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav
http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-pdf/107.html
5. Julius Pouchlý, fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, VŠCHT Praha
6. Libor Kvítek, Aleš Panáček: Základy koloidní chemie, Vydavatelství UP, Olomouc 2007
7. Ščukin, A. V. Percov, E. A. Ameliová: Koloidní chemie, Academia Praha 1990
8. K. Kommers : základy koloidní chemie, Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická, PARDUBICE 1996
9. Cushink B. L., Kolesnichenko V. L., O. Connor C. J. : Chem. Rev. 104, 3893 (2004)
10. Vargas-Hernandes, Mariscal M.M., Esparaza R., Yacaman M. J.: Applied Physics Letters, vol: 96, Issue: 21, article number: 213115, Pub: May 24 2010
11. Sook Young Moon, Tohru Sekino, Takafumi Kusunose, Shun-ichiro Tanaka: Journal of Crystal Growth: 311 (2009) 651-656
12. Zhang C., Zhang Z., Yu B., Shi J., Zhang X.: Anal. Chem. 74, 96 (2002)
13. Borato C. E., Leite F. L., Mattoso L.H.C., Goy R. C., Campana Filho S. P.: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul 13, 1101 (2006)
14. W. Patungwasa, J.H. Hodak: pH tunable morfology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction, Materials Chemistry and Physics 108 (2008) 45-54
15. A. Safavi, S. Zeinali: Synthesis of highly stable gold nanoparticles using conventional and geminal ionic liquids, Colloids and surfaces A- Physicochemical and engineering aspects, 362, 1-3, 121-126 (2010)

16. C. Vargas-Hernandez, M.M. Mariscal, R. Esparaza, M.J.: Yacaman Applied Phycisc letters, A synthesis route of gold nanoparticles without using a reducing agent, 96, 21 (2010)
17. A. Akhavan, H.R. Kalhor, M.Z. Kassaee, N. Sheikh, M. Hassanlou: Chemical Engineering Journal, Radiation synthesis and characterization of protein stabilized gold nanoparticles, 159, 1-3, 230-235 (2010)
18. A. Vaškelis, R. Tarožaitė, A. Jagminienė, L. Tamašauskaitė, R. Juškėnas, M. Kurtinaitienė: Gold nanoparticles obtained by Au (III) reduction with Sn(II): Preparation and electrocatalytic properties in oxidation of reducing agents, Electrochimica Acta 53 (2007) 407-416