U n i v e r z i t a P a l a c k é h o v O l o m o u c i

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Sonochemická příprava vrstev částic stříbra na skleněném podkladu pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie

Bakalářská práce

Autor: Linda Wagnerová
Školitel: doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

Studijní program: B 1407 Chemie
Studijní obor: Aplikovaná chemie
Forma studia: Prezenční

Olomouc 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Roberta Prucka, PhD. a veškeré literární prameny použité v této práci jsem uvedla v seznamu použité literatury. Dále prohlašuji, že tato práce je majetkem Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne …… ……

Linda Wagnerová

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala doc. RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za vedení bakalářské práce, odbornou pomoc a jeho cenné rady v průběhu mé práce. Také bych ráda poděkovala Mgr. Petrovi Suchomelovi za odbornou pomoc a konzultaci mých experimentů, Mgr. Kláře Černé za pořízení povrchem zesílených Ramanových spekter, Mgr. Petře Bazgerové za pořízení snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu a Mgr. Ivetě Michňákové za jazykovou korekturu. Dále pak celé Katedře fyzikální chemie za umožnění vypracování této práce. V neposlední řadě děkuji svým rodičům za podporu při mém studiu.

Bibliografická identifikace

Autor:	Linda Wagnerová
Název práce:	Sonochemická příprava vrstev částic stříbra na skleněném podkladu pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie
Typ práce:	Bakalářská
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
Rok obhajoby:	2016
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci

Abstrakt: Cílem této bakalářské práce bylo studium metody přípravy vrstev částic stříbra na skleněných substrátech s aplikací pro použití v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii (SERS). Vrstvy částic stříbra byly deponované pomocí ozáření ultrazvukem na krycí mikroskopická sklíčka v jednom kroku redukcí dusičnanu stříbrného za použití několika redukčních činidel (ethylenglykol, glycerol, maltóza, laktóza, glukóza). Tento postup umožnil vytváření homogenních vrstev částic stříbra s velikostí od 80 nm až do několika set nanometrů v závislosti na povaze použitého redukčního činidla. Připravené vrstvy nanočástic stříbra byly charakterizovány metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Vrstvy nanočástic stříbra byly úspěšně využity jako substráty pro SERS, kde jako modelový analyt sloužil adenin.

Klíčová slova:	nanočástice, stříbro, vrstvy, sonochemie, SERS
Počet stran:	53
Jazyk:	Český

Bibliographic identification

Author:	Linda Wagnerová
Title:	Sonochemical preparation of silver particle layers on glass substrate for purposes of surface enhanced Raman spectroscopy
Type of Thesis:	Bachelor
Department:	Department of Physical Chemistry, UP Olomouc
Supervisor:	doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
the Year of Presentation:	2016

Abstract: The aim of this bachelor thesis was to study methods for the preparation of layers of silver particles on glass substrates with applications for use in surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). The layers of silver particles were deposited by ultrasonic irradiation on the cover microscope slides in one step by reduction of silver nitrate using a number of reducing agents (ethylene glycol, glycerol, maltose, lactose, glucose). This procedure allows for the generation of homogeneous layers of silver particles with the size from 80 nm to several hundred nanometers depending on the nature of the reducing agent. Prepared films of silver nanoparticles were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The layers of silver nanoparticles have been successfully used as substrates for SERS which served adenine as a model analyte.

Keywords: nanoparticles, silver, layers, sonochemistry, SERS

Number of pages: 53

Language: Czech

OBSAH

1. Úvod……....……..…8

2. Teoretická část…….....……..……..9

2.1. Disperzní soustava……..……...…….9

2.1.1. Definice disperzní soustavy……..9

2.1.2. Klasifikace disperzních soustav……...……9

2.2. Koloidní soustavy ……...……..11

2.2.1. Definice koloidní soustavy……...……..…11

2.2.2. Klasifikace koloidních soustav..……...……..11

2.3. Příprava koloidů……...……...……..13

2.3.1. Kondenzační metody……..13

2.3.2. Dispergační metody…..…….13

2.4. Vlastnosti koloidních soustav.…..14

2.4.1. Optické vlastnosti...…..……..14

2.4.1.1. Absorpce záření...…..……..15

2.4.1.2. Rozptyl záření…..…..……..15

2.5. Koloidní stříbro…….…..……..16

2.5.1. Metody přípravy koloidních částic stříbra.……...……..16

2.5.1.1. Příprava koloidních částic stříbra pomocí laserové ablace…..…….17

2.5.1.2. Příprava koloidních částic stříbra pomocí ultrazvuku, γ-záření a UV-záření……17

2.5.1.3. Příprava koloidních částic stříbra redukcí anorganickými látkami……..18

2.5.1.4. Příprava koloidních částic stříbra redukcí organickými látkami……..19

2.6. Tvorba vrstev……20

2.6.1. Metody používané k přípravě vrstev……..21

2.6.2. Využití vrstev s nanočásticemi stříbra……21

2.7. Sonochemie……...…23

2.7.1. Ultrazvuk ……...23

2.7.2. Využití sonochemie……23

2.7.3. Sonochemická příprava vrstev nanočástic……..24

2.8. Ramanova spektroskopie a povrchem zesílená Ramanova spektroskopie…….28

2.8.1. Ramanova spektroskopie……...…28

2.8.2. Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie…….28

2.9. SERS využití nanočástic stříbra……29

3. Experimentální část……..30

3.1. Chemikálie……30

3.2. Použité přístroje……30

3.3. Pracovní postupy……...30

3.3.1. Příprava vrstev částic stříbra deponovaných na skleněný substrát……..30

4. Výsledky a diskuze……...32

4.1. Příprava vrstev částic stříbra deponovaných na skleněný substrát za použití ethylenglykolu a glycerolu…….……...32

4.2. Příprava vrstev částic stříbra deponovaných na skleněný substrát za použití redukujících disacharidů…….……..39

4.3. Použití vrstev částic stříbra nanesených na skle jako substrát pro SERS……...43

5. Závěr……45

6. Summary……..46

7. Seznam použité literatury……47

1. ÚVOD

Nanotechnologie jsou všude kolem nás. Pojem *nano* pochází z řeckého slova [*nános*], což znamená trpaslík. Předpona *nano* představuje v případě délky jednu miliardtinu metru, tj. jeden nanometr (nm). Nanotechnologie se tedy zabývají objekty a jevy v rozsahu přibližně 1 nm až 100 nm. Nanostruktury, tzn. oblast částic a struktur o rozměrech v uvedeném rozmezí, považujeme za základní stavební jednotky nanomateriálů. Zkoumáním jejich vlastností se pak zabývá *nanověda*. Zahrnuje oblasti fyziky pevných látek, chemie, inženýrství i molekulární biologie. Zatímco lidé objevili svět nanotechnologií zhruba v polovině 20. století, příroda toto tajemství zná a používá již celá tisíciletí při tvorbě živé i neživé přírody. Většina životních procesů probíhá v nanorozměrech. Celá řada biologických materiálů a objektů může být zařazena mezi nanočástice. Jsou to například viry (10–200 nm) či bílkoviny (5–50 nm). Příroda své struktury a funkční systémy konstruuje hierarchicky. Příkladem takové struktury může být *šlacha*. Funkcí šlachy je přichytit sval ke kosti. Základním stavebním kamenem šlachy je seskupení aminokyselin (0,6 nm), které tvoří kolagen (1 nm), jenž se stáčí do trojité šroubovice (2 nm). Samotná šlacha může mít rozměr od 10 do 50 cm. Příroda se tedy stává pro vědu nesmírně bohatým zdrojem inspirace, a ta proto soustřeďuje svůj zájem na vytváření struktur podobných vlastností, které se pak snaží uplatnit ve všedním životě. Nanotechnologie mají široké spektrum využití a stále častěji pronikají svými produkty do běžného života. Nanočástice vynikají díky svému vnějšímu i vnitřnímu uspořádání odlišnému od makroskopického uspořádání hmoty unikátními vlastnostmi adsorpčními, katalytickými, optickými i biologickými. Aktuálním tématem současného lidstva je boj s bakteriemi a viry, které jsou velmi přizpůsobivé a za přibližně 70 let používání antibiotik jsou již mnohé bakteriální kmeny vůči mnoha antibiotikům rezistentní. Ovšem proti baktericidním účinkům nanočástic stříbra jsou bezmocné. Nanočástice stříbra ukázaly své ohromné katalytické účinky i v další oblasti, kdy na počátku 70. let 20. století bylo objeveno zesílení signálu v Ramanově spektroskopii dané přítomností nanočástic stříbra ve studované soustavě. Tento povrchem zesílený Ramanův rozptyl přinesl citlivou spektroskopickou techniku, umožňující v současnosti studium jediné molekuly adsorbované na nanočástici stříbra. Využití povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie (SERS) lze nalézt v lékařství a farmakologii např. k identifikaci léčiv a drog, k určení jejich kontaminace a interakce s jinými látkami.[1,2,3,4,5]

2. TEORETICKÁ ČÁST

Koloidní chemie byla původně pouze částí fyzikální chemie. Postupem času se však tato disciplína velmi rozrostla a stala se samostatným vědním oborem s vlastním okruhem myšlenek vycházejících z interpretace experimentálních faktů.[6]
Byly též vypracovány zvláštní, zcela specifické metody výzkumu. Pro koloidní chemii byly vypracovány zcela unikátní metody výzkumu jako je ultramikroskopie, elektronová mikroskopie, sedimentační analýza v ultracentrifuze, elektroforéza atd. Až praxe ukázala velký význam koloidní chemie pro dnešní techniku. V současné době již nelze najít oblast národního hospodářství, ve kterém by se nevyužívalo koloidní chemie a koloidních procesů a neuplatňovaly se metody jejich výzkumu. To vše pak vedlo k tomu, že se koloidní chemie oddělila jako samostatná disciplína, která studuje vlastnosti látek v disperzním stavu a povrchové jevy v disperzních soustavách.[6,7]

2.1. Disperzní soustava

2.1.1. Definice disperzní soustavy

Disperzní soustavou označujeme dvou nebo vícefázovou, tj. heterogenní soustavu, ve které je alespoň jedna z fází tvořena velice malými částicemi, které nicméně převyšují molekulární rozměry. Jsou to částice fázové s fyzikálně chemickými a mechanickými charakteristikami, které jsou vlastní dané fázi, a se zcela zřetelnými rozhraním vzhledem k prostředí, které tyto částice obklopuje.[7]

2.1.2. Klasifikace disperzních soustav

Mezi kritéria, podle kterých dělíme disperzní soustavy, jsou velikost či tvar dispergovaných částic, anebo skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze. Různou velikost částic disperzní soustavy označujeme jako tzv. *stupeň disperzity*, což je převrácená hodnota lineárního rozměru částice (průměr, délka hrany apod.). Je-li tedy disperzní fáze rozptýlena jemněji, říkáme, že má vyšší stupeň disperzity.[8]

Soustavy označujeme jako *monodisperzní*, pokud mají všechny částice disperzní fáze stejnou velikost. Vyskytují-li se naopak v soustavě částice disperzní fáze s různou velikostí, jedná se o soustavu *polydisperzní*. *Homodisperzní soustavy* jsou tvořeny částicemi stejného tvaru, soustavy s částicemi různých tvarů se nazývají *heterodisperzní soustavy*.[8]

V rámci velikosti dispergovaných částic disperzní fáze, tedy stupně disperzity, lze disperzní soustavy dělit na disperze *analytické, koloidní* a *hrubé*. Hrubě disperzní soustavy se ještě dále dělí podle velikosti částic na *mikrodisperzní* a *makrodisperzní*. Je dobré zdůraznit, že mezi jednotlivými skupinami disperzních soustav neexistují přesné hranice. Základní charakteristika a vlastnosti disperzních soustav jsou shrnuty v tab. 1.[8]

Tabulka 1. Členění disperzních soustav dle velikosti dispergovaných částic. Symbol *d* představuje velikost částic v metrech.[8]

analytické disperze	**koloidní disperze**	**hrubé disperze**
homogenní soustavy	mikroheterogenní soustavy	makroheterogenní soustavy
$d < 10^{-9}$ m	10^{-9} m $< d < 10^{-6}$ m	$d > 10^{-6}$ m
pravé roztoky nízkomolekulárních látek	pravé roztoky látek vysokomolekulárních i nano či mikrodisperze dalších látek	makroheterogenní soustavy

Členěním dispergovaných částic dle tvaru rozlišujeme systémy *korpuskulárně*, *laminárně* a *fibrilárně disperzní*. Korpuskulární částice jsou ve všech třech rozměrech mikrodisperzní. Laminární částice se vyskytují ve tvaru destiček nebo lamel (dva rozměry mikrodisperzní). Fibrilární částice mají tvar tyčinek nebo vláken (jeden rozměr mikrodisperzní).[8]

Dle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí lze vzájemnou kombinací vytvořit v případě koloidních a hrubých disperzí osm skupin, protože plynná disperzní fáze vytváří s disperzním prostředím v plynném skupenském stavu vždy homogenní soustavu.[8]

2.2. Koloidní soustavy

2.2.1. Definice koloidní soustavy

Pro své unikátní fyzikálně chemické vlastnosti (např. závislost absorpce světla na velikosti částic) jsou koloidní soustavy neboli koloidní disperze významné. Specifické chování koloidních soustav souvisí mimo jiné s jejich rozsáhlou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím ve srovnání s vlastním objemem (množstvím) rozptýlené disperzní fáze.[8]

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 1 nm 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 (např. adsorpce). Optické (elektromagnetické) chování koloidních částic o velikosti jednotek nanometrů je v porovnání s makroskopickými částicemi rovněž velmi specifické, protože v takto malých částicích dochází ke zcela odlišnému řazení energetických hladin elektronů, což se projevuje zejména při interakci těchto soustav s elektromagnetickým zářením (absorpce a rozptyl elektromagnetického záření, luminiscence).[8]

Velmi vzácnými jsou monodisperzní koloidní soustavy (např. řízená příprava latexu). Častěji se však setkáváme s více či méně polydisperzními soustavami.[8]

2.2.2. Klasifikace koloidních soustav

Koloidní soustavy lze dělit do skupin podle několika kritérií. Je-li klasifikačním kritériem skupenský stav disperzní fáze a disperzního prostředí, lze koloidní soustavy roztřídit do osmi skupin (viz. tabulka 2). Obecně lze koloidní soustavy označit jako soly. Předpona *aero* pak označuje soly s plynným disperzním prostředím a předpona *lyo* zastupuje soly s kapalným disperzním prostředím.[8]

Tabulka 2. Klasifikace koloidních soustav dle fázového složení.[8]

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
	pevný	tuhé emulze
	kapalný	tuhé soly

Dále lze tyto koloidní soustavy tvořené kapalným disperzním prostředím a pevnou disperzní fází (lyosoly) třídit dle vlastností fázového rozhraní. Prakticky je možné takto vymezit tři skupiny koloidních soustav. Soustavy s ostře vymezeným fázovým rozhraním nazýváme jako *soustavy lyofobní* a soustavy, kde je fázové rozhraní rozprostřeno do větších šířek obecně nazýváme jako *soustavy lyofilní*. Lyofobní koloidy jsou většinou tvořeny anorganickými látkami, nevznikají samovolně a bez dodatečné stabilizace jsou termodynamicky nestálé. Je-li disperzní prostředí tvořeno vodou, pojmenováváme lyofobní soustavu jako *hydrofobní* a je-li tvořeno organickou kapalinou, označujeme je jako *organosoly*. Lyofilní koloidní soustavy bývají tvořeny vysokomolekulárními látkami, vznikají samovolným rozpouštěním a jsou termodynamicky stabilní. Označují se tedy často jako *koloidní roztoky*. *Hydrofilní koloidní soustavou* označujeme takovou soustavu, u které je disperzní prostředí tvořeno vodou. Třetí skupinou koloidních soustav náležejících k lyosolům jsou tzv. asociativní koloidní soustavy vznikající spojováním molekul povrchově aktivních látek v útvary koloidní velikosti. Asociativní koloidy nemají pevně definované fázové rozhraní, protože dochází k neustálé výměně molekul povrchově aktivní látky mezi koloidní částicí a disperzním prostředím. Zvláštním případem koloidních soustav majících schopnost přecházet z kapalné formy do pevného stavu, nazýváme *gely*. Gely mohou tvořit některé lyofobní a celá řada lyofilních koloidů, jejichž částice mají za určitých podmínek schopnost spojovat se a vytvářet pevné trojrozměrné síťové struktury.[8]

2.3. Příprava koloidů

Při uplatňování metod přípravy koloidních soustav závisí na vlastnostech vznikajícího systému, zejména z hlediska vzájemné interakce mezi disperzní fází a disperzním prostředím – tedy je-li připravován lyofilní či lyofobní koloid. Příprava lyofilního koloidu je snadná, neboť takový koloid vzniká samovolně pouhým smícháním obou složek obdobně, jako když připravujeme pravý roztok. Vznik koloidního roztoku lze urychlit mícháním. Při přípravě pravých roztoků však může používané zvýšení teploty vést k opačnému efektu, kdy může dojít u teplocitlivých látek (např. bílkoviny) ke koagulaci. Ale například u koloidních roztoků škrobu, želatiny, klihu a podobných přírodních makromolekulárních látek, stejně jako u mnoha syntetických polymerních látek, zvýšení teploty urychluje vznik koloidního roztoku. U lyofobních koloidů je jejich příprava podstatně komplikovanější, neboť na jejich vznik je potřeba vynaložit dodatečnou práci na vytvoření nového fázového rozhraní. Při přípravě těchto koloidů lze postupovat dvěma základními cestami, a to tzv. kondenzačními metodami a dispergačními metodami.[9]

2.3.1. Kondenzační metody

U kondenzačních metod se vychází z jednofázových (homogenních) soustav, tedy z roztoků případně plynných směsí. Nejjednodušším způsobem iniciace tvorby koloidu z takovéto homogenní soustavy je snížení rozpustnosti (resp. mísitelnosti) změnou podmínek, a to obvykle snížením teploty, změnou prostředí (přídavek jiného rozpouštědla), u plynů třeba i změnou tlaku. Daleko používanějším způsobem přípravy koloidů touto cestou je však využití vhodné chemické reakce, kterou vzniká z původní rozpuštěné látky látka podstatně méně rozpustná. K tomuto procesu se využívají především srážecí reakce (např. příprava AgI), hydrolýza roztoků solí (hydroxid železitý), oxidační reakce (pro přípravu koloidů nekovových prvků, např. síry), redukční reakce (pro přípravu koloidů kovových prvků, např. zlata) a v neposlední řadě polymerizační reakce (příprava koloidů makromolekulárních látek).[9]

2.3.2. Dispergační metody

U dispergačních metod se využívají především mechanické procesy jako je mletí, míchání (tvorba emulzí), ultrazvuk, elektrický výboj nebo i vysoce energeticky fokusovaný světelný paprsek laseru (laserová ablace). Ve většině případů nejsou tyto metody schopny poskytovat dostatečně malé částice (pod 100 nm), ale jsou obvykle vhodné pro přípravu i většího množství koloidů v průmyslové praxi. Pro jeho nestálost jsou do systému vznikajícího koloidu přidávány stabilizátory (ochranné koloidy), které nejen že stabilizují vznikající koloid, ale i usnadňují mechanické rozmělňování výchozího materiálu. Jako stabilizátory se používají povrchově aktivní látky a zejména látky polymerního charakteru (želatina, polyethylenglykol apod.), které díky silné adsorpci vytváří na povrchu vznikající částice ochrannou vrstvu, která hraje úlohu ochranné bariéry proti zpětnému shlukování částic díky svému elektrickému náboji (ionické PAL, disociující funkční skupiny polymerů) a díky sterickému bránění vzájemného prolnutí ochranné vrstvy dvou setkavších se částic (termodynamicky nevýhodný proces z hlediska poklesu celkové entropie soustavy). Protože bariéra proti koagulaci daná elektrostatickým odpuzováním nabitých částic je díky Coulombovu zákonu poměrně vysoká, stačí mnohdy pro stabilizaci zejména velmi malých koloidních částic adsorpce vhodných iontů z roztoku na povrchu částice (nejčastěji H_3O^+ a OH^- ionty, oplývající silnými adsorpčními schopnostmi). V praxi se využívá tvorby elektrostatické bariéry proti koagulaci pomocí malých anorganických iontů poměrně často (zejména fosforečnanové či polyfosforečnanové ionty silně se adsorbující zejména na površích částic disperzní fáze anorganické povahy).[9]

2.4. Vlastnosti koloidních soustav

2.4.1. Optické vlastnosti

K významným zvláštnostem disperzních soustav, ve kterých je rozměr částic disperzní fáze značně menší než vlnová délka viditelného světla nebo je co do velikosti s ní souměřitelný, patří jejich charakteristické optické vlastnosti. Studium zvláštností průchodu světla různými soustavami dovoluje zjistit v těchto soustavách přítomnost a koncentraci částic disperzní fáze a analyzovat jejich strukturu. Teorie optických

vlastností disperzních soustav představuje sama o sobě složitou a pečlivě zpracovanou oblast současné fyziky. Avšak tato teorie neumožňuje plně charakterizovat všechny detaily optických vlastností, zvláště hrubě disperzních soustav a soustav s vysokou koncentrací.[7]

2.4.1.1. Absorpce záření

Absorpce záření hmotou způsobí pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření. Tento proces změní energetické stavy 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:[8]

$$A = -log\ \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd$$

kde I je intenzita prošlého záření látkou, I_0 je intenzita dopadajícího světla na látku, ε je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek. Již zmíněná závislost absorpce záření na velikosti částic disperzní fáze způsobuje Lambert-Beerovu zákonu komplikace u koloidních soustav. Toto lze pozorovat zejména u elektricky vodivých koloidních částic (částice kovů).[8]

2.4.1.2. Rozptyl záření

Rozptyl světla nastane pouze tehdy, pokud je vlnová délka světla větší než velikost částice disperzní fáze. Když je tato vlnová délka ve srovnání s velikostí částice mnohem menší, dochází k odrazu světla, což se projeví jako vizuálně pozorovatelný zákal.[6]
Na rozdíl od absorpce u rozptylu záření 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 zahrnující dle okolností odraz, lom, ohyb a interferenci světla.[8]

2.5. Koloidní stříbro

Nově vznikající oblastí nanověd a nanotechnologií začíná být použití nanomateriálů a struktur o velikosti 1–100 nm. Řešení technologické a environmentální výzvy v oblasti solární přeměny energie, katalýzy, medicíny a úpravy vody mohou nabídnout právě nanomateriály. Nejvýznamnějšími metodami jsou tzv. zelené syntézy, při kterých se používají ekologicky nezávadná rozpouštědla a netoxické chemikálie. V rámci globálního úsilí o snížení produkce nebezpečného odpadu jsou v nejnovějším vývoji v oblasti vědy a průmyslu postupně začleňovány chemické procesy a „zelená“ chemie. Implementace těchto udržitelných procesů by měla přijmout 12 základních principů zelené chemie. Tyto zásady jsou zaměřeny na minimalizaci používání nebezpečných výrobků a maximalizování účinnosti chemických procesů. Z tohoto důvodu by mělo být při jakémkoliv syntetickém postupu nebo chemickém procesu používáno ekologicky nezávadných rozpouštědel a netoxických chemikálií. Nanomateriály disponují unikátními fyzikálními, chemickými a biologickými vlastnostmi ve srovnání se svými objemovými materiály.[10]

Syntéza nanočástic ušlechtilých kovů je oblastí neustálého zájmu pro svou aplikaci v oblastech jako jsou katalýza, elektronika, optika, biotechnologie a životní prostředí. Zlato, stříbro a měď jsou používány hlavně pro syntézu stabilních disperzí nanočástic užitečných v oblastech fotografie, katalýza, biologické značení, fotonika, optoelektronika a při detekci metodou povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS).[10]

Koloidní stříbro je zajímavé především díky svým charakteristickým vlastnostem, jako je dobrá vodivost, chemické stabilita, katalytická a antibakteriální aktivita. Například stříbrné koloidy jsou vhodnými substráty pro povrchem zesílenou spektroskopii (SERS), protože ta vyžaduje částečně elektricky vodivý povrch.[10]

2.5.1. Metody přípravy koloidních částic stříbra

Bylo vyvinuto mnoho různých technik zahrnujících metody chemické redukce, termální metody, metody ozářením nebo metody pomocí laserové ablace. Všechny výše uvedené aplikace jsou závislé na vlastnostech nanočástic stříbra, a to především na velikosti částic, polydisperzitě a povrchovém náboji.[11,12]

2.5.1.1. Příprava koloidních částic stříbra pomocí laserové ablace

Pro přípravu nanočástic získala velkou pozornost laserová ablace v kapalinách jako poměrně nová a procesně jednoduchá technika. Laserová ablace kovů je nový a velmi účinný způsob přípravy SERS aktivních koloidů.[13] Obecně platí, že nanočástice různých druhů materiálů, jako jsou kovy, oxidy kovů, polovodiče a organické materiály lze získat ozářením intenzivním laserovým paprskem. Při ozařování jsou tyto materiály uloženy v rozpouštědle. Na tuto techniku, která ji odlišuje od laserové ablace v plynu nebo ve vakuu, má vliv rozpouštědlo.[14] Důležitou výhodou tohoto přístupu na rozdíl od běžných chemických postupů je to, že koloidy neobsahují organické látky nebo ionty.[13]

Vliv rozpouštědla na výslednou stabilitu a velikost vzniklých částic zkoumalo mnoho vědeckých týmů. Tsuji a kol.[14] zkoumali laserovou ablaci stříbrných desek ve vodném roztoku polyvinylpyrrolidonu (PVP) k přípravě nanočástic stříbra a zjistili, že účinnost formace i stabilita nanočástic byla zvýšena přídavkem PVP. Polyvinylpyrrolidon (PVP) je typický polymer používaný ve velké míře jako stabilizační činidlo kovových koloidů.[14] Procházka a kol.[15] prokázali, že velikost částic je snižována v závislosti na počtu laserových pulsů. Neddersen a kol.[13] zjistili, že SERS aktivita koloidních kovů připravených laserovou ablací je srovnatelná nebo vyšší než u chemicky připravených koloidů.

2.5.1.2. Příprava koloidních částic stříbra pomocí ultrazvuku, γ-záření a UV-záření

Chemickou metodou za použití redukčních činidel, jako je například tetrahydridoboritan sodný ($NaBH_4$), formamid, dimethylformamid, triethanolamin, hydrazin, atd. je obvykle dosažena redukce iontů stříbra (Ag^+) na částice stříbra (Ag^0). Přestože je příprava jednoduchá a účinná, činí stále více problémů se zbytky redukčních činidel, které ohrožují životní prostředí a vykazují biologickou toxicitu. Z tohoto důvodu jsou v poslední době využívány alternativní způsoby přípravy nanočástic jinými technikami, jako je γ-záření, UV záření, mikrovlny a ultrazvuk.[16] Nagata a kol.[17] připravovali koloidní stříbro ozařováním vodných roztoků chloristanu stříbrného ($AgClO_4$) nebo dusičnanu stříbrného ($AgNO_3$) ultrazvukem (200 kHz) za použití keramického oscilátoru (65 mm) se vstupní intenzitou 200 W. Prokázali, že rychlost redukce stříbrných iontů bez přídavku aditivních

látek je pomalá. Zjistili také, že nově vznikající částice stříbra jsou nestabilní a během několika hodin tvoří sraženinu. Přídavkem povrchově aktivních látek k vodnému roztoku stříbrné soli se zrychlí rychlost redukce a koloidní částice stříbra jsou stabilní po dobu několika měsíců.

Koloidní částice stříbra mohou být také připraveny pomocí redukce γ-záření. Z důvodů ochrany před agregací při tvorbě kovových nanočástic se používají různé typy stabilizátorů. Jako stabilizátor Yoksan a kol.[16] a Chen a kol.[18] využili ve svých experimentech chitosan a YU a kol.[19] zase poly(4-vinylpyridin).

Redukce UV zářením je další metodou přípravy nanočástic stříbra. Výhodou této metody je, že je oproti redukci γ-zářením jednoduchá a nenákladná na experimentální vybavení. K redukci jsou potřebné sloučeniny poskytující radikály, stříbrná sůl a stabilizátory.[12,20] Henglein[21] ve své práci uvádí, že koloidní nanočástice stříbra připravil pomocí UV záření, ozářením vodného roztoku, který obsahoval $AgClO_4$, aceton, 2-propanol a různé polymerní stabilizátory. Působením UV záření se v roztoku utvořily ketyl radikály, a jejich reakcí se stříbrnými ionty došlo k redukci na Ag^0.

2.5.1.3. Příprava koloidních částic stříbra redukcí anorganickými látkami

Způsob přípravy chemickou redukcí zahrnuje redukci $AgNO_3$ pomocí redukčního činidla za použití vhodného stabilizátoru, který je nezbytný pro ochranu proti aglomeraci při růstu částic stříbra. Při tvorbě nanočástic stříbra metodou chemické redukce je velikost částic a agregační stabilita ovlivněna řadou faktorů, jakou je např. počáteční koncentrace $AgNO_3$, molární poměr redukčního činidlo a $AgNO_3$, koncentrace stabilizátoru, chemická povaha povrchově aktivní látky, redukční potenciál redukčního činidla a rychlost míchání.[22,23]

Nejčastěji používaným anorganickým redukčním činidlem je tetrahydridoboritan sodný ($NaBH_4$).[12] Postup podle Creightona, Blatchforda a Albrechta vychází z redukce roztoku $AgNO_3$ silným redukčním činidlem ($NaBH_4$) ve vodném prostředí. Touto metodou lze vyprodukovat několik měsíců stabilní disperzi stříbra s velmi malými částicemi (5–20 nm), čemuž odpovídá i poloha absorpčního maxima („surface plasmon“) o hodnotě přibližně 400 nm.[24] Song a kol.[22] ve své práci připravili koloidní nanočástice stříbra chemickou redukcí dusičnanu stříbrného ve vodě s tetrahydridoboritanem sodným ($NaBH_4$) v přítomnosti dodecylsulfátu sodného (SDS) jako stabilizátoru.

UV/VIS absorpční spektra ukázala, že $NaBH_4$ sloužil nejen jako redukční činidlo, ale také jako stabilizátor, který chrání agregaci nanočástic stříbra. Seo a kol.[25] ve své studii připravili hydrofobní nanočástice stříbra ve vodném roztoku $AgNO_3$ redukcí $NaBH_4$ za různých podmínek hodnot pH a kyseliny olejové, která byla použita jako stabilizátor. Po přídavku H_3PO_4 vznikly hydrofobní nanočástice stříbra. Takto vzniklé nanočástice měly kulovitý tvar a jednotnou velikost 8 nm.

2.5.1.4. Příprava koloidních částic stříbra redukcí organickými látkami

K redukci stříbrné soli se z oblasti organických látek, které mohou být použity jako redukční činidlo, nejvíce využívá citrát sodný. Touto redukční metodou podle Lee a Meisela byly získány relativně větší, více polydisperzní a méně stabilní nanočástice stříbra oproti metodě redukce stříbrné soli pomocí $NaBH_4$. Takto připravené nanočástice stříbra měly velikost 30–120 nm s absorpčním maximem kolem 420 nm.[12]

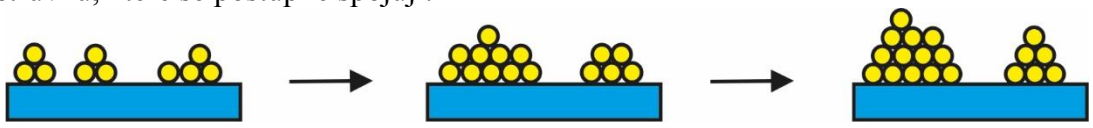
Citrát sodný ale není jediné redukční činidlo používané při přípravě nanočástic stříbra. Využít lze rovněž redukčních účinků vodíku, hydroxylaminu, hydrazinu, formaldehydu a jeho derivátu, kyseliny askorbové, EDTA, hydrogenvinanu draselného i jednoduchých cukrů. Z tohoto hlediska jsou pak zajímavé výsledky dosažené při přípravě nanočástic stříbra metodou vycházející z historického Tollensova postupu přípravy stříbrného zrcátka – tedy redukce amoniakálního komplexního kationtu $[Ag(NH_3)_2]^+$ redukujícími cukry, např. glukózou. Tato metoda umožňuje řízenou přípravu nanočástic stříbra v jediném reakčním kroku díky vazbě Ag^+ iontu do komplexního iontu $[Ag(NH_3)_2]^+$. Pokud pozměníme koncentraci ligandu, můžeme pak ovlivňovat velikost vznikajících částic Ag v rozmezí 25 až 400 nm.[24]

2.6. Tvorba vrstev

Dvojrozměrné objekty s velmi malou tloušťkou (třetí rozměr) označujeme jako tenké vrstvy. Jsou charakteristické značným poměrem povrch/objem vrstvy. Vrstvy o tloušťce 1 mikrometr až 1 nanometr se pokládají za tenké vrstvy, naopak tlusté vrstvy mají již tloušťku větší než 5 mikrometrů.[26] Heterogenní procesy, včetně heterogenních chemických reakcí, devaporace, adsorpce a desorpce na površích substrátů, heterogenní nukleace a povrchový růst, jsou obsaženy v depozici filmů. Navíc ve vakuu je prováděno mnoho metod. Kondenzace, nukleace a růst jsou označovány jako procesy pro vytváření tenkých vrstev na pevném substrátu. To znamená, že atomy a molekuly se shlukují do malých klastrů materiálu vrstvy. Klastry s časem rostou a tímto se vytvoří spojitá vrstva (film), která postupně zesiluje. Následující níže konsekutivně popsané tři růstové modely (obr. 1, 2 a 3), pojmenované podle jejich autorů, jsou používány pro jednodušší představu epitaxního růstu vrstev.[26]

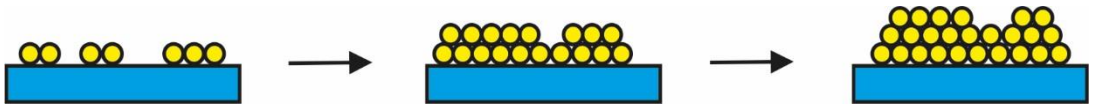
Obrázek 1. Růstový model Volmer-Weber.

Tento model znázorňuje utváření oddělených a samostatně rostoucích trojrozměrných ostrůvků, které se postupně spojují.[26]



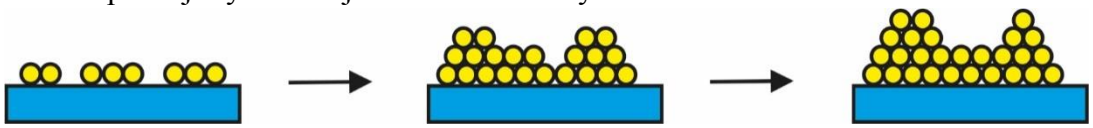
Obrázek 2. Růstový model Frank-van der Merve („layer-by-layer“).

V tomto modelu vzniká vrstva rovnoměrným růstem po elementárních vrstvách.[26]



Obrázek 3. Růstový model Stranski-Krastonov.

V případě, že jsou vazebné síly mezi ukládaným materiálem a podložkou silnější, než v samotném deponovaném materiálu, může se nejprve vytvořit jedna souvislá vrstva a na ní se později vytváří trojrozměrné ostrůvky.[26]



2.6.1. Metody používané k přípravě vrstev

Nanočástice stříbra se připravují o různých velikostech a tvarech. Nejběžnější sloučenina stříbra používaná jako prekurzor pro stříbrné nanočástice je dusičnan stříbrný. Důvodem je jeho vysoká rozpustnost v polárních rozpouštědlech. Za tímto účelem se dusičnan stříbrný nejprve redukuje na elementární stříbro různými redukčními činidly, jako jsou alkoholy, cukry, citrát, borohydrid, hydrazin a vinan sodno-draselný. Nukleace a růst těchto nanokrystalů lze ovlivňovat vhodnými stabilizátory. Kromě tzv. mokré chemické syntézy, mohou vznikat stříbrné nanočástice v plynné fázi. V tomto případě se získají nefunkcionalizované nanočástice. Ve všech případech mokré syntézy jsou částice potaženy stabilizátorem pro zabránění růstu na mikročástice.[27] Bylo vybádáno mnoho fyzikálních a chemických metod pro potahování skla nanočásticemi stříbra.[28]

2.6.2. Využití vrstev s nanočásticemi stříbra

Každý povrch má své vlastnosti. Prostřednictvím vrstev založených na chemické nanotechnologii je možné tyto vlastnosti modifikovat a upravovat tak, aby co nejlépe vyhovovaly našim potřebám. Obyčejné povrchy se tak mohou díky nanočásticím a nanotechnologiím změnit v povrchy, které jsou např. odolné proti oděru, odpuzují vodu, chrání proti korozi, odolávají bakteriím a plísním, chrání proti stárnutí materiálu apod.[29] Nejspolehlivější a nejúčinnější metoda produkující homogenní stříbrné filmy, při které jdou kontrolovat vlastnosti vzniklých filmů a experimentální podmínky, je metoda samovolné organizace částic. Využívají jí mnozí autoři s obecným mechanismem metody, který spočívá v tom, že monovrstva stříbrných nanočástic je vytvořena na pevném substrátu, který byl předtím pokryt jinou monovrstvou.[12]

Michna a kol.[30] využili jako pevný substrát slídu, kterou nejprve pokryli vrstvou polyethyleniminu (PEI) a poté ji pokryli vrstvou nanočástic stříbra. Chapman a Mulvaney[31] nanočástice stříbra nanášeli metodou „layer by layer“ na sklo s vrstvou oxidu indito-cíničitého, na které předtím naadsorbovaly vrstvu polyelektrolytu PDDA. Li a kol.[32] připravili kubické nanočástice stříbra, k jejichž roztoku přidali toluen, a dále do směsi přidali NaH_2PO_4 pro snížení pH roztoku. Po chvíli se ve směsi vytvořilo fázové rozhraní s nanočásticemi stříbra, do které vložili mikroskopická sklíčka z čirého skla, která byla očištěna acetonem a omyta destilovanou vodou. Nanočástice stříbra

se rychle a spontánně adsorbovaly na povrch sklíčka. Zhou a kol.[33] vytvořené vrstvy nanočástic stříbra na skleněné destičce využili ke katalytické reakci. Postupovali tak, že nejdříve skleněnou destičku ponořili do roztoku ethanolu a polyvinylpyridinu (PVP). Poté, co byla skleněná destička omyta ethanolem a vodou, ji ponořili do koloidního roztoku nanočástic stříbra po dobu 12 hodin. Poté se povrch skleněné destičky pokryl vrstvou nanočástic stříbra. Takto připravené nanočástice stříbra vykazovaly vynikající katalytickou aktivitu pro redukci 4-nitroanilinu tetrahydridoboritanem sodným.

Nanočástice a jiné nanostruktury, které jsou uloženy na různých textilních vláknech, dávají oblečení nové vlastnosti. Oblečení může být například odolné vůči zašpinění (fluorované vrstvy), mít samočistící efekt (nanočástice oxidu titaničitého) nebo může vykazovat antibakteriální vlastnosti (nanočástice stříbra).[12] Dubas a kol.[34] pro tvorbu vrstev využili vláken nylonu a hedvábí. Antibakteriální nanočástice stříbra byly imobilizovány na nylonových a hedvábných vláknech metodou „layer by layer“ tak, že postupně máčely vlákna do zředěného roztoku PDDA a roztoku stříbrných nanočástic v PMA, což vedlo k vytvoření tenkého barevného filmu s antibakteriálními vlastnostmi. Nejlepší antibakteriální účinky proti bakterii *Staphylococcus aureus* vykazoval tenký film s 20 vrstvami PDDA/PMAcapAg na hedvábných vláknech.

Vrstvy s organizovanými nanočásticemi stříbra se mohou také vytvářet *in situ* metodou, kdy film vytvořený z různého počtu dvojvrstev na pevném substrátu, je ponořen do roztoku stříbrné soli. Na multivrstvě vznikne vrstva nová obsahující vyredukované nanočástice Ag. Příkladem je studie Cui kol.[35], kteří navázali vrstvy hyaluronan/PDDA na křemenné destičky, které následně vložili do roztoku dusičnanu stříbrného. Poté křemenné destičky vytáhli z roztoku a ozářili je UV světlem. Liu a kol.[36] ve své práci také využili dusičnan stříbrný, který je dobrým zdrojem pro *in situ* syntézu nanočástic. Vytvořili multivrstvy filmu polyelektrolyt/dendrimer, na nichž po ponoření do dusičnanu stříbrného vznikla vrstva se stříbrnými ionty. Stříbrné ionty byly následně redukovány v atmosféře vodíku, což vedlo k vytvoření nanočástic stříbra. Takto připravené filmy byly využity jako katalyzátory při redukci 4-nitrofenolu (4-NP) s tetrahydridoboritanem sodným ($NaBH_4$).

2.7. Sonochemie

Sonochemie je odvětví chemie využívající chemickou aplikaci ultrazvuku.[37]

2.7.1. Ultrazvuk

Ultrazvuk je mechanické vlnění s kmitočty vyššími jak 16–20 kHz. Uvedená oblast je nad slyšitelností lidského ucha (slyšitelná oblast je přibližně od 16 kHz do 18 kHz). Sonochemie je tedy metoda využívající energie ultrazvuku, čili mechanického a chemického působení zvukové kavitace.[37]

2.7.2. Využití sonochemie

Ultrazvuk nachází uplatnění v mnoha oblastech běžného života. V domácnostech je ultrazvuk využíván jako např. píšťalka pro psy, poplašné zařízení nebo čistič šperků. V lékařství se ultrazvuk používá v diagnostice a terapii. V průmyslu je ultrazvuk důležitý při emulgaci potravin a kosmetických přípravků, svařování plastů, řezání slitin a ve velkém měřítku k různému čištění. V těchto oblastech se používá tzv. *pasivní ultrazvuk*, jehož kmity mají nízkou intenzitu a nedochází k fyzikálním či chemickým změnám v prostředí, kterým prochází. Zatímco žádná z těchto aplikací nevyužívá výhod efektu ultrazvuku na chemické reakce a chemickou reaktivitu. Tzv. *aktivní ultrazvuk* pracující s vyšší intenzitou, se používá k iniciaci chemických reakcí.[37] Chemické účinky ultrazvuku jsou různé a zahrnují podstatné zlepšení např. stechiometrických či katalytických reakcí. V některých případech může ultrazvukové záření zvýšit reaktivitu až milionkrát. Chemické efekty ultrazvuku spadají do tří oblastí: homogenní sonochemie kapalin, heterogenní sonochemie L-L a L-S systémů a sonokatalýza. Jelikož kavitace vzniká pouze v kapalinách, u pevných látek a u systému S-G, tak nebyly při použití ultrazvuku pozorovány chemické reakce.[37]

2.7.3. Sonochemická příprava vrstev nanočástic

Sonochemie je vynikající depoziční technika pro nanášení nanočástic na různé substráty, jako jsou keramické materiály, polymery, kovy, sklo, textil a dokonce i papír. Jedna z výhod oproti jiným metodám, je fakt, že reakce lze provádět za okolní teploty. Kromě toho jsou nanočástice velmi dobře zakotveny na substrátu, tudíž např. odolají 65 pracích cyklů v nemocniční prádelně.[38] Touto metodou lze získat dobře rozptýlené nanočástice na substrátu s minimální agregací nanočástic. Další výhodou této metody je fakt, že je mnohem levnější než ostatní metody a lze připravit poměrně mnoho SERS-aktivních substrátů.[39]

Nové strategie pro výrobu materiálu mají zásadní význam pokroku v oblasti vědy a techniky. Nanomateriály tvoří základní stavební kameny pro zcela nové přístupy k sestavení materiálů pro víceúčelové použití, a dostalo se jim pozornosti díky jejich vnitřních rozměrům závislé na vlastnostech a výsledných aplikacích. Zájem o „nanopovlaky“ spočívá většinou v kombinaci vlastností dvou (nebo více) odpovídajících materiálů, s důrazem na to, že jeden z materiálů (obal), je určující pro vlastnosti povrchu částic, zatímco druhý (jádro) je zcela obklopen pláštěm, takže i když nepřispívá vůbec k povrchovým vlastnostem, může být odpovědný za jiné vlastnosti systému (optické, katalytické, magnetické, atd.).[40] Kotlyar a kol.[40] sonochemicky nanášeli nanočástice stříbra na polymethylmethakrylát (PMMA) neboli plexisklo. Sonochemickou redukci prováděli v atmosféře argonu a získali tak nanokompozit stříbra.

Sonochemie se osvědčila i jako perspektivní metoda pro potahování skleněných povrchů vrstvami nanočástic.[28] Perkas a kol.[28] využitím ultrazvukového záření pokryly stříbrnými nanočásticemi sklo. Prokázali, že nukleace a následný růst nanočástic v roztoku je ovlivňována koncentrací prekurzoru, teplotou a dobou sonikace. Dále zjistili, že sonochemická depozice tvoří vrstvu po vrstvě, z čehož plyne, že dokončení nanášení každé vrstvy nanočástic následuje slinování sousedních částic vrstvy. Za použití PVP jako stabilizačního činidla získali monomolekulární vrstvu povlaku nanočástic stříbra na povrchu skla. Takto připravená sklíčka vykazovala antibakteriální aktivitu.

V posledních letech příprava a aplikace nanomateriálů získala hlavní zájem, protože tyto materiály vykazují speciální vlastnosti. Jodid stříbrný je důležitý materiál k použití ve fotografování, lékařství, a také pro své vlastnosti pro různé kovy a polovodiče. Další použití nanočástic jodidu stříbrného je jeho potenciál pro antibakteriální účinky.

Hedvábný fibroin je jedním z řady materiálů, které jsou možnými kandidáty pro biomedicínské aplikace, protože má dobrou biokompatibilitu a minimální vliv na zánětlivou reakci.[41,42] Abbasi a Morsali[41] sonochemicky nanesli nanočástice jodidu stříbrného na hedvábné vlákno, čehož dosáhli postupným a střídavým máčením v lázni jodidu draselného a dusičnanu stříbrného.

I chlorid stříbrný získal v poslední době velkou pozornost díky svým slibným aplikacím. Je to důležitý materiál k použití ve fotografování, medicíně, elektronice a pro své magnetické, optické, katalytické a antibakteriální vlastnosti.[42] Abbasi a Morsali[42] pomocí ultrazvukového záření nanášeli vrstvy nanočástic chloridu stříbrného na hedvábné nitě tak, že po sobě jdoucími impregnačními kroky střídali lázeň chloridu draselného a dusičnanu stříbrného. Prokázali, že zvýšením výkonu ultrazvukového záření se tvoří nanočástice o menší velikosti, a také, že zvýšení koncentrace a sekvenčních impregnačních stupňů vedlo k nárůstu velikosti částic.

Chen a kol.[43] pomocí jednoduché sonochemické metody připravovali kubické nanočástice chloridu stříbrného (AgCl). Zjistili, že pozoruhodnou výhodou tohoto procesu je fakt, že sonochemická syntéza Ag/AgCl hybridních fotokatalyzátorů může být dosažena v jednom kroku za okolních podmínek bez vnějšího tepelného zpracování nebo redukčních činidel. Takto připravené kubické nanočástice našly využití jako fotokatalyzátory.

Nanotechnologie přináší vývoj povrchů, jako jsou např. lékařské implantáty s antibakteriálními vlastnostmi. Potenciál trhu pro takové materiály je odhadován v miliardách dolarů ročně. Důvodem je fakt, že mnoho bakteriálních infekcí je spojeno s lékařskými implantáty (např. katetry, srdeční chlopně a umělé klouby), ve kterých mohou bakterie kolonizovat a tvořit biofilmy, které jsou vysoce odolné vůči antimikrobiální terapii.[44] Lellouche a kol.[44] sonochemicky syntetizovali nanočástice fluoridu manganatého (MgF_2). Sonochemickým ozářením vodného roztoku [$Mg(OAc)_2 \cdot (H_2O)_4$] získali krystalické, dobře tvarované sférické nanočástice MgF_2, které vykazovaly mnohem lepší antibakteriální vlastnosti proti dvěma nejběžnějším bakteriálním patogenům (*Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*). Za využití popsaného procesu použili jako substrát skleněné povrchy a prokázali inhibici bakteriální kolonizace po dobu 7 dnů. Takto připravené nanočástice mohou mít využití v medicíně pro úpravu sterilních povrchů.

Rezistence vůči antibiotikům vedla k hledání nových látek inhibujících růst bakterií. Orální biofilmy, označované také jako plak, jsou složité trojrozměrné struktury sestávající z rozmanitých a vícedruhových bakteriálních komunit. Tyto biofilmy se mohou tvořit na sklovině, implantátech nebo ortodontických pomůckách. Například bakterie *Streptococcus mutans*, což je bakterie žijící v ústní dutině člověka a podílející se na tvorbě zubního kazu.[45] Eshed a kol.[45] zkoumali antibakteriální aktivitu nanočástiv oxidu zinečnatého (ZnO) a oxidu měďnatého (CuO) ve formě prášku a také chování zkoumaného antibiofilmu na povrchu zubů, které byly sonochemicky potaženy nanočásticemi oxidu zinečnatého (ZnO) a oxidu měďnatého (CuO), které inhibují tvorbu bakteriální kolonizace *Streptococcus mutans* (*S. mutans*). Zjistili, že zuby potažené nanočásticemi ZnO a CuO vykazují výrazné snížení tvorby biofilmu až o 85 % ve srovnání s nepotaženými zuby, které podporovaly masivní tvorbu biofilmu. ZnO a CuO nanočástice mají svou budoucnost jako potenciální nátěry antibiofilmů pro zubní implantáty.

Vrstvy nanočástic lze nanášet i na umělá vlákna a další materiály. Moosavi a kol.[46] působením ultrazvukového záření dosáhli růstu nanočástic bromidu stříbrného (AgBr) na polyesterových vláknech. Impregnaci prováděli ve střídavé lázni bromidu draselného a dusičnanu stříbrného. Zjistili, že zvyšující se počet po sobě jdoucích kroků impregnace a koncentrace vede k rostoucí velikosti částic. Avila-Alfaro a kol.[47] ozařování ultrazvukem použili pro ukotvení nanočástic stříbra (10–50 nm) na povrchu plátů akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS) o tloušťce 1 mm. Sonochemickou redukci prováděli v atmosféře argonu a za pokojové teploty. Nanočástice ukotvené na povrchu ABS získali ozářením směsi obsahující ABS plakety, dusičnan stříbrný ($AgNO_3$), ethylenglykol a vodu. Konstatovali, že pozorované výsledky mohou být použity při průmyslové výrobě ABS listů s antimikrobiálními vlastnostmi.

Nemocniční nozokomiální infekce představují závažný zdravotní a následně finanční problém, ve světovém systému zdravotní péče. Problém bakteriálních infekcí obecně a zejména v nemocnicích vedl k rozsáhlým vědeckým snahám o výrobu antibakteriální textilie.[38] Antimikrobiální úprava je nutností například pro výrobu zdravotnického textilu, jehož cílem je snížení biologické zátěže v klinických odděleních a následně snižuje riziko získání nemocničních infekcí.[48] Trvanlivý antibakteriální textil může být vhodný pro široké použití v budoucím nemocničním prostředí, kde má hygienická kontrola prvořadý význam.[38] Perelshtein a kol.[38] pro tyto účely vyvinuli stroj pro sonochemické potahování stříbrných nanočástic na role materiálu

o délce 40–50 metrů, při rychlosti 22 cm/min. Zjistili, že sonochemicky potažená bavlna nanočásticemi oxidu měďnatého (CuO) si udržela své vlastnosti i po 65 pracích cyklech při 75 °C v nemocniční prádelně. Petkova a kol.[48] ve své studii využili současného sonochemického a enzymatického procesu k trvalé antibakteriální úpravě bavlny nanočásticemi oxidu zinečnatého (ZnO nanočástice). Tuto novou technologii navrhli tak, aby byly vytvořeny antibakteriální zdravotnické textilie v jednom kroku. Enzymatická úprava zajišťuje lepší přilnavost ZnO nanočástic, a v důsledku toho, zvýšenou stabilitu povlaku během používání. Takto připravené bavlněné tkaniny potažené nanočásticemi inhibovaly růst bakterie *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*. Antibakteriální účinnost těchto textilních materiálů vzdorovala režimům intenzivního praní používaných v nemocnicích, ale pouze 33% z původně nanesených nanočástic zůstalo pevně na tkanině i po několika pracích cyklech.

Sonochemická příprava nanočástic může využívat i přírodních látek jako je např. *albumin*[49] a *lignocelulóza*[50]. Liu a kol.[49] sonochemický postup použili k přípravě ve vodě vysoce rozpustných nanoklastrů (NCs) stříbra pomocí hovězího séra albuminu, který ve vodném roztoku zastal funkci stabilizačního a redukčního činidla. Intenzivní elektrochemiluminiscenci (ECL) pozorovali u připravených Ag (NCs) a úspěšně aplikovali pro detekci ECL dopaminu s vysokou citlivostí a širokým rozsahem detekce. Dong a kol.[50] zkoumali tzv. zelenou strategii a připravili hydridy z lignocelulózy a stříbra za použití $NaBH_4$ jako redukčního činidla podle ekologické sonochemické metody. Zjistili, že tyto hybridy mohou být slibným antimikrobiálním materiálem pro jejich aplikace v oblasti biomedicíny.

Stříbrné koloidy jsou vhodnými substráty pro povrchem zesílenou spektroskopii (SERS).[10] Dar a kol.[39] se zabývali vlivem povrchově aktivní látky při sonochemické syntéze nanočástic stříbra pro účely SERS a zjistili, že intenzita SERS poly-vinyl-pyrrolidinonu (PVP) podporovaného sonochemickou depozicí nanočástic stříbra byla zvýšena. Příčinou tohoto efektu jsou morfologické změny nanočástic stříbra. V tomto výzkumu připravili menší nanočástice, které zvyšovali intenzitu SERS.

Kristl a kol.[51] pomocí sonochemické syntézy připravili stříbrné chalkogenidy pomocí octanu stříbrného a elementárních chalkogenů za použití ethylendiaminu jako rozpouštědla. Zjistili, že ethylendiamin hraje klíčovou roli v reakci a působí nejen jako rozpouštědlo ale i jako chelatační činidlo, zatímco octan stříbrný se jeví jako pohodlnější a méně nebezpečná náhrada dusičnanu stříbrného, který se téměř výhradně používá u dříve publikovaných prací.

2.8. Ramanova spektroskopie a povrchem zesílená Ramanova spektroskopie

2.8.1. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie (RS) je spektroskopická technika, která se využívá pro studium vibračních, rotačních a jiných nízkofrekvenčních vlastností systémů. Spočívá v neelastickém (Ramanově) rozptylu monochromatického světla (obvykle laserového) ve viditelné, blízko infračervené a ultrafialové části elektromagnetického spektra. *Ramanův jev* nastává v případě, že světlo dopadne na molekulu a interaguje s polem elektronů vázaným k molekule. Velikost polarizovatelnosti vazeb v molekule určuje intenzitu a frekvenci Ramannova posunu ve spektru. Nedostatkem této metody je malá citlivost, a proto se hledaly a hledají cesty k zesílení signálu.[52]

V Ramanově spektroskopii se studují změny energetického stavu molekul zkoumáním frekvencí přítomných v záření rozptýleném molekulami. U této metody zhruba jeden foton z 10^7 dopadajících fotonů interaguje s molekulami tak, že jim část energie předá a je pak pozorován při nižší energii. Takto rozptýlené fotony vytvářejí záření o nižších frekvencích označované jako *Stokesův rozptyl*. Jiné dopadající fotony naopak přijímají energii od molekul (pokud ty jsou v excitovaném stavu) a objevuje se tak záření o vyšších frekvencích, označované jako *anti-Stokesův rozptyl*. Složka záření rozptýlená beze změny frekvence se nazývá *Rayleighův rozptyl*. V tomto případě je rozdíl mezi frekvencí rozptýleného a dopadajícího záření určen energetickými přechody, které se uskutečňují v rámci jedné molekuly.[53]

Ramanova spektroskopie se používá obvykle v kombinaci s infračervenou spektroskopií ke strukturní analýze látek. Pozice Ramanových pásů i celá spektra jsou tabelována v rozsáhlých sbírkách.[5]

2.8.2. Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie

Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) je metodou, která přinesla značné zlepšení Ramanovy spektroskopie tím, že na analyzovaný povrch jsou deponovány vhodné molekuly nebo nanočástice kovů (např. stříbra). Zesílení Ramanových signálů je v řádu 10^4–10^6 a v některých systémech může být i větší. Důvodem zlepšení citlivosti této metody souvisí s povrchovou plasmonovou rezonancí, která se projevuje v blízkosti

nanočástic stříbra nebo zlata.[52] Jedná se tedy o rychlou, citlivou a nedestruktivní spektroskopickou techniku, která slouží k identifikaci různých iontů a molekul naadsorbovaných na zdrsněném povrchu kovů nebo vyskytujících se v blízkosti tohoto kovového materiálu. Nesmírnou výhodou této aplikace je fakt, že k analýze je za potřebí pouze malé množství vzorku, což přináší mnoho výhod a široké pole uplatnění.[54]

2.9. SERS využití nanočástic stříbra

Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) je technika ke sledování molekul i při nízkých koncentracích zesílením Ramanova signálu pomocí kovového substrátu. K významným příspěvkům SERS efektu dochází v důsledku elektromagnetického účinku. Většina molekul má své charakteristické Ramanovo spektrum a jeho intenzivní signály. SERS se stala mocným nástrojem detekce celé řady analytů a používá se v mnoha oblastech, jako jsou biosenzory, detekce molekul, výzkum v oblasti životního prostředí a vnitřní bezpečnosti.[39] SERS je také využívána díky tomu, že v Ramanově spektroskopii voda jako rozpouštědlo neabsorbuje záření a může tedy být použita i k měření vodných roztoků.[5]

Využití povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie (SERS) lze najít v medicíně a farmakologii (např. k identifikaci léčiv a drog), analýze znečištění životního prostředí, analýze potravin, při separaci aminokyselin (např. tyrosinu a tryptofanu) nebo při identifikaci chlorfenolu.[5]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Chemikálie

Dusičnan stříbrný (Sigma-Aldrich, p.a.) byl použit jako prekursor vrstev částic stříbra. Ethylenglykol (Sigma-Aldrich, p.a.), glycerol (Sigma-Aldrich, p.a.), maltóza (Sigma-Aldrich, p.a.), glukóza (Sigma-Aldrich, p.a.) a laktóza (Sigma-Aldrich, p.a.) byly použity jako redukční činidla. Polyvinylpyrrolidon (PVP, Sigma-Aldrich, M = 40 000 g/mol) byl použit jako stabilizátor. Hydroxid amonný (Sigma-Aldrich, 28 až 30% vodný roztok) byl použit jako komplexační činidlo. Adenin (Sigma-Aldrich, 99%) byl použit pro SERS experimenty SERS jako modelový analyt. Všechny chemikálie byly použity bez dalšího čištění. Pro přípravu všech vodných roztoků byla použita deionizovaná voda.

3.2. Použité přístroje

Vrstvy stříbra na sklíčkách byly připraveny pomocí ultrazvukového procesoru Q700 se standardní titanovou sondou 4220 (QSonica LLC, USA). Struktura a morfologie nanočástic nanesených filmů na sklíčkách byla charakterizována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Hitachi SU6600 (Hitachi, Japonsko). Povrchem zesílená Ramanova spektra byla zaznamenána pomocí přístroje iRaman Plus s excitačním laserem o vlnové délce 785 nm (B&W Tek Inc., USA), bylo provedeno 6 akumulací ve skenovacím čase 10 s. Síla laserového světla byla 100 mW. Pro SERS měření bylo použito 10 μl roztoku adeninu o koncentraci 10^{-5} mol · dm^{-3}).

3.3. Pracovní postupy

3.3.1. Příprava vrstev částic stříbra deponovaných na skleněný substrát

Vrstvy částic stříbra byly naneseny na skleněná mikroskopická krycí sklíčka (Menzel-Gläser, 18 x 18 mm) za použití sonochemické metody. Před depozicí byla krycí sklíčka důkladně vyčištěna detergentem a omyta deionizovanou vodou. Po vyčištění byla krycí sklíčka opatrně vložena vertikálně do kádinky pomocí držáků z drátků a následně

byly přidány roztoky reakčních látek. Bylo provedeno několik modifikací přípravy vrstev stříbra na základě snížení koncentrace amoniakálního komplexu stříbra pomocí změn koncentrací reakčních složek. Jako redukční činidla byly použity polyoly (ethylenglykol a glycerol) a redukující disacharidy (maltóza, glukóza a laktóza). V typickém experimentu bylo množství 5 ml nebo 1 ml roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,25 mol · dm^{-3} zředěno příslušným množstvím deionizované vody a přidáno 5 ml nebo 1 ml redukční látky (ethylenglykol, glycerol nebo roztok redukujícího sacharidu o koncentraci 0,25 mol · dm^{-3}). Po přidání příslušného množství deionizované vody byl konečný objem reakční směsi 25 ml. Po smíchání byl do reakční směsi ponořen hrot sonikátoru. Hodnota amplitudy sonikátoru byla upravena na hodnotu 30 %, poté byla započata samotná sonikace. Několik sekund po startu sonikace, bylo do kádinky s reakční směsí rychle vstříknuto 1,5 ml nebo 0,3 ml roztoku amoniaku.

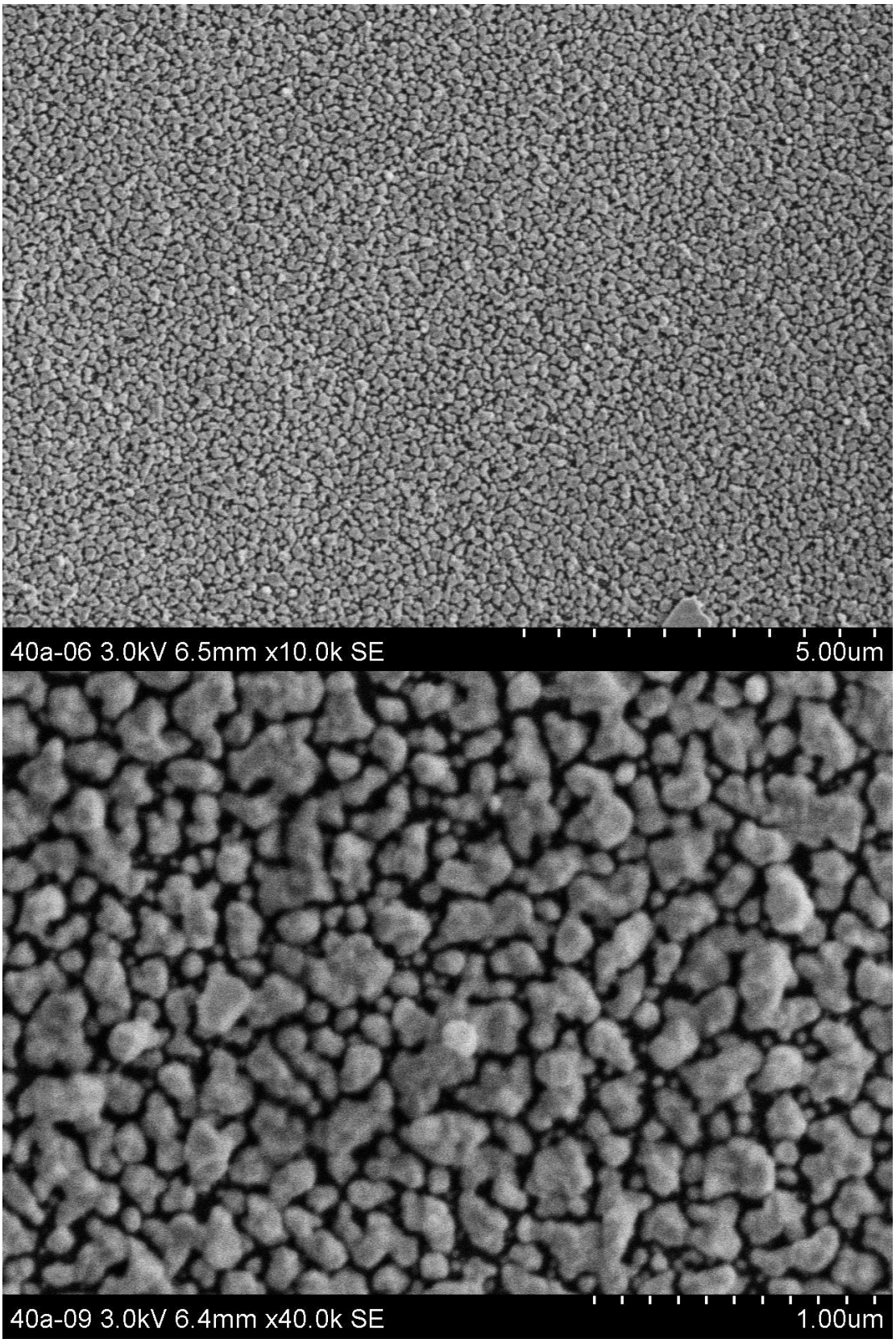
Rovněž byl testován vliv přítomnosti stabilizačního polymeru PVP na tvorbu vrstev stříbrných nanočástic. V tomto případě bylo do reakčního systému obsahujícího ethylenglykol před začátkem sonikace přidáno 0,5 ml roztoku PVP o hmotnostní koncentraci 15 g · l^{-1}. Syntéza vrstev částic stříbra na krycí sklíčka byla ukončena po 5,5 minutách sonikace. Sklíčka byla poté vytažena z držáků, omyta deionizovanou vodou a vysušena proudem vzduchu.

Pro srovnání sonochemické metody depozice vrstev částic stříbra na skleněný substrát, byly také stříbrné vrstvy připraveny za použití chemické metody. Jako příklad takového způsobu byl zvolen Tollensův postup přípravy, protože využívá téměř stejných chemických látek. V tomto případě očištěná sklíčka byla aktivována pomocí chloridu cínatého, ponořena do kádinky a pak byla stříbrná vrstva vytvořena smícháním dusičnanu stříbrného (0,1 mol · dm^{-3}) a roztoku amoniaku (0,1 mol · dm^{-3}) s roztokem hydroxidu sodného (1 mol · dm^{-3}) a glukóza (1,1 mol · dm^{-3}) v poměru 1 : 1.

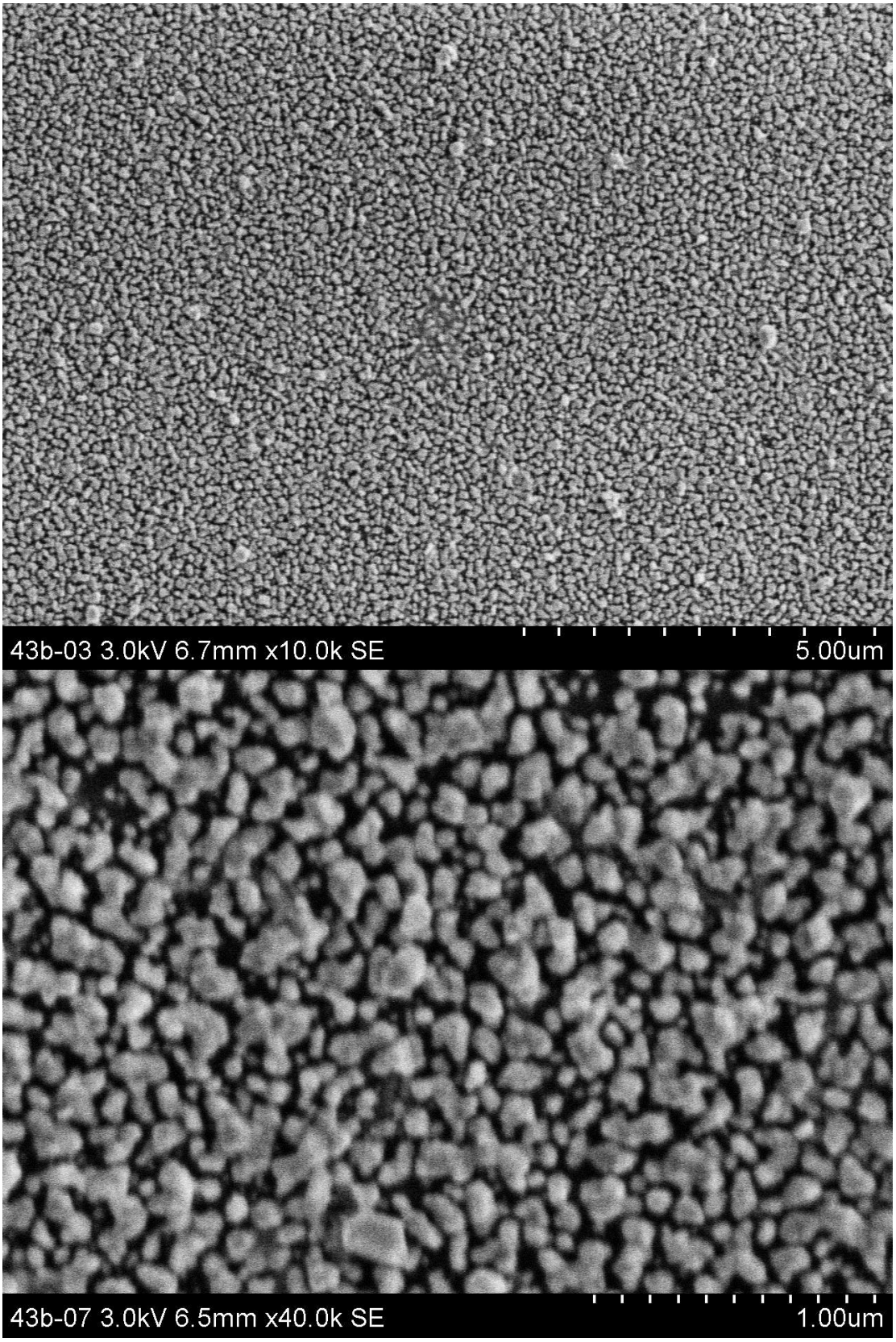
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Příprava vrstev částic stříbra deponovaných na skleněný substrát za použití ethylenglykolu a glycerolu

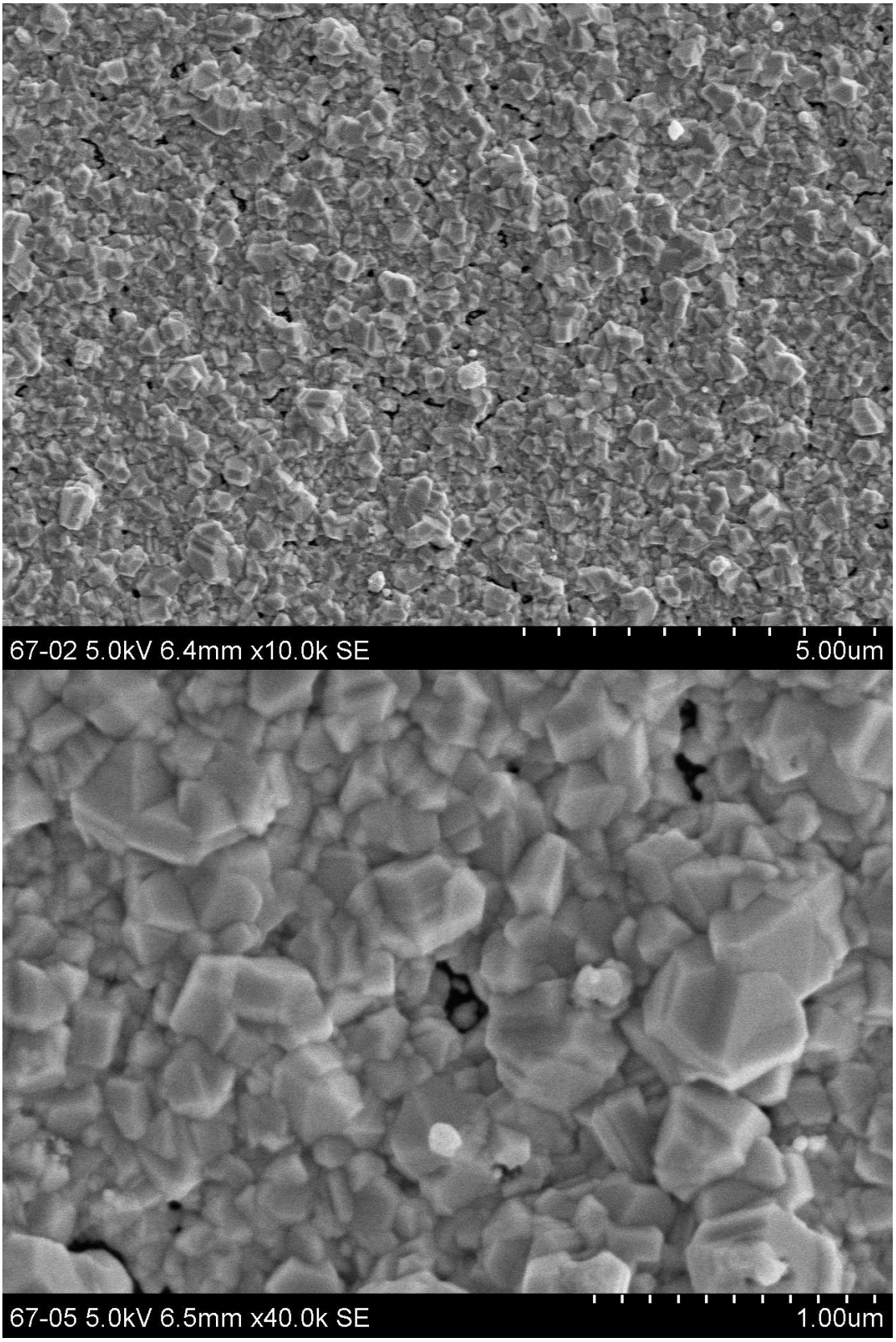
Tento nový syntetický postup založený na kombinaci dvou metod, a to sonochemického způsobu depozice nanočástic stříbra na sklo[28] a modifikované redukční metody Tollensova postupu.[55] Postup využitý jako standard pro srovnání využité metody se skládal ze smíchání 5 ml roztoku dusičnanu stříbrného (0,25 mol · dm^{-3}), 1,5 ml roztoku amoniaku (2,5% V/V), 0,5 ml PVP (15 g · l^{-1}) a 15,5 ml deionizované vody. Ionty stříbra byl vyredukovány po přidání 2,5 ml ethylenglykolu, který zde plnil funkci redukčního činidla, za podpory působení ultrazvuku. Struktura takto vzniklých vrstev byla charakterizována pomocí SEM snímků, které odhalily přítomnost nanočástic stříbra deponovaných na skleněném substrátu s průměrnou velikostí okolo 100 nm (obrázek 4). Nicméně přítomnost PVP může negativně ovlivnit použitelnost vrstvy pro SERS v důsledku existence ovlivnění redundantního Ramanova signálu, který přichází z přítomnosti PVP polymeru na vrstvě (obrázek 12A). Z tohoto důvodu byl v dalších experimentech použit stejný postup přípravy, ale bez přídavku polymeru. V tomto případě vrstvy částic stříbra sestávají z částic o průměrné velikosti okolo 80 nm, jak je možné vidět ze SEM snímků (obrázek 5). Využití ethylenglykolu, jako redukčního činidla, může být ale bohužel problematické z důvodu jeho chronické toxicity a teratogenity.[56,57] Navíc zbytky ethylenglykolu zůstávají adsorbované na vrstvách stříbra a byly také detekovány pomocí SERS, kde produkovaly další redundantní signály (obrázek 12A, B a D). Proto v dalším kroku modifikace bylo toto redukční činidlo nahrazeno mnohem ekologicky šetrnějším glycerolem, který se běžně používá v medicíně a farmacii.[58] Využití glycerolu také umožňuje generování vrstev částic stříbra (obrázek 6). SEM snímky ukázaly, že připravená vrstva je mnohem hustší, a bylo zjištěno, že vrstva se skládá z krystalů stříbra o velikosti od 100 do 400 nm (obrázek 6).



Obrázek 4. SEM snímky vrstev částic stříbra deponovaných na skleněném substrátu syntetizovaných ve skleněné kádince redukcí ethylenglykolem v přítomnosti PVP.

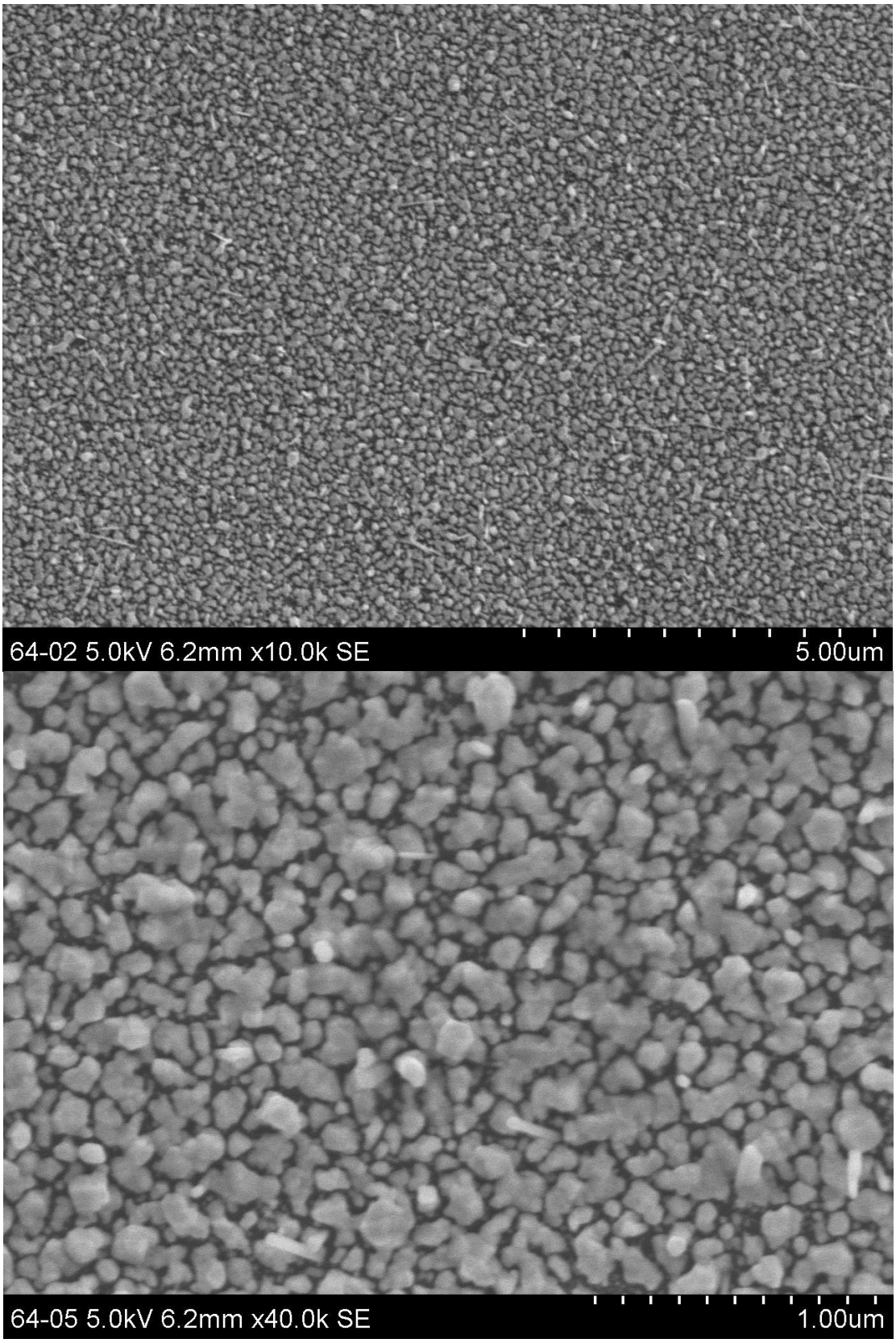


Obrázek 5. SEM snímky vrstev částic stříbra deponovaných na skleněném substrátu syntetizovaných ve skleněné kádince redukcí ethylenglykolem bez použití PVP.

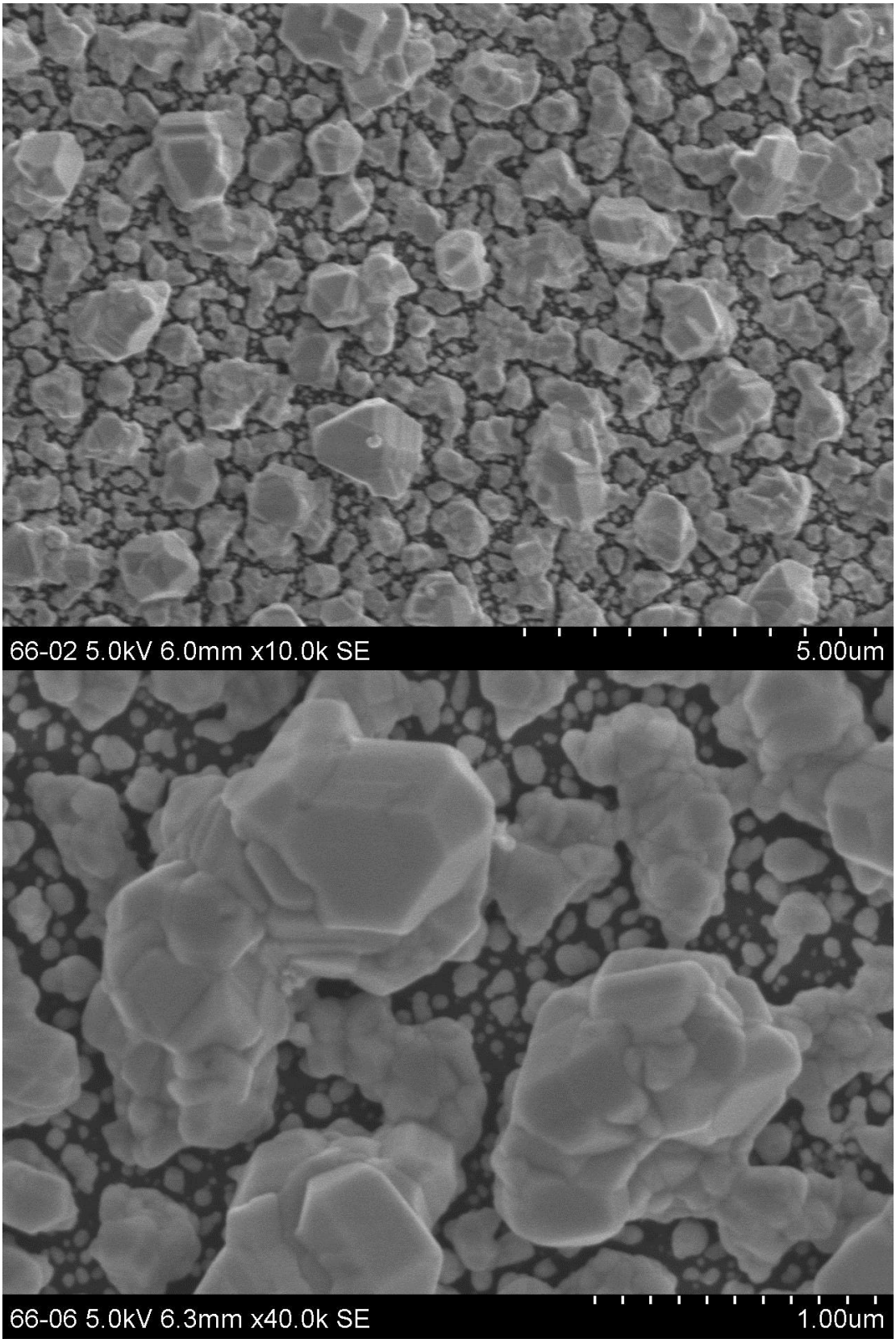


Obrázek 6. SEM snímky vrstev částic stříbra deponovaných na skleněném substrátu syntetizovaných ve skleněné kádince redukcí glycerolem bez použití PVP.

Výše uvedené postupy přípravy stříbrné vrstvy zahrnují vysokou spotřebu dusičnanu stříbrného, kde pouze jeho malá část je využita pro tvorbu požadované vrstvy stříbra v důsledku ukládání velkého množství kovového stříbra na stěnách kádinky během procesu sonikace. Proto byly s cílem významně zvýšit účinnost sonochemického redukčního procesu skleněné kádinky nahrazeny kádinkami plastovými. Tato změna umožnila pětkrát snížit finální koncentraci roztoku dusičnanu stříbrného z 0,05 mol · dm^{-3} na 0,01 mol · dm^{-3}. Kromě toho množství přidaného ethylenglykolu nebo glycerolu bylo sníženo na 1 ml a množství 2,5% roztoku amoniaku bylo pouze 0,3 ml. Doba přípravy byla identická (5,5 min.) jako v metodách využívajících skleněnou kádinku. Tato jednoduchá změna v reakčním uspořádání vedla ke zlepšení účinnosti této sonochemické depozice (obrázek 7 a 8). Pomocí SEM snímků bylo zjištěno, že hustá vrstva stříbra je tvořena dvěma velikostními třídami částic stříbra. Objevují se zde dva větší krystaly o velikosti až 1 μm a dále částice o velikosti okolo 100 nm (obrázek 8).



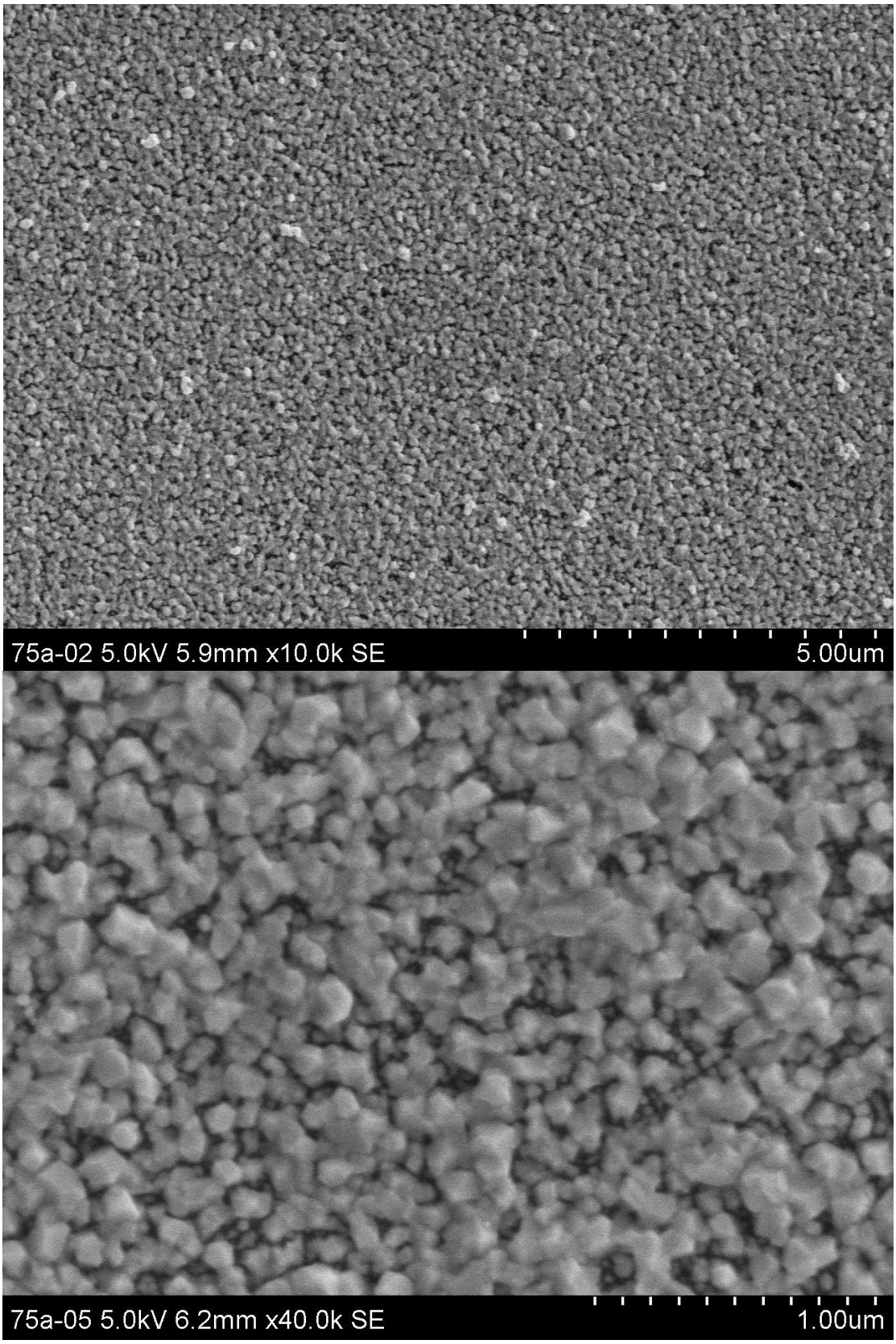
Obrázek 7. SEM snímky stříbrných nanočástic deponovaných na skle připravených v plastové kádince (finální koncentrace stříbra 0,01 mol · l^{-1}) redukcí ethylenglykolem.



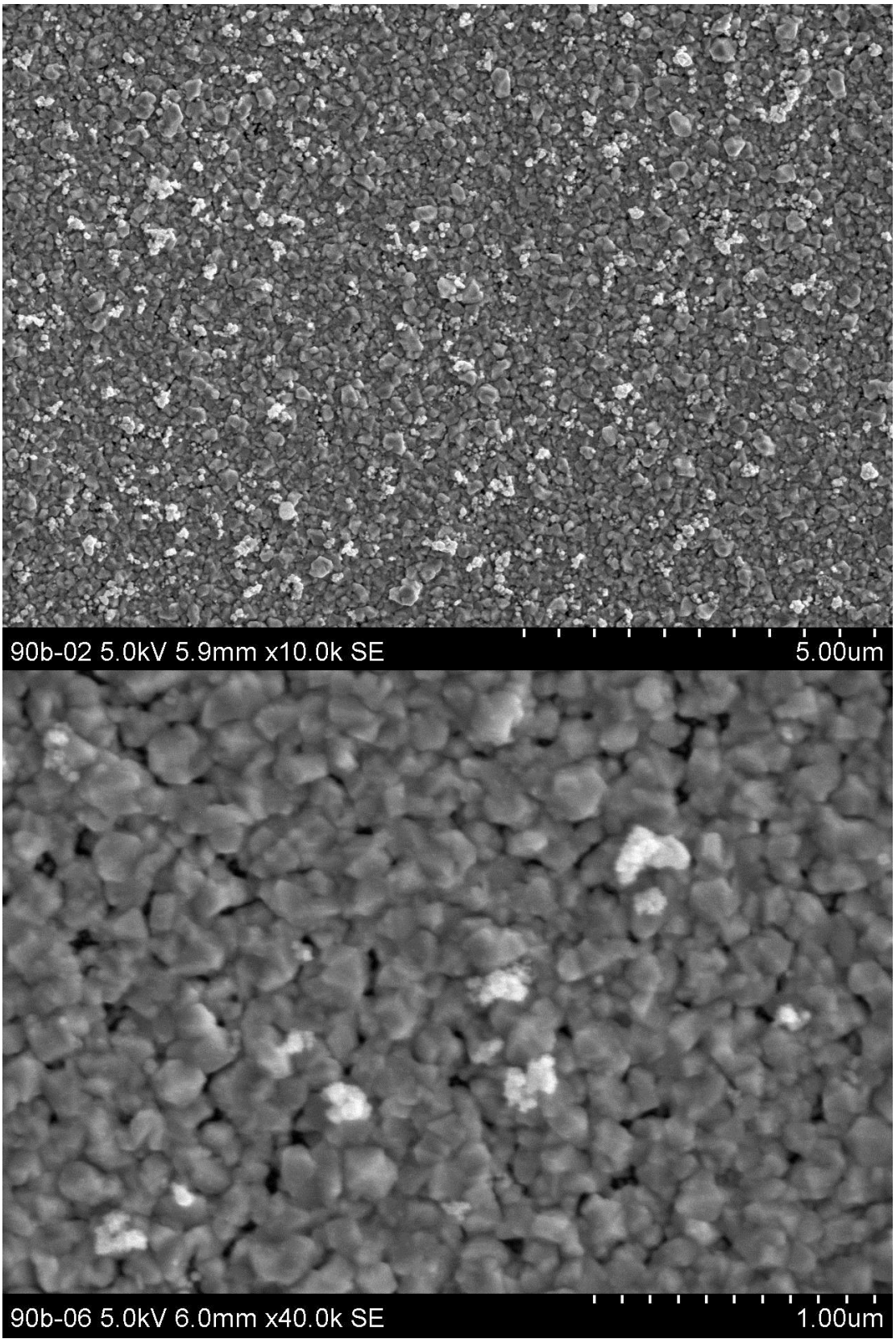
Obrázek 8. SEM snímky stříbrných nanočástic deponovaných na skle připravených v plastové kádince (finální koncentrace stříbra 0,01 mol · l^{-1}) redukcí glycerolem.

4.2. Příprava vrstev částic stříbra deponovaných na skleněný substrát za použití redukujících disacharidů

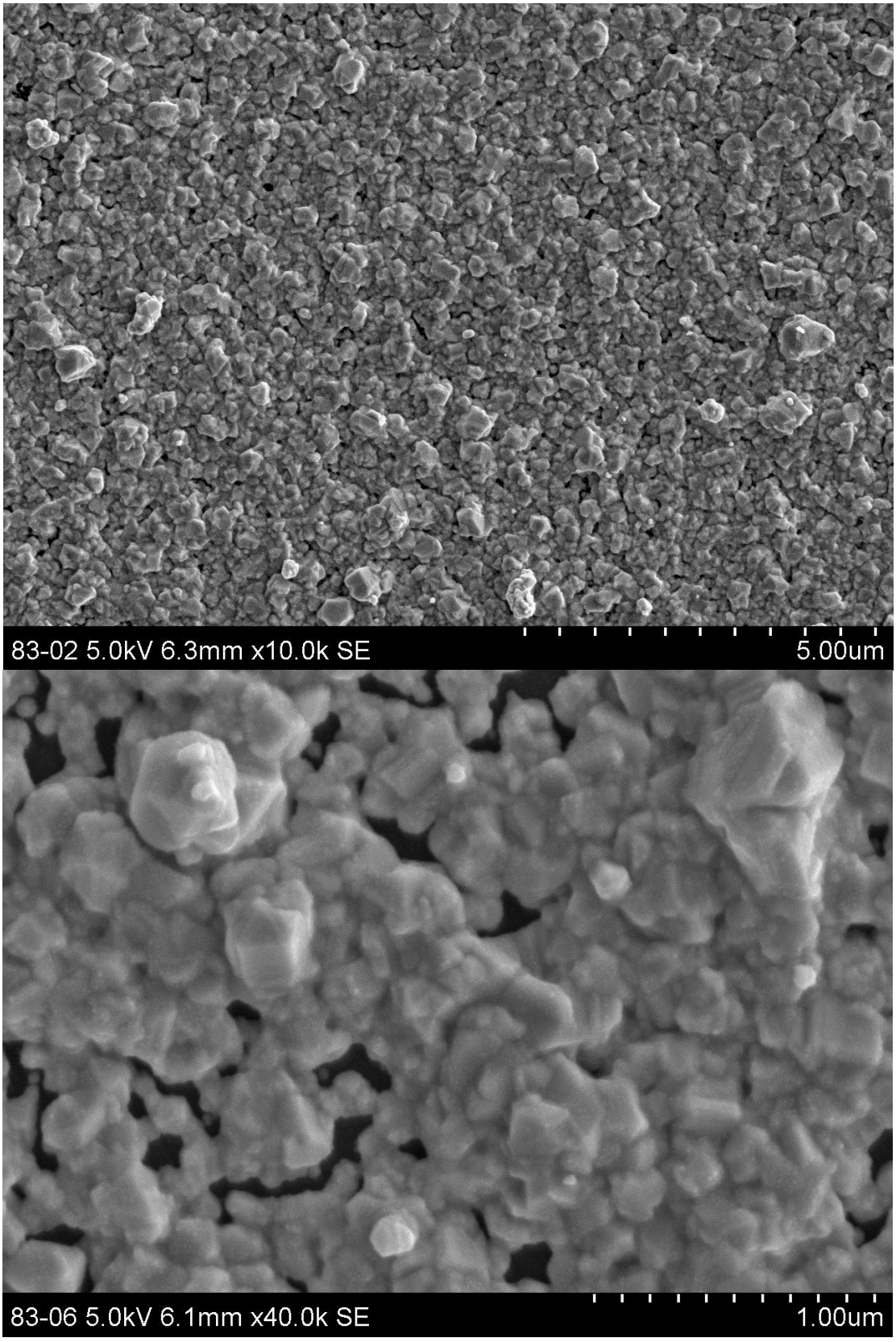
Tato metoda je založena na kombinaci sonochemické metody a redukční metody Tollensova postupu, kde je amoniakální komplex stříbrných iontů redukován sacharidy v alkalickém prostředí.[59] Při tomto postupu byly použity tři redukující disacharidy (maltóza, laktóza a glukóza). V tomto typu experimentu byl 1 ml roztoku dusičnanu stříbrného (0,25 mol · dm^{-3}) redukován 1 ml roztoku disacharidu (0,25 mol · dm^{-3}) v přítomnosti 0,3 ml amoniaku (2,5%). Konečné koncentrace reakčních látek byly tedy 0,01 mol · dm^{-3} u roztoku dusičnanu stříbrného, 0,01 mol · dm^{-3} u redukujícího disacharidu a 0,018 mol · dm^{-3} u amoniaku. Z tohoto důvodu velmi nízké koncentrace byla charakterizace vytvořených vrstev stříbra a stanovení velikosti částic provedeno pouze pomocí SEM snímků. V závislosti na použitém sacharidu se vrstvy stříbra skládají z částic o průměrné velikosti v rozmezí od 100 do 250 nm. Průměrná velikost deponovaných stříbrných nanočástic byla přibližně 100 nm při použití maltózy (obrázek 9), 150 až 180 nm při použití laktózy (obrázek 10), a 200 až 500 nm u použití glukózy (obrázek 11). Bylo zjištěno, že využití redukujících disacharidů pro sonochemickou redukci a současnou depozici nanočástic stříbra na skleněný substrát je ve srovnání s metodou využívající polyoly, mnohem lepší. Syntéza je mnohem méně závislá na okolních vlivech, a dále použití redukujících disacharidů zvyšuje množství deponovaného stříbra na skleněném povrchu.



Obrázek 9. SEM snímky deponovaných nanočástic stříbra na skleněném substrátu (finální koncentrace stříbra 0,01 mol · dm^{-3}) připravených v plastové kádince redukcí maltózou.



Obrázek 10. SEM snímky deponovaných nanočástic stříbra na skleněném substrátu (finální koncentrace stříbra 0,01 mol · dm^{-3}) připravených v plastové kádince redukcí laktózou.



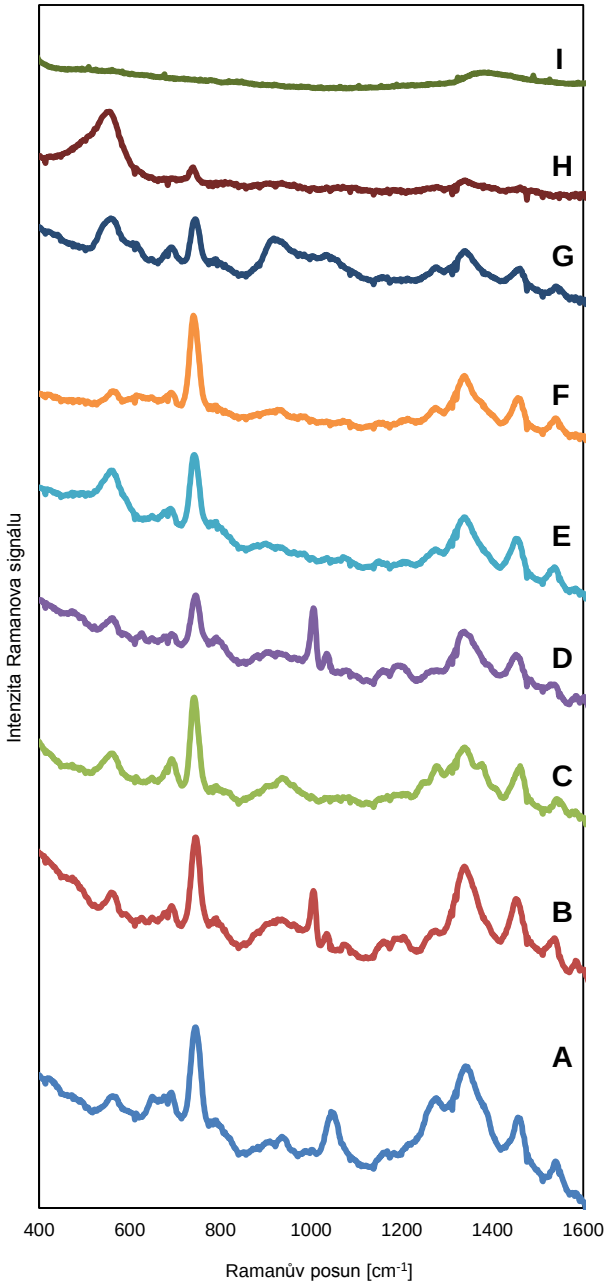
Obrázek 11. SEM snímky deponovaných nanočástic stříbra na skleněném substrátu (finální koncentrace stříbra 0,01 mol · dm^{-3}) připravených v plastové kádince redukcí glukózou.

4.3. Použití vrstev částic stříbra nanesených na skle jako substrát pro SERS

Připravené vrstvy částic stříbra na skleněném podkladu byly testovány jako substráty pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii o excitační vlnové délce 785 nm. Tato vlnová délka může být výhodná pro biologické vzorky, aby se zabránilo fluorescenci pozadí. Adenin byl použit jako modelový analyt. Faktor povrchového zesílení Ramanova signálu byl vypočten jako poměr SERS signálu 10^{-5} mol · dm^{-3} roztoku adeninu na vrstvě částic stříbra ku hodnotě Ramanova signálu adeninu o koncentraci 0,1 mol · dm^{-3} na samotném skle bez vrstev částic stříbra.

Různě připravené skleněné substráty s deponovanými částicemi stříbra vykazovaly různou úroveň zesílení Ramanova signálu. Nejlepší výsledky byly pozorovány pro substrát připravený za použití ethylenglykolu (obrazek 12A) a maltózy (obrázek 12F) jako redukčního činidla. Zlepšení zesílení bylo přibližně $5 \cdot 10^5$. V obou případech vrstvy částic stříbra byly tvořeny částicemi o velikosti přibližně 100 nm.

Pro srovnání byly připraveny vrstvy částic stříbra chemickou metodou (Tollensovou) na skleněném substrátu. Tyto vrstvy byly také testovány jako SERS zesilovače (obrázek 12I). Výsledky ukázaly, že stříbrné vrstvy připravené jinak než sonochemicky, nevykazují téměř žádné výrazné zvýšení Ramanova signálu. Z toho vyplývá, že sonochemická metoda je vhodnější postup pro přípravu SERS aktivních substrátů než chemické metody.



Obrázek 12. Povrchem zesílená Ramanova spektra adeninu (10^{-5} mol · dm^{-3}) na vrstvách nanočástic stříbra deponovaných skleněném podkladu připraveném ve skleněné kádince (finální koncentrace stříbra 0,05 mol · dm^{-3}) redukcí ethylenglykolem za použití PVP (A), ethylenglykolem bez použití PVP (B), glycerolem v plastové kádince (finální koncentrace stříbra 0,01 mol · dm^{-3}) (C), ethylenglykolem (D), glycerolem (E), maltózou (F), laktózou (G) a glukózou (H) a také vrstvy částic připravené jinak než sonochemicky (I). Pro měření bylo použito 10 µl roztoku adeninu o koncentraci 10^{-5} mol · dm^{-3}.

5. ZÁVĚR

Cílem práce bylo studium techniky přípravy vrstev částic stříbra deponovaných na skleněném substrátu. Tato technika je založena na ultrazvukem asistované chemické redukci amoniakálního komplexu stříbrných iontů a současné depozici vytvořených částic stříbra na skleněném substrátu. Změnou reakčních podmínek, koncentrace reakčních látek i volbou vhodného redukčního činidla, bylo možné řídit velikost deponovaných částic stříbra, jakož i jejich průměr v rozmezí od 80 nanometrů až do několika stovek nanometrů. Výhodou depozice částic na skleněný substrát je fakt, že brání jejich agregaci nebo jiné změně ve velikosti a tvaru v průběhu skladování. Proto vytvořené vrstvy stříbra vykazují dlouhodobou stabilitu, což je důležitým předpokladem pro jejich praktické využití. Ve srovnání s jinými možnými metodami přípravy tenkých vrstev tato metoda nevyžaduje tak pečlivé čištění a aktivaci povrchu substrátu. Tento fakt je velkou výhodou této techniky pro svou časovou úsporu, a tudíž i ekonomickou výhodnost. Další snížení nákladů přinesla změna materiálu reakční kádinky. Na místo klasické skleněné kádinky byla použita kádinka plastová. Tato změna umožnila pětinásobné snížení koncentrace stříbra. Připravené vrstvy částic stříbra byly testovány jako substráty pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii. Zvýšení faktoru povrchového zesílení Ramanova signálu dosáhlo přibližně $5 \cdot 10^5$ pro adenin, který sloužil jako modelový analyt. To znamená, že připravené vrstvy částic stříbra deponované na krycích sklíčkách významně zvyšují Ramanův signál, a tudíž mohou být s výhodou použity pro účely uvedené analytické techniky.

6. SUMMARY

This bachelor thesis focuses on the technique of making layers of silver particles deposited on a glass substrate. This technique is based on ultrasound assisted chemical reduction ammonia complex of silver ions and the simultaneous deposition of produced silver particles on the glass substrate. By changing the reaction conditions, reactant concentrations and selecting a suitable reducing agent it was possible to control the size of deposited silver particles with a diameter ranging from 80 nanometers to several hundred nanometers. The advantage of particle deposition on a glass substrate is that it prevents aggregation or other changes in size and shape during the storage. Therefore, the layers of silver exhibit long-term stability which is an important prerequisite for their practical use. In comparison to other methods of preparation of thin films, this method does not require a thorough cleaning and activation of the substrate surface, which is seen as a considerable advantage in economical and time consumption terms. Further cost reduction was achieved by using a plastic beaker instead of a regular glass beaker. This change resulted in a fivefold reduction in the concentration of silver. Prepared layers of silver particles were tested as substrates for surface enhanced Raman spectroscopy. Increasing enhancement factor of the Raman signal reached about $5 \cdot 10^5$ for adenine, which served as a model analyte. This means that the prepared layer of silver particles deposited on coverslips significantly increase the Raman signal, and thus can be advantageously used for the purposes of the mentioned analytical techniques.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. KVÍTEK, Libor. Nanotechnologie dneška – koloidní stříbro [online]. [cit. 25. 10. 2015]. *Dostupné z: http://fch.upol.cz/vyzkum/srozum/nanotechnologie.pdf*

2. KUBÍNEK, R.; STRÁNSKÁ, V. Úvod do problematiky nanotechnologií [online]. 2007. [cit. 25. 10. 2015]. *Dostupné z: http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf*

3. KUBÍNEK, Roman. Vzdělávání v nanotechnologiích. [online]. [cit. 25. 10. 2015]. *Dostupné z:* https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/VzdelavaniNano.pdf

4. KOLÁŘOVÁ, Lucie; TKÁČOVÁ, Zuzana. Úvod do nanotechnologií [online]. 2016. [cit. 13. 4. 2016] *Dostupné z: http://mfi.upol.cz/files/25/2502/mfi_2502_116_124.pdf*

5. ROLEČKOVÁ, Anna. *Ramanova a povrchem zesílená Ramanova spektroskopie při excitaci 532 nm měřena na dvou odlišných sestavách*. Olomouc, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Karolína Šišková.

6. VOJUCKIJ, Sergej Sergejevič. *Kurs koloidní chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. 396 s.

7. PERCOV, A. V., AMELINA, E. A. a ŠČUKIN, E. D. *Koloidní chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 1990. 484 s. ISBN 80-200-0259-6.

8. KVÍTEK, Libor a PANÁČEK, Aleš. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. 70 s. Skripta. ISBN 978-80-244-1669-4.

9. KVÍTEK, Libor. Metody studia koloidních soustav [online]. 2006. [cit. 13. 4. 2016]. Dostupné z: http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf

10. SHARMA, Virender K.; YNGARD, Ria A.; LIN, Yekaterina. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in colloid and interface science*, 2009, 145.1: 83-96.

11. SOUKUPOVÁ, Jana, et al. Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles (NPs) prepared via modified Tollens process. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111.1: 77-81.

12. KOMÍNKOVÁ, Zuzana. *Příprava organizovaných vrstev nanočástic stříbra*. Olomouc, 2010. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Aleš Panáček.

13. NEDDERSEN, John; CHUMANOV, George; COTTON, Therese M. Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids. *Applied Spectroscopy*, 1993, 47.12: 1959-1964.

14. TSUJI, Takeshi, et al. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions. *Applied Surface Science*, 2008, 254.16: 5224-5230.

15. PROCHÁZKA, Marek, et al. Laser ablation: Preparation of "chemically pure" Ag colloids for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Journal of molecular structure*, 1997, 410: 213-216.

16. YOKSAN, Rangrong; CHIRACHANCHAI, Suwabun. Silver nanoparticles dispersing in chitosan solution: preparation by γ-ray irradiation and their antimicrobial activities. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115.1: 296-302.

17. NAGATA, Yoshio, et al. Formation of colloidal silver in water by ultrasonic irradiation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 21: 1620-1622.

18. CHEN, Peng, et al. Synthesis of silver nanoparticles by γ-ray irradiation in acetic water solution containing chitosan. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76.7: 1165-1168.

19. YU, Dabin, et al. Gamma-radiation synthesis, characterization and nonlinear optical properties of highly stable colloidal silver nanoparticles in suspensions. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2004, 23.1: 50-55.

20. PANÁČEK, Aleš. *Řízená příprava a antibakteriální aktivita koloidních částic stříbra*. Olomouc, 2006. Disertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Fakulta přírodovědecká. Katedra fyzikální chemie.

21. HENGLEIN, Arnim. Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O_2, CCl_4, and some metal ions. *Chemistry of Materials*, 1998, 10.1: 444-450.

22. SONG, Ki Chang, et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26.1: 153-155.

23. GULRAJANI, M. L., et al. Preparation and application of silver nanoparticles on silk for imparting antimicrobial properties. *Journal of applied polymer science*, 2008, 108.1: 614-623.

24. KVÍTEK, Libor, et al. *Nanočástice stříbra - příprava, vlastnosti a aplikace* [online]. 2009 [cit. 27. 2. 2016]. Dostupné z: http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/008.pdf

25. SEO, Doowon, et al. The preparation of hydrophobic silver nanoparticles via solvent exchange method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 313: 158-161.

26. CAO, Guozhong. *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. London: Imperial College Press, 2004. ISBN 1860944159.

27. KITTLER, Stefanie. *Synthese, Löslichkeit und biologische Aktivität von Silber-Nanopartikeln*. 2010. PhD Thesis. Universität Duisburg-Essen. Fakultät für Chemie. Anorganische Chemie.

28. PERKAS, Nina, et al. Depositing silver nanoparticles on/in a glass slide by the sonochemical method. *Nanotechnology*, 2008, 19.43: 435604.

29. *Nanotechnologie: sborník abstraktů: 15. - 16. listopadu 2011, Hotel Sepetná, Ostravice, Česká republika: 1. odborné diskusní fórum*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, FS, Katedra mechanické technologie, 2014. ISBN 978-80-248-3405-4.

30. MICHNA, Aneta, et al. Silver nanoparticle monolayers on poly (ethylene imine) covered mica produced by colloidal self-assembly. Journal of colloid and interface science, 2010, 345.2: 187-193.

31. CHAPMAN, Richard; MULVANEY, Paul. Electro-optical shifts in silver nanoparticle films. Chemical physics letters, 2001, 349.5: 358-362.

32. LI, D.-G., et al. Simple method for preparation of cubic Ag nanoparticles and their self-assembled films. Thin Solid Films, 2004, 460.1: 78-82.

33. ZHOU, Qun, et al. Two-dimensional assembly of silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitroaniline. Thin Solid Films, 2008, 516.6: 953-956.

34. DUBAS, Stephan T.; KUMLANGDUDSANA, Panittamat; POTIYARAJ, Pranut. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers.*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 289.1: 105-109.

35. CUI, Xiaoqiang, et al. In situ fabrication of silver nanoarrays in hyaluronan/PDDA layer-by-layer assembled structure. *Journal of colloid and interface science*, 2008, 327.2: 459-465.

36. LIU, Zelin, et al. Silver nanocomposite layer-by-layer films based on assembled polyelectrolyte/dendrimer. *Journal of colloid and interface science*, 2005, 287.2: 604-611.

37. LIŠKOVÁ, Marcela. *Syntézy za neklasických podmínek-E-Learningový kurs*. 2008. PhD Thesis. Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta.

38. PERELSHTEIN, Ilana, et al. The sonochemical coating of cotton withstands 65 washing cycles at hospital washing standards and retains its antibacterial properties. *Cellulose*, 2013, 20.3: 1215-1221.

39. DAR, Nitzan, et al. Sonochemically synthesized Ag nanoparticles as a SERS active substrate and effect of surfactant. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 219-224.

40. KOTLYAR, A., et al. Coating silver nanoparticles on poly (methyl methacrylate) chips and spheres via ultrasound irradiation. *Journal of applied polymer science*, 2007, 104.5: 2868-2876.

41. ABBASI, Amir Reza; MORSALI, Ali. Formation of silver iodide nanoparticles on silk fiber by means of ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 2010, 17.4: 704-710.

42. ABBASI, Amir Reza; MORSALI, Ali. Ultrasound-assisted coating of silk yarn with silver chloride nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 371.1: 113-118.

43. CHEN, Deliang, et al. Sonochemical Synthesis of Ag/AgCl Nanocubes and Their Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Chemistry–A European Journal*, 2012, 18.17: 5192-5200.

44. LELLOUCHE, Jonathan, et al. Improved antibacterial and antibiofilm activity of magnesium fluoride nanoparticles obtained by water-based ultrasound chemistry. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012, 8.5: 702-711.

45. ESHED, Michal, et al. Sonochemical coatings of ZnO and CuO nanoparticles inhibit Streptococcus mutans biofilm formation on teeth model. *Langmuir*, 2012, 28.33: 12288-12295.

46. MOOSAVI, Raziyeh, et al. Ultrasound-assisted coating of polyester fiber with silver bromide nanoparticles. *Ultrasonics sonochemistry*, 2012, 19.6: 1221-1226.

47. AVILA-ALFARO, J. A., et al. Ultrasound irradiation coating of silver nanoparticle on ABS sheet surface. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2013, 23.3: 673-683.

48. PETKOVA, Petya, et al. Simultaneous sonochemical-enzymatic coating of medical textiles with antibacterial ZnO nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 244-250.

49. LIU, Tao, et al. Sonochemical synthesis of Ag nanoclusters: electrogenerated chemiluminescence determination of dopamine. *Luminescence*, 2013, 28.4: 530-535.

50. DONG, Yan-Yan, et al. Environmentally-friendly sonochemistry synthesis of hybrids from lignocelluloses and silver. *Carbohydrate polymers*, 2014, 102: 445-452.

51. KRISTL, Matjaž; GYERGYEK, Sašo; KRISTL, Janja. Synthesis and characterization of nanosized silver chalcogenides under ultrasonic irradiation.*Materials Express*, 2015, 5.4: 359-366.

52. FOJTÍK, Anton et al. *Nano - fascinující fenomén současnosti: nanočástice, nanostruktury a nanotechnologie - důmyslné formy hmoty: od objevu fenoménu po biomedicínské aplikace*. 1. vyd. Praha: COMTES FHT, 2014. 288 s. ISBN 978-80-260-7135-8.

53. ATKINS, P. W. a DE PAULA, Julio. *Fyzikální chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. 915 s. ISBN 978-80-7080-830-6.

54. FARGAŠOVÁ, Ariana. *Příprava a aktivace nanočástic stříbra pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie*. Olomouc, 2011. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Robert Prucek.

55. PANÁČEK, Aleš, et al. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110.33: 16248-16253.

56. DEVILLERS, James, et al. Effects of ethylene glycol ethers on the reproduction of Ceriodaphnia dubia. *Chemosphere*, 2003, 50.3: 373-376.

57. ZHU, Jiping; FENG, Yong-Lai; AIKAWA, Bio. A positive chemical ionization GC/MS method for the determination of airborne ethylene glycol and propylene glycols in non-occupational environments. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, 6.11: 881-887.

58. SABERI, Amir Hossein; FANG, Yuan; MCCLEMENTS, David Julian. Effect of glycerol on formation, stability, and properties of vitamin-E enriched nanoemulsions produced using spontaneous emulsification. *Journal of colloid and interface science*, 2013, 411: 105-113.

59. YIN, Yadong, et al. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12.3: 522-527.