

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Studium vlivu stáří disperze nanočástic stříbra na její aktivitu v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Autor:	Michaela Sopúchová
Studijní program:	B1047 Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

**Olomouc 2014**

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalařskou práci vypracovala samostatně pod vedením Doc. RNDr. Roberta Prucka, Ph.D. a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne .....

.....

Michaela Sopúchová

### ***Poděkování***

*Děkuji Doc. RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za vedení bakalářské práce, odbornou pomoc a další cenné rady, které mi během zpracování této práce poskytl. Také bych ráda poděkovala RNDr. Václavu Rancovi, Ph.D. a Mgr. Arianě Fargašové za pomoc při měření Ramanových spekter. Dále pak celé Katedře fyzikální chemie za umožnění vypracování této práce.*

## **Bibliografická identifikace:**

Jméno a příjmení autora	Michaela Sopúchová
Název práce	Studium vlivu stárí disperze nanočástic stříbra na její aktivitu v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	Doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2014
Abstrakt	Cílem bakalářské práce bylo sledování změn charakteristik disperze nanočástic stříbra s ohledem na jejich použití v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie. Nanočástice stříbra byly připraveny redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů D-maltosou. Jejich průměrná velikost činila 28 nm. U takto připravené disperze nanočástic stříbra byly sledovány jejich charakteristiky, jako je průměrná velikost částic stanovovaná metodou DLS, UV/Vis absorpční spektra, hodnota pH a hodnota vodivosti. Připravené nanočástice stříbra byly aplikovány v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie.
Klíčová slova:	nanočástice stříbra, konduktivita, pH, rekrystalizace, chlorid sodný, povrchem zesílená Ramanova spektroskopie
Počet stran	46
Počet příloh	1 × CD
Jazyk	Český

## **Bibliographical identification:**

Autor's first name and surname	Michaela Sopúchová
Title	Study on the influence of silver nanoparticle dispersion aging on its effectiveness in surface enhanced Raman spectroscopy
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	Doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
The year of presentation	2014
Abstract	<p>The aim of this bachelor thesis was to monitor changes in the characteristics of the dispersion of silver nanoparticles with respect to its application in the area of the surface enhanced Raman spectroscopy. The silver nanoparticles were prepared by reduction of ammonia complex of silver ions by D-maltose. The average size of silver nanoparticles was 28 nm. The prepared dispersion of silver nanoparticles was monitored by measurement of the average particle size (determined by the DLS method), by recording of UV/Vis absorption spectra, the value of pH and the value of conductivity. The prepared silver nanoparticles were tested for surface enhanced Raman spectroscopy experiments where adenine was used as a model analyte.</p>
Keywords	Silver nanoparticles, conductivity, recrystallization, pH, sodium chloride, Surface Enhanced Raman Spectroscopy
Number of pages	46
Number of appendices	1 × CD
Language	Czech

# Obsah

<b>1. Úvod .....</b>	<b>8</b>
<b>2. Teoretická část .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1 Historie koloidní soustavy.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2 Disperzní soustavy a jejich klasifikace .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Koloidní soustavy a jejich klasifikace .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Vlastnosti koloidních soustav .....</b>	<b>13</b>
2.4.1 Molekulárně kinetické vlastnosti koloidních soustav .....	13
2.4.2 Optické vlastnosti koloidních soustav .....	15
2.4.3 Elektrické vlastnosti koloidních soustav .....	16
2.4.4 Stabilita koloidních soustav.....	18
<b>2.5 Metody přípravy koloidních soustav .....</b>	<b>20</b>
2.5.1 Dispergační metody.....	20
2.5.2 Kondenzační metody .....	21
<b>2.6 Nanočástice stříbra a jejich aplikace .....</b>	<b>21</b>
<b>2.7 Příprava nanočástic stříbra.....</b>	<b>22</b>
<b>2.8 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie .....</b>	<b>23</b>
<b>3. Experimentální část .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Chemikálie .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Experimentální vybavení.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3 Pracovní postupy.....</b>	<b>27</b>
3.3.1 Příprava a aktivace nanočástic stříbra .....	27
3.3.2 Sledování stability primárních nanočástic stříbra .....	28
3.3.3 Sledování kinetiky aktivace nanočástic stříbra .....	28
3.3.4 SERS experimenty .....	28
<b>4. Výsledky a diskuze.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1 Sledování dlouhodobé stability primárních nanočástic stříbra .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2 Sledování hodnoty konduktivity a pH disperze nanočástic stříbra .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3 Sledování kinetiky aktivace nanočástic stříbra chloridovými ionty .....</b>	<b>36</b>
<b>4.4 SERS experimenty .....</b>	<b>39</b>
<b>5. Závěr .....</b>	<b>43</b>
<b>Summary .....</b>	<b>44</b>
<b>Seznam použité literatury.....</b>	<b>45</b>

# 1. Úvod

Koloidní chemie je rozsáhlým vědním oborem zahrnující koloidní systémy a děje na fázových rozhraních, které mají obrovský význam pro lidskou činnost. Je téměř nemožné vyjmenovat všechny oblasti, ať už se jedná o technologické, fyziologické či biologické, které s těmito jevy souvisí.<sup>1</sup> Abychom mohli systém označit jako koloidní, musí být velikost částic disperzní fáze v rozsahu od 1 nm přibližně do 1000 nm.<sup>2</sup>

V 80. letech minulého století rozvoj vědy a techniky pokročil natolik, že vznikla reálná možnost cílené a řízené manipulace s jednotlivými atomy či objekty poskládanými z malého počtu atomů. Tato možnost se stala jedním ze základů nové vědy, kterou v dnešní době nazýváme nanotechnologie. Nanotechnologie jsou definovány jako aplikace, které vedou k syntéze, manipulaci a použití materiálů ve velikostním rozmezí od 1 nm do 100 nm.<sup>3,4</sup> Pro studium těchto materiálů byly vyvinuty různé analytické a zobrazovací metody jako je počítačová tomografie, magnetická rezonance, ultrazvuk nebo povrchem zesílená Ramanova spektroskopie.<sup>5</sup> Nanočástice stříbra díky svým unikátním fyzikálním, chemickým a biologickým vlastnostem, které jsou zcela odlišné od makroskopických forem, našly využití nejen ve výzkumných laboratořích, ale i v lidské praxi.<sup>2</sup>

Nejčastěji jsou tyto nanočástice připravovány redukcí rozpustné stříbrné soli za použití vhodného redukčního činidla jako je citrát sodný, tetrahydridoboritan sodný, askorbová kyselina. V modifikované Tollensově metodě je amoniakální komplex redukován redukujícím cukrem, nejčastěji glukosou, ale můžeme využít i dalších cukrů: fruktosu, galaktosu, laktosu nebo maltosu. Přítomnost komplexotvorného činidla umožňuje s výběrem redukujícího cukru a hodnotou pH řídit velikost vznikajících nanočástic stříbra od 25 nm přibližně do 75 nm.<sup>6</sup>

Významnou roli ve všech nanotechnologických aplikacích hraje velikost, respektive velikostní distribuce používaných nanočástic, dále jejich stabilita, morfologie, stav povrchu, jak z hlediska fyzikálního (elektrický náboj), tak chemického (modifikace povrchu).<sup>6</sup> Zejména v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii hraje významnou roli tvar a velikost nanočástic stříbra. Zesílení Ramanova signálu studovaného analytu je ovlivňováno právě velikostí nanočástic stříbra při různé excitační vlnové délce použitého laseru.<sup>2</sup>

Předložena bakalářská práce je zaměřena na sledování změn charakteristik disperze nanočástic stříbra připravených redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů D-maltosou o průměrné velikosti 28 nm. U takto připravené disperze nanočástic stříbra byly sledovány jejich charakteristiky jako je průměrná velikost částic stanovovaná

metodou DLS, UV/Vis absorpční spektra, hodnota pH, hodnota vodivosti a jejich efektivita v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie Nanočástice stříbra byly pro účely jejich použití v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii aktivovány koncentrovaným roztokem chloridu sodného, jehož finální koncentrace ve zředěné disperzi činila  $400 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .



## 2. Teoretická část

### 2.1 Historie koloidní soustavy

Výzkum koloidních systémů se datuje k počátku minulého století, ale o jejich zmínkách a využití už víme o mnoho let dříve. Již staří Číňané ke psaní používali a připravovali tuze stabilizované želatinou. Egypťané využívali různé barevné inkousty, s kterými malovali a psali. Uchovala se nám také zmínka o přípravě kovových solů, mezi které patří dobře známý elixír mládí. Tento lék hojně využívali alchymisté ve středověku, protože zajistil odolnost vůči téměř všem nemocem. V 17. století se využívalo solů zlata k barvení skla a o století později k barvení hedvábí.<sup>1,7</sup>

Prvním, opravdu vědeckým studiem koloidních soustav se zabýval Lomonosov a Archerson poprvé uskutečnil přípravu emulzí. V polovině 19. století byly zaznamenány vědecké poznatky, které byly spojeny s jménem Francesca Selmi, který zjistil, že u některých roztoků se projevují anomální vlastnosti, které jsou dnes přiřazovány koloidním systémům. Tyto roztoky silně rozptylovaly světlo. Postupem času F. Selmi došel k závěru, že se o pravé roztoky nejedná, ale jde pouze o suspenze malých částic ve vodě. Látky, které byly rozpouštěny v roztoku se vylučovaly již při malém množství solí a jejich vznik nebyl způsobený žádnou změnou teploty či objemu soustavy. O existenci koloidních částic nám podali přímý důkaz až Faraday a Tyndall.<sup>1,7,8</sup>

V druhé polovině 19. století se o vlastnosti roztoků, které zaujaly F. Selmiho, podrobně zabýval anglický chemik Thomas Graham, který byl považován za zakladatele koloidní chemie. Počátkem 20. století se koloidní chemie stala samostatnou disciplínou, která se vyčlenila od ostatních chemických věd.<sup>7,8</sup>

### 2.2 Disperzní soustavy a jejich klasifikace

Disperzní soustavu lze považovat za termodynamický systém, který je složený nejméně ze dvou druhů hmoty. Druh hmoty je složka nebo fáze ve smyslu Gibbsova fázového zákona. První fáze je rozptýlená ve druhé, a to ve formě velice malých částic, jejichž velikost a tvar nepřekračuje molekulární rozměry. Rozptýlená fáze se nazývá disperzní podíl a je rozptýlená ve spojitém disperzním prostředí.<sup>9,10</sup>

Setkáme se spoustou daných kritérií, podle kterých lze klasifikovat disperzní soustavy. Disperzní soustavy lze dělit podle velikosti částic, počtu fází, skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu či tvaru částic.<sup>1</sup>

Podle počtu fází, ze kterých se disperzní soustava skládá, můžeme rozeznat soustavy homogenní, kde vzniká jedná fáze, která je tvořena disperzním podílem i disperzním prostředím, jimiž mohou být pravé roztoky, které jsou stálé a vznikají samovolně. A soustavy heterogenní, kde disperzní prostředí je odděleno od disperzního podílu fázovým rozhraním.<sup>1</sup> Za heterogenní disperzi můžeme považovat např. vodní mlhu.<sup>10</sup>

Jako monodisperzní systém označujeme všechny částice disperzní fáze, které mají stejnou velikost. Naopak v polydisperzním systému nacházíme zastoupení částic různých velikostí. Aby soustava byla plně charakterizována je nutno udat statickou distribuční funkci rozměrů.<sup>11</sup>

Dle velikosti dispergovaných částic mohou být disperzní soustavy děleny do tří skupin. Hrubě disperzní soustavy jsou systémy s částicemi většími než  $10^{-6}$  m, které lze vidět pouhým okem. Jedná se tedy o makrodisperzní soustavy, zatímco soustavy mikrodisperzní můžeme pozorovat optickým mikroskopem. Jako analytické disperzní soustavy označujeme systémy s nejmenšími částicemi, které zaujímají velikost menší než  $10^{-9}$  m a nelze je pozorovat ani elektronovým mikroskopem. Koloidně disperzní soustava, která obsahuje velikost částic od  $10^{-6}$  m až  $10^{-9}$  m, leží v oblasti výše uvedených skupin.<sup>1,12</sup>

Dle tvaru dispergovaných částic můžeme soustavy rozdělit na korpuskulární, laminární a fibrilární. Částice korpuskulární, nebo-li globulární mají všechny tři rozměry přibližně stejné (délka, šířka a výška) a jsou označovány jako izomerické. Částice laminární, jak nám napovídá název jsou ve tvaru lamel nebo destiček, u kterých dva rozměry převládají nad třetím. Částice fibrilární zaujímají tvar tyčinek nebo vláken s jedním převládajícím rozměrem nad dvěma.<sup>1,12</sup>

### **2.3 Koloidní soustavy a jejich klasifikace**

Koloidní soustavy jsou systémy, kde je velikost částic disperzní fáze v rozmezí od 1 nm do 1000 nm.<sup>13</sup> Koloidní soustavou tedy rozumíme systém, kde kterýkoliv koloidní roztok je považován za heterogenní systém složený z mnoha fází v nejjednodušším případě ze dvou, kde jedna fáze je velice jemně rozptýlena ve druhé. Za typicky koloidní disperzní soustavu lze považovat mléko.<sup>14</sup>

V koloidní chemii, tak jako v každém vědním oboru, který pracuje s množstvím objektů se nemůžeme obejít bez klasifikace, zda chceme porozumět koloidním soustavám v celé šíři.

Jednotná klasifikace do dnešní doby však nebyla vytvořena. Nejširší uplatnění našla tato třídění:

Klasifikace podle stupně disperzity. Zde jsou zahrnuty částice s rozměry okolo 200 nm, které jsou viditelné pod obyčejným mikroskopem a nazývají se mikrony. Koloidní částice, které nelze rozlišit tímto mikroskopem jsou tak zvané ultramikrony. Siedentopf a Zsigmondy dále tyto viditelné částice dělí na submikrony, jejichž rozměry jsou mezi 5 nm až 200 nm. Zmínění autoři tedy neklasifikovali tyto disperzní systémy, ale pouze částice v nich obsažené. Využití tohoto postupu ke klasifikaci koloidních soustav nebyl však úspěšný.<sup>9,15</sup>

Z tabulky č.1 lze vyčíst kombinací disperzní fáze a disperzního prostředí. Je možno utvořit devět kombinací, přesněji řečeno osm případů, protože plyny se za normálních podmínek navzájem neomezeně nemísí.<sup>9,15</sup>

**Tabulka 1.** Klasifikace podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí.

Disperzní fáze	Disperzní prostředí	Označení soustavy	Název soustavy
plyn	plyn	g/g	neexistuje jako koloidní systém
kapalina	plyn	l/g	mlhy
tuhá látka	plyn	s/g	dýmy,prach
plyn	kapalina	g/l	pěna
kapalina	kapalina	l/l	emulze
tuhá látka	kapalina	s/l	koloidní roztoky, suspenze
plyn	tuhá látka	g/s	tuhé pěny
kapalina	tuhá látka	l/s	tuhé emulze
tuhá látka	tuhá látka	s/s	tuhé soly, slitiny

V koloidní chemii jsou systémy, které odpovídají koloidnímu stupni disperzity a označují se jako soly. Soustavy značené symbolem l/g a s/g jsou aerosoly, dále obecné značení g/l, l/l a s/l představuje lyosoly, neboť toto značení odpovídá kapalnému disperznímu prostředí. Systémy, které tvoří disperzní prostředí organické kapaliny jsou zahrnuty do skupiny zvané organosoly. Na základě interakcí mezi částicemi disperzního prostředí a disperzní fáze dále klasifikujeme lyosoly na dvě velké skupiny.<sup>9,15</sup>

První skupinu tvoří lyofilní soustavy. Pro tuto soustavu je charakteristický vysoký stupeň disperzního prostředí a disperzní fáze, rovněž vysoký stupeň vykompenzování vazeb na rozhraní. Tyto soustavy jsou termodynamicky stále a jsou schopny samovolného vzniku. Často se také označují jako koloidy vratné (reverzibilní).

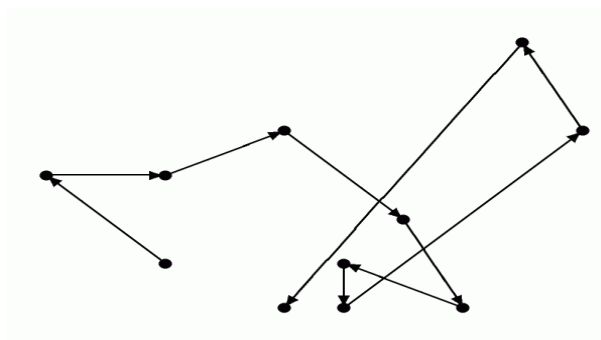
Druhou skupinu tvoří různé lyofobní koloidně disperzní a hrubě disperzní soustavy. Tato skupina koloidů nemá schopnost interagovat s disperzním prostředím, tedy se v něm ani nerozpouští. Lyofobní koloidní roztoky jsou často označovány jako roztoky nevratné.<sup>9,15</sup>

## 2.4 Vlastnosti koloidních soustav

### 2.4.1 Molekulárně kinetické vlastnosti koloidních soustav

Molekulárně kinetické vlastnosti disperzních soustav mají rozsáhlé využití v současné koloidní chemii. Vykonávaný pohyb částic v koloidních soustavách je dán vlivem tepla, které je do soustavy přiváděno. Pohyb je tím intenzivnější, čím jsou částice menší a čím je vyšší teplota. Tyto částice jsou nazývány jako molekulárně kinetické, protože vlastnosti částic jsou dané pouze tepelným pohybem částic.<sup>9</sup>

V roce 1827 mohl pod mikroskopem R. Brown pozorovat ve vodě rozptýlené malé částičky pylu, které vykonávaly nepravidelný pohyb. Tento tepelný pohyb částic v koloidních systémech můžeme pozorovat v ultramikroskopu či mikroskopu a je nazýván Brownův pohyb.<sup>1,9</sup> Brownův pohyb je tedy pohyb částic, který vzniká nárazy, kde do koloidních částic narážejí vlivem tepelného pohybu molekuly disperzního prostředí.<sup>14</sup> U částic, které mají větší rozměry přechází pohyb jen v pouhé vibrace, zatímco částice, které mají rozměry větší než 4  $\mu\text{m}$  Brownův pohyb nevykazují.<sup>10</sup>



**Obr. 1:** Brownův tepelný pohyb.<sup>16</sup>

Translační pohyb částic je důsledkem toho, že dochází v soustavách s koncentračním gradientem k samovolnému vyrovnávání koncentrací. Jestliže disperzní soustavu převrstvíme disperzním prostředím o vysoké čistotě, pohybující se disperzní částice opouštějí vyhrazený původní objem a následně se po částech rozptýlí do celého objemu, který je v danou chvíli k dispozici. Tento celý pochod je nazýván difúze.<sup>1,11</sup>

V roce 1855 Fick formuloval zákon difúze ( Fickův zákon) pro který platí:

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} ,$$

kde  $D$  je difúzní koeficient [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ],  $S$  je plocha průřezu, kolmého ke směru difúze,  $dn/dt$  je látkové množství difundující látky v čase a  $dc/dx$  je koncentrační gradient. Pohyb difúzního koeficientu je přibližně roven  $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Pro molekuly a koloidní částice je hodnota difúzního koeficientu podstatně menší.<sup>14</sup>

Dalším způsobem, kde dochází k vyrovnávání koncentrací je děj, který nastává v případě, jestliže máme dva systémy. Tyto systémy jsou odlišně koncentrované a oddělené polopropustnou membránou, která následně povoluje průchod jen molekulám disperzního prostředí (rozpuštědlo) a rovněž zabraňuje průchodu disperzním částicím. Tento děj se nazývá osmóza. Znamená to tedy, že do disperzního systému pomocí membrány dochází k průchodu disperzního prostředí. Tento popsaný proces lze ukončit, pokud na stranu disperzního systému působíme určitým přetlakem, tento přetlak nám udává hodnotu, který osmózu náhle zastaví a nazývá se osmotický tlak. Můžeme tedy říct, že hnací silou pohybu molekul rozpouštědla je osmotický tlak.<sup>1,11</sup>

Částice roztoku, které jsou přitahovány silou ke dnu nádoby má za následek zemská gravitace, tedy gravitační síla  $F_g$ . Jestliže částice, které mají hustotu několikanásobně větší, než je hustota disperzního prostředí, dochází k tomu, že klesají ke dnu. Příkladem může být šterk ve vodě. Pokud je hustota disperzního prostředí větší než hustota částic, tak plavou na povrchu (tuk v mléce). Pohyb částic v gravitačním poli závisí na hmotnosti, tvaru a hustotě částic, závisí také na vlastnostech prostředí, ve kterém se částice pohybují. Rychlost sedimentace je ovlivňována, jak gravitační silou, tak silou vztlakovou, Brownovým tepelným pohybem a v poslední řadě mezipovrchovými silami. Po určité době se sedimentační rovnováha společně s koncentrací částic ustálí v jednotlivých vrstvách soustavy, kde se s časem nemění.<sup>12,14,15</sup> K realizaci silnějších sedimentačních sil sestrojil švédský fyzikální chemik T. Svedberg v třicátých letech minulého století tzv. ultracentrifugu. Rotací rotoru ultracentrifugy vzniká odstředivá síla, která působí na částice v roztoku, jenž se vkládá do malé kyvety. I molekuly koloidních roztoků sedimentují měřitelnou rychlostí v takovémto silovém poli.<sup>14,15</sup>

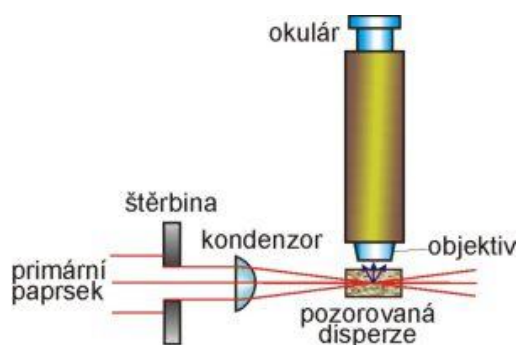
## 2.4.2 Optické vlastnosti koloidních soustav

Optické vlastnosti koloidních soustav patří k významným zvláštnostem disperzních soustav, ve kterých je rozměr částic značně menší, než je vlnová délka viditelného světla. Tyto charakteristické optické vlastnosti nám umožňují pozorovat v soustavách přítomnost a koncentraci částic, dále jejich velikost a dokonce můžeme analyzovat strukturu.<sup>1</sup> Intenzita paprsků je po průchodu disperzním systémem zmenšena v důsledku pravé absorpce a rozptylu světla. K pravé absorpci dochází, jestliže pohlcené záření zvýší vnitřní energii molekul systému a přemění se v teplo. Zatímco k rozptylu záření dochází na částicích v koloidním systému, kde je záření opět emitováno ve formě světelné energie. V systémech, které obsahují koloidní částice či částice větších rozměrů dochází především k rozptylu světla, naopak u analytických disperzních systému převládá pravá absorpce.<sup>1,10</sup>

### *Rozptyl záření*

Významnou optickou vlastností koloidních soustav je tzv. rozptyl světla. Na rozdíl od absorpce u rozptylu záření nedochází ke změně energetického stavu valenčních elektronů, ale beze změny vlnové délky je kvantum přijaté energie následně vyzářeno všemi směry.<sup>14</sup> V roztoku, kde jsou částice uspořádány zcela náhodně dochází k tomu, že částice se stávají nezávislým zdrojem rozptýleného světla. Jestliže mají částice dispergované soustavy odlišný index lomu než rozpouštědlo, tak se na těchto částicích do jisté míry uplatňuje takový rozptyl světla, že šíření tohoto světla je pozorovatelné nejen ve směrech jeho průchodu, ale také v jiných směrech. Jako první tento jev popsal J. Tyndall (1869), který je známý pod názvem Tyndallův jev. Částice větších rozměrů můžeme vidět jako chaoticky se pohybující a svítící body, budeme-li je pozorovat při pohledu z boku, zatímco u částic malých rozměrů můžeme pozorovat pouze difúzní světelný pruh.<sup>15</sup>

S tímto jevem se můžeme setkat například, proniká-li svazek světelných paprsků do ztemnělé místnosti, kde byl zvířený prach.<sup>7</sup> Tyndallův efekt se využívá ke konstrukci tzv. ultramikroskopu, kterým můžeme pozorovat částice, jejichž velikost je menší než cca 3 nm. Nejedná se však o skutečný obraz částic, ale pouze o ohybový jev, který byl vyvolaný částicí. V ultramikroskopu tedy nelze zjistit tvar, ani velikost částic.<sup>15</sup>



**Obr. 2:** Schéma štěrbinového ultramikroskopu.<sup>17</sup>

### ***Absorpce záření***

K absorpci světla dochází na elektronech vázaných v atomech či v molekulách nebo na volných elektronech v kovech. Při tomto procesu dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření a ke změně energetických stavů vazebných valenčních elektronů.<sup>14,18</sup> Při absorpci světla hmotou dochází ke změně energetické světelné vlny na energii tepelnou.<sup>9</sup> Absorpci světla látkou popisuje Lambertův-Beerův zákon:

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

kde  $I$  je intenzita prošlého záření látkou, která je menší než intenzita dopadajícího světla na látku  $I_0$ ,  $d$  je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek,  $c$  je koncentrace dané látky a  $\varepsilon$  je absorpční koeficient, který je závislý na vlnové délce použitého záření.<sup>14</sup>

Nanočástice stříbra vykazují unikátní optické vlastnosti díky excitaci povrchového plasmonu. Tyto stříbrné nanočástice, které absorbují světlo poskytují intenzivní absorpční pík ve viditelné oblasti. UV/Vis spektrum je velice citlivé nejen na velikost a tvar nanočástic, ale také na okolní prostředí adsorbované látky. Spektrum nám tedy umožňuje sledovat mechanismus vzniku a růstu nanočástic.<sup>19</sup>

### **2.4.3 Elektrické vlastnosti koloidních soustav**

Mikročástice koloidně disperzních soustav nesou elektrický náboj, který je původcem celé řady vlastností. Elektrické náboje na povrchu koloidních částic vznikají interakcí ionizovatelných skupin částic s protony nebo selektivní adsorpcí iontů z roztoků. Elektrokinetický děj je jev, kdy se elektricky nabitě částice disperzní fáze pohybují vůči

disperznímu prostředí. Pohyb částic disperzní fáze působením vnějšího elektrického pole je tzv. transportní jev zvaný elektroforéza a probíhá nejčastěji v nepohyblivé kapalině. Tento děj lze aplikovat na širokou škálu přirozených látek. Ať už se jedná o bílkoviny, nukleonové kyseliny, ale i lipidy a sacharidy.<sup>9,15</sup>

Jako další elektrokinetický děj, jehož disperzní prostředí tvoří nepohyblivou tuhou fází a pod vlivem vnějšího elektrického pole dochází k pohybu kapaliny v kapilárách je jev, který se nazývá elektroosmóza. Elektroosmóza se uplatňuje nejen ve studiu elektrických vlastností fázového rozhraní, ale má také průmyslové využití, jako je odvodňování různých porézních a práškovitých hmot, příkladem může být kaolin.<sup>14,20</sup>

### ***Elektrická dvojvrstva a elektrokinetické jevy***

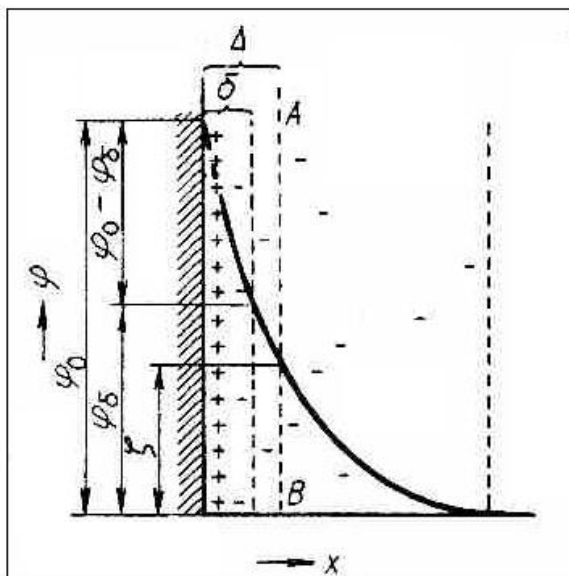
Disperzního soustavy obsahující makročástice nesou elektrický náboj a stávají se nositelem celé řady velice užitečných vlastností. Interakce ionizovatelných skupin částic s protony nebo selektivní adsorpce iontů z roztoku je příčinou vzniku elektrického náboje. Vzniklý náboj vytváří elektrické pole, kde se seskupují nabitě koloidní částice a malé ionty opačného znaménka tvoří tzv. atmosféru protiiontů. Na povrchu této částice vznikají dvě nabitě vrstvy nazývané elektrická dvojvrstva.<sup>15</sup> Tato dvojvrstva je složena z vrstvy, která tvoří náboje částice a vrstvy druhé, která má nahromaděné ionty a vytváří Debyeovu-Hückelovu iontovou atmosféru. Mezi objemovou fází disperzního prostředí, tedy nitrem roztoku a nabitým povrchem existuje potenciálový rozdíl  $\varphi_0$ . Velikost potenciálového rozdílu je daný Nernstovou rovnicí:<sup>14</sup>

$$\varphi_0 = \varphi_0^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

kde  $z$  je nábojové číslo iontů, které je společné, jak pro povrch koloidní částice, tak i pro nitro roztoku,  $a_1$  a  $a_2$  tvoří aktivitu iontů,  $\varphi_0$  fázový potenciál, který je dán vlastnosti obou fází, tedy koloidní částice a rozpouštědla. Potenciálový rozdíl je zodpovědný za elektrické jevy na membránách a také za jevy, které jsou spojeny s prouděním elektrického proudu.<sup>14</sup> Závislost potenciálu elektrické dvojvrstvy na vzdálenosti od povrchu částice má složitý průběh, není tedy lineární. Potenciál z počátku prudce klesá, ale v difúzní vrstvě je jeho pokles zcela pozvolný. Potenciálovému rozdílu mezi pohyblivou a nepohyblivou částí elektrické dvojvrstvy říkáme elektrokinetický potenciál. Označuje se také jako  $\zeta$ -potenciál, který významně ovlivňuje koloidní soustavu.<sup>14,15</sup> Uplatňují se zde i elektrokinetické děje, kterými rozumíme relativní pohyb jedné fáze vzhledem k druhé, což je způsobeno vlivem



potenciálového rozdílu na rozhraní obou fází v elektrickém poli nebo vznik potenciálu a elektrického pole, které vznikají pohybem jedné fáze vůči fázi druhé.<sup>15</sup>



**Obr. 3:** Sternův model elektrické dvojrstvy s jeho příslušným průběhem potenciálu.<sup>21</sup>

#### 2.4.4 Stabilita koloidních soustav

Klasické koloidní soustavy se liší od molekulárních heterogenních roztoků, neboť se v nich nacházejí fázová rozhraní mezi částicemi a disperzním prostředím. Tyto soustavy bývají často agregátně nestálé a termodynamicky nerovnovážné. Výraz stabilita heterogenních disperzních soustav poukazuje na jejich možnost bránit se dějům, které vedou ke změně jejich struktury, snižování stupně disperzity a také k charakteru rozdělení částic podle rozměru.<sup>1,8</sup> Stálost disperzních soustav a jejich doba existence se pohybuje v mezích od prakticky úplné nestability, až po prakticky úplnou stálost. V systému probíhají různé pochody, které jsou označovány výrazem stárnutí. Koloidní soustavy podléhající těmto pochodům nespátříme však pouhým okem, jelikož u nich nedochází k viditelným změnám jejich vzhledu.<sup>1</sup> Koloidní soustavy se nacházejí v tzv. nestabilním stavu, který je pro ně typický, znamená to tedy, že se nacházejí ve stavu se zvýšenou energií, která je způsobená vlivem velkého povrchu částic disperzního podílu. U těchto soustav však může nastat situace, kdy se dostanou do stavu s nižší povrchovou energií, a to jakmile dojde k překonání určité energetické bariéry. K překonání energetické bariéry využíváme energii, kterou označujeme jako aktivační energie. Abychom tedy získali stabilní koloidní soustavu je zapotřebí vytvořit dostatečně velkou energetickou bariéru, která zajistí, aby nedocházelo ke spojování částic a tím také poklesu povrchové energie.<sup>14</sup>

Posuzujeme kinetickou a agregátní stabilitu disperzních systémů. Pod pojmem kinetická stabilita (sedimentační) můžeme vzít v úvahu stálost soustavy, kde je zachováno rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli při jejich sedimentaci. Právě roztoky se projevují jako stále agregátně i kineticky. Kinetickou nestabilitu nám poukazují hlavně systémy s částicemi větších rozměrů, což tedy znamená, že sedimentují. Jestliže mají částice menší rozměry, ale naopak vyšší koncentraci, agregátní nestabilita se uplatňuje mnohem víc. Jelikož v heterogenním disperzním systému je disperzní podíl rozptýlený na částicích, které zauímají malé velikosti v rozmezí od 1 nm až do 1  $\mu\text{m}$ . Fázové rozhraní má poměrně velkou plochu, tím pádem i velkou mezifázovou energii a tato energie roste se stupněm disperzity. Koloidní disperze a jejich samovolný přechod na hrubě disperzní a nakonec až na makroheterogenní systémy probíhá Ostwaldovým zráním nebo shlukováním částic koagulací či koalescencí.<sup>1</sup>

Stabilizace elektrickou dvojvrstvou patří mezi často používaný způsob, jestliže chceme zabránit agregaci v systému s vodným prostředím. Elektrická dvojvrstva se vytváří na povrchu částic heterogenního disperzního systému, je-li do soustavy vložen vhodný elektrolyt. Díky elektrické dvojvrstvě vznikají odpuzivé síly mezi částicemi, které se od sebe vzdálí vlivem tepelného pohybu. Tím je zabráněno jejich přiblížování.<sup>1</sup>

Stérická stabilizace je založena na stabilizačních účincích lyofilních koloidů na lyofobní disperzi. Při stérické stabilizaci se na částicích vytváří ochranná vrstva. Arabská guma, vaječný albumin, kasein jsou přírodní polymery, které vytvářejí ochrannou vrstvu a na částice se neadsorbují. Jestliže se náboje lyofobního a lyofilního koloidu shodují, nastává ideální stabilizace.<sup>1</sup>

Elektrostérická stabilizace je kombinací vlivu dvou předchozích stabilizací, které již byly výše zmíněny. Po smíchání lyofobního a lyofilního koloidu mohou vlivem znaménka elektrického náboje obou systémů nastat různé případy, podle poměru jejich velikostí a také poměru jejich množství, které oba systémy nesou.

Pokud se znaménka obou koloidů shodují, tak lyofilní koloidní systém působí ochranně. Tloušťka elektrické dvojvrstvy, tedy  $\zeta$ -potenciál se zvětšuje, jestliže se částice lyofilního koloidu adsorbují na povrch lyofobních částic. Pokud jsou znaménka opačná u obou koloidů, tak se kolem částice lyosolu vlivem malého přídatku lyofilního koloidu nevytváří ochranná adsorpční vrstva a hodnota elektrokinetického potenciálu se snižuje vlivem lyofilní částice koloidu. Následkem je zvýšení citlivosti systému. Pokud poklesne  $\zeta$ -potenciál pod kritickou mez dochází ke koagulaci, jelikož na fázovém rozhraní mezi částicí a disperzním prostředím dochází k nahromadění lyofilního koloidu. Naopak,

dochází-li k naadsorbování lyofilního koloidu na povrch lyofobních částic, nastává jejich stabilizace.<sup>1</sup>

## **2.5 Metody přípravy koloidních soustav**

Koloidní roztoky nacházejí své místo mezi makroskopickými heterogenními soustavami a pravými roztoky, což je způsobeno rozměrem velikosti částic. Proto tedy můžeme připravit koloidní disperze pomocí dvou odlišných metod vycházejících ze systémů makroskopických nebo analytických.<sup>1</sup> Z látek makroskopických rozměrů za použití postupů fyzikálně-chemických či mechanických se snažíme připravit částice koloidních rozměrů, což nám umožňují dispergační metody. Zatímco kondenzační metody se stávají opakem, znamená to tedy, že usilujeme o přípravu koloidních soustav z analytických disperzních soustav. U obou těchto případů je nezbytné provádět přípravu za podmínek, které zajišťují dostatečně velké odpuzivé síly a zároveň zabraňují flokulaci či koagulaci.<sup>1,14</sup>

### **2.5.1 Dispergační metody**

Dříve, než začneme hovořit o přípravě koloidních systémů pomocí dispergační metody, měli bychom stručně zmínit, co vlastně proces dispergování znamená. Dispergování je takové zvýšení stupně disperzity kapalných či tuhých látek v inertním prostředí, jehož výsledkem je vznik disperzního systému o poměrně velkém specifickém mezifázovém povrchu.<sup>8</sup> Dispergační metody nám umožňují přípravu mikroheterogenních či koloidních systémů, kdy dochází k mechanickému nebo vibračnímu rozměňování částic hrubě disperzního podílu. Disperze neprobíhá zpravidla samovolně, nýbrž je to děj spojený s vynaložením vnější práce. Část této práce se uloží jako Gibbsova energie fázového rozhraní, zbytek nebo-li druhá část této práce se přemění v teplo.<sup>1,14</sup>

V kapalném disperzním prostředí dochází k procesu rozměňování emulzí a lyosolů, což způsobuje snížení povrchového napětí a dochází k tomu, že se přitažlivé síly mezi částicemi zmenšují. Důsledkem je tedy vznik částic, které mají tendenci se koagulovat či flokulovat. Proto je zapotřebí připravit látky, které mají schopnost se adsorbovat na fázovém rozhraní a vytvářet elektrostatickou bariéru. Vliv této bariéry zpomaluje či zamezuje koagulaci.<sup>1</sup>

### 2.5.2 Kondenzační metody.

Při kondenzačních metodách se na vznik koloidně disperzních částic často nahlíží, jako na krystalizační děj a částice, které vznikají se jeví jako velice drobné krystalky.<sup>1,8</sup>

U fyzikálních kondenzačních metod dochází ke změně teploty, méně často tlaku. Klíčová je však změna rozpustností látek. Máme-li k dispozici rozpouštědlo, ve kterém je daná látka málo rozpustná, může docházet ke kondenzaci látky a následnému vzniku koloidních částic.<sup>14</sup>

Chemické metody se používají mnohem častěji, jelikož tento způsob přípravy nám umožňuje vznik většího počtu koloidních soustav, které mají nestejně chemické složení. Jak už bylo zmíněno výše, vhodnou chemickou reakcí dochází k přeměně původní rozpustné látky na látku nerozpustnou v daném disperzním systému. Tohoto procesu se zúčastňují reakce téměř všech známých typů, jako jsou reakce srážecí, oxidační, redukční, výměnné a mnohé další.<sup>1,14</sup>

## 2.6 Nanočástice stříbra a jejich aplikace

Stříbro se využívá už po tisíce let jako drahý kov. Používá se také pro výrobu různých předmětů, jako jsou šperky, mince, fotografické materiály či výbušniny. Dále dezinfekční prostředky používané pro lékařské účely patřily k významnému využití stříbra již od dávných dob.<sup>22</sup>

Zájem o nanočástice stříbra a jejich vlastnosti, který s postupem času rostl, vedl k tomu, že dnes jsou součástí našeho každodenního života.<sup>23</sup> Díky antibakteriální aktivitě materiálů obsahující stříbro mohou být použity v lékařství jako zdravotnické potřeby (náplasti, obvazy, respirační roušky) nebo mohou také sloužit jako kloubní náhrada. Nanočástice stříbra vykazují silnou antivirální aktivitu k HIV infikovaným buňkám. Obrovský význam mají také ve farmacii a kosmetice.<sup>13,24</sup> Dále pronikly do textilního průmyslu. V dnešní době jsou běžně k dostání ponožky obsahující stříbro v nanočásticové podobě, dříve byly vyvinuty pouze pro armádní účely, dnes mnohým z nás tento produkt pomáhá zbavit se problému se zápachajícím nohama. Své uplatnění nanočástice stříbra našly i u různých domácích spotřebičů, jimiž jsou například pračky či chladničky. Dále se využívají také k úpravě pitné vody. Studium nanočástic stříbra se v současné době více zaměřuje na jejich účinek na živé organismy, tedy celkově na naše životní prostředí.<sup>13</sup>

Nanočástice ušlechtilých kovů vykazují odlišné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti oproti makroskopickým materiálům. Objevy v posledním desetiletí jasně prokázaly, že elektromagnetické, optické a katalytické vlastnosti nanočástic stříbra jsou silně ovlivněny jejich tvarem a velikostí.<sup>25</sup> Právě díky tomu, že koloidní částice mají velice

dobré optické vlastnosti se mohou hojně využívat v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii, při absorpci infračerveného záření nebo také v povrchem zesílené fluorescenci.<sup>26</sup>

## 2.7 Příprava nanočástic stříbra

K přípravě nanočástic stříbra se využívá široká škála metod. Redukční metody patří mezi nejčastěji používanou metodu jejich přípravy, která nám umožňuje připravit stabilní disperzi ve vodě nebo v organických rozpouštědlech. Mezi běžně používaná redukční činidla patří tetrahydridoboritan sodný, askorbová kyselina, citrát sodný nebo redukující cukry. Redukcí stříbrných iontů ve vodném roztoku získáme zpravidla koloidní stříbro o velikosti částic v jednotkách několika nm. Jestliže jsou koloidní částice mnohem menší než je vlnová délka viditelného světla, roztok získá žluté zbarvení s intenzitou absorpčního maxima v rozsahu 380 - 400 nm v absorpčním spektru, které je známé pod názvem absorpční pás povrchového plasmonu.<sup>27</sup>

Částice stříbra je možné syntetizovat Tollensovou metodou. Tato metoda se využívá po mnoho desetiletí pro chemické nanášení tenkých vrstev stříbra. Během několika minut dochází ke vzniku stříbrného zrcátka na stěnách nádoby, jakmile dojde ke smíchání reakčních komponent.<sup>22,26</sup> Při této metodě nám v jednom kroku vznikají nanočástice stříbra redukcí komplexu  $[Ag(NH_3)_2]^+$  aldehydem, podle následující rovnice:<sup>26</sup>



Při modifikované Tollensově metodě jsou stříbrné ionty redukovány sacharidy (maltosa, glukosa) za přítomnosti amoniaku, čímž získáme nanočástice stříbra o různé velikosti či tvarů v rozmezí 20-50 nm. Velikost částic stříbra, které vznikly modifikovanou Tollensovou metodou závisí převážně na koncentraci amoniaku a na volbě redukujícího sacharidu.<sup>27</sup>

Stříbrné koloidy mohou být také připravovány velice dobře známou metodou Turkeviche. Principem této metody je, že roztok dusičnanu stříbrného v deionizované vodě se zahřívá na teplotu varu. Jakmile je dosaženo bodu varu do roztoku dusičnanu stříbrného je přidáván po kapkách citrát sodný a postupně dochází ke změně barvy roztoku na šedivě-žlutou. Roztok je poté zahříván po dobu dalších 15 minut a před použitím pro další experimenty se roztok ochladí na pokojovou teplotu.<sup>28</sup>

Jinou metodou a často používanou pro přípravu nanočástic stříbra je redukce citrátem sodným. Lee a Meisel se zabývali touto metodou přípravy koloidních částic stříbra v přítomnosti redukující látky citrátu sodného. Vodný roztok dusičnanu stříbrného se postupně zahřívá do bodu varu, poté se do vroucího roztoku  $\text{AgNO}_3$  přidá 1 % roztok citrátu sodného a reakční směs se následně udržuje ve varu po dobu jedné hodiny. Dlouhodobé zahřívání roztoku vede k přípravě nanočástic stříbra s průměrnou velikostí okolo 27 nm.<sup>26</sup>

Mezi hojně využívanou přípravu nanočástic stříbra anorganickým redukčním činidlem tetrahydridoboritanem sodným se využívá metoda, která se nazývá Creightonova.<sup>26</sup> Do roztoku tetrahydridoboritanu sodného, který je chlazený ledem se za neustálého míchání přidá 1 ml vodného roztoku dusičnanu stříbrného. Tímto způsobem lze připravit částice stříbra o velikosti několika jednotek nanometrů. Příprava částic velkých rozměrů je touto metodou obtížná. Podstatou této metody je připravit částice o malé velikosti silným redukčním činidlem ( $\text{NaBH}_4$ ) a tyto malé částice dále využít jako zárodky pro následný růst prostřednictvím slabšího redukčního činidla. Tímto činidlem může být například kyselina askorbová.<sup>26</sup>

Existují mnohé jiné přípravy koloidního stříbra, při kterých není využívána redukce stříbrné soli. Mezi tyto metody může patřit příprava nanočástic stříbra za využití UV záření, ultrazvuku, laserového záření aj.<sup>26</sup>

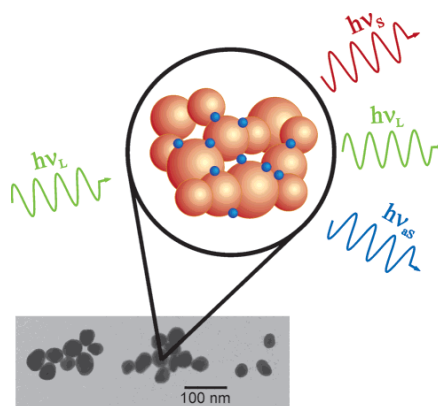
## 2.8 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie

Velmi citlivou spektroskopickou technikou pro detekci i nízkých koncentrací chemických látek je povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS). SERS představovala velký pokrok v oblasti Ramanovy spektroskopie v průběhu sedmdesátých let.<sup>29</sup> Ačkoli je tato technika známá již delší dobu, plného rozsahu využití dosahuje až v polovině roku 1990, kde zájem o tuto problematiku značně pokročil a SERS získala širší uplatnění. Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie měla obrovský význam pro vědní obory, díky její vysoké citlivosti a nemalému rozsahu možných aplikací v biologii, lékařství, při analýze chemických struktur a elektrochemii.<sup>2,30</sup> Jedná se o rychlou, citlivou, selektivní spektroskopickou techniku jejíž hlavní význam spočívá v molekulární detekci a identifikaci různých molekul či iontů, které jsou naadsorbovány na zdrsňeném povrchu kovů, kde může docházet k zesílení Ramanova rozptylu více než  $10^7$  krát.<sup>31,32</sup> Pomocí SERS můžeme uskutečňovat detekci jednotlivých molekul, které jsou adsorbované na jednotlivých částicích stříbra. Při analytickém použití můžeme v některých případech dosáhnout detekčních limitů fluorescenční spektroskopie a získat více informací

o struktuře při identickém čase, než v případě fluorescence. Výhodou této metody oproti fluorescenci je, že stačí jen poměrně malé množství vzorku, což způsobuje kratší vibrační relaxační časy ve srovnání s elektronovými relaxačními časy. Detekční limit SERS je zaznamenáván v oblasti piko až femtomolárních koncentrací.<sup>26</sup>

Objev povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie měl dalekosáhlé důsledky, jak v základním, tak aplikovaném výzkumu. Tento objev poskytl nejen podnět pro studium zesílení optického rozptylu na fázovém rozhraní, ale otevřel i nová pole pro studium povrchem zesílené spektroskopie, která zahrnuje povrchem zesílenou rezonanční Ramanovu spektroskopii (SERRS), nebo také zesílenou infračervenou Ramanovu spektroskopii (TERS). SERS převzala všechny výhody, jako jsou bohaté spektrální informace či nízká interference vody z klasické Ramanovy spektroskopie. Tato metoda má široké využití v lékařství, farmacii (identifikaci léčiv nebo drog) a také v nanotechnologiích či v životním prostředí.<sup>30,31</sup>

V roce 1974 o zesílení Ramanova signálu usiloval Fleischmann. Provedl experiment pozorování pyridinu adsorbovaného na povrchu elektrochemicky zdrsňené stříbrné elektrody. Výsledkem byl zesílený signál, který Fleischmann a kol. přičítali elektrochemickému zdrsňení většího povrchu elektrody, ale v roce 1977 byla tato domněnka nezávisle na sobě vyvrácena Albrechtem, Creightonem a Jeanmairem, Van Duynem, kteří díky výpočtům a různým experimentům zjistili, že větší povrch není hlavním parametrem, který intenzitu signálu zesiluje, ale hlavním důvodem bylo jiné zesílení Ramanova signálu.<sup>32,33</sup> Původ a mechanismus tohoto signálu byl dlouhou dobu nejasný a trvalo přibližně deset let, než se dospělo k dnešním obecně přijímaným teoriím.<sup>34</sup>



**Obr. 4:** Obrázek schématicky znázorňuje povrchem zesílený Ramanův rozptyl. Molekuly (modré tečky) jsou připojeny na kovové nanočástice (oranžová koule).<sup>35</sup>

Zesílení Ramanova signálu je interpretováno pomocí dvou hlavních mechanismů: chemického (využívá krátkého rozsahu) a elektromagnetického (využívá dlouhého rozsahu). Elektromagnetický mechanismus je způsobený elektromagnetickým zesíleným polem, které vzniká v blízkosti kovové částice v důsledku optické excitaci povrchových plasmonů. Mechanismus chemického zesílení je založen na interakci mezi molekulami, které jsou naadsorbovány na určitých místech zdrsněného povrchu a dále na přenosu náboje mezi analytem a kovovým povrchem. Pokud se aktivují nanočástice například halogenidovými či citrátovými ionty dochází k zesílení Ramanova rozptylu.<sup>36,37</sup>

V současné době se koloidní stříbro nebo zlato staly nejvíce používané jako aktivní substráty pro SERS, protože příprava koloidů je jednoduchá. Zesílení Ramanova signálu pro daný kov silně závisí na budící frekvenci laseru.<sup>38,39</sup> Některé studie prokázaly, že nejvyšší hodnoty zesílení Ramanova signálu je dosaženo pouze na stříbrných částicích o určité velikosti, které jsou označovány jako "hot particles". Optimální velikost "hot particles" závisí na vlnové délce laseru použitého při excitaci vlnové délky v rozmezí od 488 nm do 647 nm. Pro často používaný argonový laser s vlnovou délkou 514,5 nm je velikost "hot particles" 80 nm-100 nm. Při použití laseru, který excituje vlnové délky v infračervené oblasti, zejména v oblasti NIR, můžeme předpokládat, že nejvyššího zesílení Ramanova signálu bude dosaženo u částic, které mají průměrnou velikost 400 nm. Nicméně, částice těchto rozměrů jsou nestabilní a obvykle se usadí během několika hodin. Nanočástice stříbra o velikosti 20 nm až 30 nm mohou být stabilní po dobu několika měsíců či let, a to bez jakékoli další stabilizace. Pravdou je, že tyto malé nanočástice nám zesílení Ramanova signálu neposkytují. K jejich aktivaci je zapotřebí přídavek anorganických iontů. Mezi nejčastěji používané aktivační ionty patří halogenidové



zejména chloridové ionty. Mechanismus aktivace nebyl doposud zcela vysvětlen, jedno z možných vysvětlení je založeno na tvorbě stříbrných agregátů. Bylo prokázáno, že velmi silného nárůstu Ramanova signálu je dosaženo v místě kontaktu dvou či více částic.<sup>40</sup>

## 3. Experimentální část

### 3.1 Chemikálie

Dusičnan stříbrný (p.a., Fargon), amoniak (vodný roztok 28%, p.a., Sigma-Aldrich), hydroxid sodný (p.a., Lachema), D(+)-maltosa monohydrát, chlorid sodný (p.a., Lachema), dusičnan vápenatý (p.a., Lachema), adenin (p.a., Sigma-Aldrich). Veškeré zde uvedené chemikálie byly použity bez dalšího čištění. Pro přípravu vodných roztoků byla použita deionizovaná voda.

### 3.2 Experimentální vybavení

Velikost částic stříbra byla sledovaná na přístroji 90 Plus Particle Analyser (Brookhaven Instruments Corporation, USA), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS). UV/Vis absorpční spektra disperze nanočástic stříbra byla měřena spektrofotometrem Specord S 600 (Analytik Jena AG, Německo). K ověření velikosti a morfologie částic byla využita metoda transmisní elektronové spektroskopie (TEM) na přístroji JEM 2010 (JEOL, Japonsko) s urychlovacím napětím 160 kV. Hodnoty pH byly měřeny přístrojem pH 2700 (Eutech Instruments, USA). Hodnoty vodivosti roztoků byly sledovány pomocí konduktometru (Shott Geräte GmbH, Německo). Experimenty zahrnující použití Ramanovy spektroskopie byly prováděny na přístroji DXR Raman Microscope (Thermo Scientific, USA) při použití laseru o excitační vlnové délce 532 nm.

### 3.3 Pracovní postupy

#### 3.3.1 Příprava nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra o průměrné velikosti 28 nm byly připraveny redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou za laboratorní teploty následujícím způsobem: do kádinky o objemu 1 litr byly postupně přidávány předem připravené zásobní roztoky reakčních komponent o daných koncentracích a definovaných objemech v následujícím pořadí: 200 ml  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ , 50 ml  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$ , 510 ml destilované vody a 40 ml  $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ . Za intenzivního míchání bylo k takto připravené směsi přidáno 200 ml vodného roztoku maltosy  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Reakce trvala přibližně po 3 - 4 minutách ukončená a vytvořená žlutohnědá koloidní disperze byla uchována ve tmavé láhvi pro následující experimenty.

### 3.3.2 Sledování stability primárních nanočástic stříbra

Časová stabilita nanočástic stříbra byla sledovaná po dobu téměř 200 dní na základě měření průměrné velikosti částic, měření UV/Vis absorpčních spekter, dále byla pravidelně sledována hodnota pH a hodnota vodivosti disperze nanočástic stříbra. Velikost nanočástic stříbra byla měřena na přístroji DLS, který pracuje na principu dynamického rozptylu světla. UV/Vis absorpční spektra dané disperze nanočástic stříbra byla měřena v plastových kyvetách. Záznam spektra byl prováděn z desetkrát zředěného koloidního roztoku, kdy bylo do kyvety napipetováno 0,2 ml zásobního roztoku stříbra a 1,8 ml destilované vody, kde výsledný objem v kyvetě byl 2 ml. Absorpční spektra byla měřena v rozsahu vlnových délek 350 nm – 800 nm.

### 3.3.3 Sledování kinetiky aktivace nanočástic stříbra

Stříbrné nanočástice byly pro další experimenty aktivovány chloridem sodným. V křemenné kyvetě bylo smícháno 0,4 ml zásobní disperze nanočástic stříbra s 1,4 ml destilované vody a následně bylo přidáno 0,2 ml  $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vodného roztoku chloridu sodného. Výsledná koncentrace chloridu sodného v reakčním systému tak byla  $400 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měření probíhalo po dobu 20 minut, kdy byla každou minutu zaznamenána průměrná hodnota. Při sledování kinetiky aktivace nanočástic stříbra pomocí UV/Vis absorpční spektroskopie probíhala analýza také po dobu 20 minut a každých 20 sekund bylo zaznamenáno spektrum.

### 3.3.4 SERS experimenty

Při těchto experimentech byla sledována intenzita zesílení Ramanova signálu za využití nanočástic stříbra aktivovaných chloridovými ionty ( $400 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Měření spekter povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie bylo prováděno za použití laseru o vlnové délce 532 nm. Jako modelový analyt byl použit adenin. Postup byl následující: 0,2 ml zásobního roztoku nanočástic stříbra bylo naředěno s 0,7 ml destilované vody. Následně k této vodné disperzi nanočástic stříbra bylo přidáno 0,1 ml  $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku chloridu sodného a následně byla reakční směs intenzivně promíchána. Nakonec k těmto zaktivovaným nanočásticím bylo přidáno 10  $\mu\text{l}$  vodného roztoku adeninu o výsledné koncentraci  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a následně byla opět reakční směs důkladně promíchána.

#### 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

## 5. Závěr

Předložená bakalářská práce byla zaměřena na sledování změn charakteristik disperze nanočástic stříbra s ohledem na jejich použití v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie. Nanočástice stříbra o průměrné velikosti 28 nm byly připraveny redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů D-maltosou. U takto připravené disperze nanočástic stříbra o koncentraci  $108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  byly sledovány charakteristiky jako je průměrná velikost částic, která byla po dobu téměř 200 dní neměnná. Velikost částic byla stanovovaná metodou DLS a také potvrzována zaznamenáváním UV/Vis absorpčních spekter. Dále byla sledována hodnota pH a hodnota vodivosti. Po dobu měření docházelo ke snižování hodnoty pH disperze nanočástic stříbra. Pokles hodnoty pH byl výraznější v průběhu prvních několika desítek dnů od přípravy disperze nanočástic stříbra. K poklesu pH zásobního roztoku docházelo částečně postupným odpařováním amoniaku z disperze nanočástic stříbra. Hlavním důvodem byl postupný rozklad maltosy a následná oxidace glukosy vzdušným kyslíkem na glukonovou kyselinu, která pak následně snižovala hodnotu pH. Hodnota vodivosti disperze nanočástic stříbra rovněž postupně mírně klesala, v důsledku snižování koncentrace hydroxylových aniontů. Hodnota vodivosti byla částečně kompenzována tvorbou aniontů glukonové kyseliny.

Uvedené nanočástice stříbra byly pro účely jejich použití v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii aktivovány koncentrovaným roztokem chloridu sodného, jehož finální koncentrace ve zředěné disperzi činila  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Po přidavku chloridových iontů o zmíněné koncentraci docházelo k rekrystalizaci primárních nanočástic o velikosti 28 nm na částice o velikostech okolo 350 nm – 400 nm. Částice stříbra byly schopny efektivně zesilovat Ramanův signál adeninu při použití laseru s excitační vlnovou délkou 532 nm. Závislost zesílení Ramanova signálu adeninu po aktivaci chloridovými ionty se mírně zeslabovala s uplynulým časem ode dne přípravy disperze nanočástic stříbra.

## Summary

The proposed bachelor thesis was focused on monitoring changes in the characteristics of the dispersion of silver nanoparticles with consideration of its use in the area of the surface enhanced Raman spectroscopy. In the thus prepared dispersion of silver nanoparticles at a concentration of  $108 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  there were monitored characteristics such as average size of particles, which was static for a period of almost 200 days. The particle size was determined by DLS method and recording UV/Vis absorption spectra. Furthermore, there were monitored the values of pH, the values of conductivity. During the measurement there was a decrease of the pH value in the dispersion of silver nanoparticles. The decrease of the pH value was more significant during the first few tens of days after the preparation of the dispersion of silver nanoparticles. The decrease of the pH of the stock solution was caused partly due to gradual evaporation of ammonia from the dispersion of silver nanoparticles. The main reason was the gradual decomposition of maltose and following oxidation of glucose by atmospheric oxygen to glucuronic acid, which was subsequently reducing pH value. The conductivity value of the dispersion of the silver nanoparticles was also slowly decreased, due to the reduction of the concentration of hydroxyl anions. The conductivity value was partly compensated by the formation of anions of glucuronic acid.

These silver nanoparticles were activated by using a concentrated solution of sodium chloride for the purposes of their use in surface enhanced Raman spectroscopy. The final concentration of the sodium chloride in the diluted dispersion was  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . The recrystallization of the primary nanoparticles of size 28 nm to particles of sizes in a range of 350 nm - 400 nm occurs after an addition of the chloride ions at the mentioned concentration. These particles were able to efficiently enhance the Raman signal of adenine for using a laser with an excitation wavelength 532 nm. The dependence of Raman amplification signal of adenine after activation of chloride ions slightly attenuated with elapsed time from the date of preparation dispersion of silver nanoparticles.

## Seznam použité literatury

1. Barrtovská, L.; Šišková, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6. vyd. VŠCHT Praha 2010. 262 stran. ISBN 978-80-7080-745-3.
2. Vaničková, M.; Soukupová, J.; Kvítek, L.: Nanotechnologie ve výuce přírodních věd. *Chem. Listy*, **2010**, *104*, 945-949.
3. Filipová, Z.; Kukutschová, J.; Mašláň, M.: *Rizika nanomateriálů*. 1. vyd. Univerzita Palackého v Olomouci. Olomouc 2012. ISBN 978-80-244-3201-4.
4. Vůjtek, M.; Kubínek, R.; Mašláň, M.: *Nanoskopie*. 1. vyd., Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2012, ISBN 978-80-244-3102-4.
5. Mody, V. V.; Siwale, R.; Singh, A.: *Journal of Pharmacy and BioAllied Sciences*, **2010**, *2*, 282-289.
6. Kvítek, L.; Prucek, R.; Panáček, A.; Soukupová, J.: *Nanočástice stříbra-příprava, vlastnosti a aplikace*, Rožnov pod Radhoštěm, Česká Republika, **20. - 22. 10. 2009**.
7. Kašíková, N.; Marek, Z.; Sovová, A.; Tulach, J.: *Analytická a koloidní chemie*. 1. vyd. Státní pedagogické nakladatelství. Praha 1971. 256 stran. ISBN 17-262-71.
8. Vojuckij, S. S.: *Kurs koloidní chemie*, 1. vyd. SNTL Praha 1984. 396 stran.
9. Ščukin, E. D.; Percov, A. V.; Amelinová, E. A.: *Koloidní chemie*. 1. vyd. Academia Praha 1990. 484 stran. ISBN 80-200-0259-6.
10. Šimek, L.; Hrnčířik, J.: *Fyzikální chemie II (Koloidní a makromolekulární systémy)*. 2. vyd. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2004. 94 stran. ISBN 80-7318-169-X.
11. Pouchlý, J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 3. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
12. Komers, K.: *Základy koloidní chemie*. 1. dotisk. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996. ISBN 80-7194-045-3.
13. Zajoncová, L. a kolektiv.: *Vybrané kapitoly z chemie (nejen pro střední školy)*. 1. vyd. Olomouc 2012. 110 stran. ISBN 978-80-244-3012-3.
14. Kvítek, L.; Panáček, A.: *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Univerzita Palackého v Olomouci. Olomouc 2007. 70 stran. ISBN 978-80-244-1669-4.
15. Vondražka, Z.: *Fyzikální chemie pro biologické vědy*. 1. vyd. Academia Praha 1982, 586 stran.
16. Everett, D. H.: *Basic principles of colloid science*, London: *Royal Society of Chemistry*, 1992. ISBN 5-85186-443-0.

17. [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/ultramikroskop.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/ultramikroskop.html), staženo dne 14. 2. 2013.
18. <http://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/30/public/Absorpce,%20rozptyl,%20disperze%20sv%C4%9Btla.pdf>, staženo dne 21. 2. 2013.
19. Slistan-Grijalva, A.; Herrera-Urbina, R.; Rivas-Silva, J.F.; Ávalos-Borja, M.; Castellón-Barraza, F. F.; Posada-Amarillas, A.: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2005**, *27*, 104-112.
20. [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/elektroosmoza.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/elektroosmoza.html), staženo dne 17. 2. 2013.
21. Kvítek, L.: *Metody studia koloidních soustav*, Prozatimní učební text 2006. Dostupné z: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>.
22. García-Barrasa; Jorge, José M. López-De-Luzuriaga; Monge, M.: *Central European Journal of Chemistry*, **2011**, *9*, 7-19.
23. Abou El-Nour; Kholoud, M. M.; Ala'a Eftaiha , Abdulrhman Al-Warthan; Reda A. A. Ammar,: *Arabian Journal of Chemistry*, **2010**, *3*, 135–140.
24. Panáček, A.; Kvítek, L.; Pucek, R.; Kolář, M.; Večeřová, R.; Pizúrová, N.; Virender, K. S.; Nevěčná, T.; Zbořil, R.: *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 16248-16253.
25. Haynes, Ch. L.; McFarland, A. D.; Duyne, R. P. V.: *Anal. Chem*, **2005**, *17*, 338A-346A.
26. Pucek, R.; Kilianová, M.: *Cvičení ze základu nanomateriálové chemie*, 1.vyd. Univerzita Palackého v Olomouci. Olomouc 2013. ISBN 978-80-244-3752-1.
27. Sharma, V. K.; Ynagar, R. A.; Lin, Y.: *Advenaces in Colloid and Interface Science*, **2009**, *145*, 83-96.
28. Pillai, Z. S.; Kamat, P. V.: *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 945-951.
29. Canameres, M. V.; Garcia-Ramos, J. V.; Gomez-Varga, J.D.; Domingo, C.; Sancgez-Cortes, S.: *Langmuir*, **2005**, *21*, 8546-8553.
30. Tian, Z. Q.: *Journal of Raman Spectroscopy*, **2005**, *36*, 466-470.
31. Xie, W.; Schlucker, S.: *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 5329.
32. Li, Y. S.; Cheng, J.; Coons, L. B.: *Spectrochimica Acta Part A*, **1999**, *55*, 1197-1207.
33. Ujjal Kumar Sur.: *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Resonance, **2010**.
34. Balzerová, O.: Diplomová práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2013.
35. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kneipp, J.: *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 443-450.

36. Zhang, J.; Li, X.; Sun, X.; Li, Y.: *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 12544-12548.
37. Fargašová, A.: Diplomová práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2011.
38. Dong, X; Gu, H; Kang, J; Yuan, X; Wu, J.: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2010**, *368*, 142–147.
39. Leopold, N.; Lendl, B.: *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 5723-5727.
40. Pucek R.; Panáček A.; Fargašová A.; Ranc V. ; Mašek V. ; Kvítek L. ; Zbořil R.: *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 2242.
41. <http://uiozp.ft.utb.cz/studmat/2013820142334/T7TV072012.pdf>, staženo dne 18. 6. 2014