

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Vliv redukčního činidla na částicové
charakteristiky nanočástic stříbra

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Feltl Lukáš
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a všechny použité zdroje jsem uvedl v seznamu literatury.

V Olomouci dne.....

.....

Lukáš Feltl

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odbornou pomoc a další cenné rady, které mi poskytl během vypracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za pořízení snímků z transmisního elektronového mikroskopu a Mgr. Arianě Fargašové za pořízení Ramanových spekter.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Lukáš Feltl
Název práce:	Vliv redukčního činidla na částicové charakteristiky nanočástic stříbra
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2012
Abstrakt:	Cílem mé bakalářské práce bylo studium vlivu redukčního činidla na částicové charakteristiky nanočástic stříbra. Byly připraveny nanočástice stříbra modifikovanou Tollensovou metodou, metodou podle Creightona a Lee-Meislovou metodou. Připravené částice byly charakterizovány pomocí DLS, UV-Vis absorpční spektrofotometrie a transmisního elektronového mikroskopu. Dále byly takto připravené nanočástice použity v povrchově zesílené Ramanové spektroskopii adeninu.
Klíčová slova:	Nanočástice stříbra, SERS
Počet stran:	44
Jazyk:	Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Lukáš Feltl

Title: The influence of the reducing agent on the particle characteristics of the silver nanoparticles

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2012

Abstract: The aim of this bachelor paper was study of influence of the Reducing Agent on the particle characteristics of the silver nanoparticles. Silver nanoparticles were prepared using modified Tollens method, method by Creighton, and Lee-Meisel method. Prepared particles were characterized by DLS, UV-Vis absorption spectrophotometry and transmission electron microscopy. Furthermore, the prepared particles were used in surface enhanced Raman spectroscopy of adenine.

Keywords: Silver nanoparticles, SERS

Number of pages: 44

Language: Czech

Obsah

1. Úvod	8
2. Teoretická část	9
2.1 Disperzní soustavy	9
2.2 Charakterizace dispezních soustav	9
2.3 Koloidně disperzní systémy	10
2.4 Charakterizace koloidních soustav	11
2.5 Vlastnosti koloidních soustav	13
2.5.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav	13
2.5.2 Optické vlastnosti koloidních soustav	16
2.5.3 Elektrické vlastnosti koloidních soustav	19
2.5.4 Stabilita koloidních soustav	20
2.6 Příprava koloidních disperzí	22
2.6.1 Metody dispergační	22
2.6.2 Metody kondenzační	23
2.7 Příprava nanočástic stříbra	23
2.7.1 Laserová ablace	23
2.7.2 Redukce působením ultrazvukem	24
2.7.3 Redukce působením gama zářením	24
2.7.4 Redukce působením UV záření	24
2.7.5 Redukce anorganickými činidly	25
2.7.6 Redukce organickými činidly	25
2.8 Aplikace nanočástic stříbra	26
2.8.1 Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)	26
2.8.2 Antibakteriální aktivita	27

3. Experimentální část	28
3.1 Chemikálie	28
3.2 Přístrojové vybavení	28
3.3 Příprava nanočástic stříbra	29
3.3.1 Modifikovaná Tolensova metoda	29
3.3.2 Redukce tetrahydroboritanem sodným	29
3.3.3 Lee a Meiselova metoda	30
3.4 SERS experimenty	30
3.4.1 Aktivace Ag nanočástic 10 mM chloridem sodným	30
3.4.2 Aktivace Ag nanočástic 400 mM chloridem sodným	30
4. Výsledky a diskuze	31
4.1 Charakterizace nanočástic stříbra	31
4.1.1 Modifikovaná Tolensova metoda	31
4.1.2 Redukce tetrahydroboritanem sodným	34
4.1.3 Lee a Meiselova metoda	35
4.2 SERS experimenty	37
5. Závěr	41
6. Summary	42
7. Seznam použité literatury	43

1. Úvod

Nanotechnologie je jedním z nejdiskutovanějších oborů současnosti. Nanotechnologie je vědní obor, který se zabývá využívání materiálu o velikostech 0,1- 100 nm. Využití nanotechnologie, resp. nanomateriálů nalezneme v mnoha oblastech běžného života jako je elektronika, zdravotnictví, chemický průmysl atd. Typickým příkladem nanomateriálů jsou uhlíkové nanomateriály jako je grafen či kovové nanočástice nejrozličnějších tvarů, typicky nanočástice stříbra.

Kovové nanočástice jsou nevědomky využívány po celé staletí. V současné době nanočástice stříbra mají široké uplatnění v mnoha oblastech vývoje díky svým unikátním optickým, biologickým a katalytickým vlastnostem.

Existují dva způsoby přípravy nanočástic stříbra: dispergační nebo kondenzační metody. V dnešní době převládají kondenzační metody. Tyto metody jsou obvykle založeny na redukci stříbrné soli vhodným redukčním činidlem. V případě modifikované Tollensovy metody dochází k redukci komplexního kationtu redukujícím cukrem (maltozou, glukozou, fruktozou nebo galaktozou). Další postupy přípravy jako je metoda podle Creightona, Blatchforda a Albrechta, která k redukci stříbrné soli využívá silné redukční činidlo tetrahydridboritan sodný, v případě Lee-Meisellovy metody je k redukci dusičnanu stříbrného používán citrát sodný. Takto připravené nanočástice stříbra nacházejí uplatnění v povrchově zesílené Ramanové spektroskopii (SERS), která umožňuje detekovat i jednotlivé molekuly. Dále se používají jako antibakteriální materiály nebo katalyzátory.

Cílem mé bakalářské práce bylo připravit nanočástice stříbra různými způsoby příprav: modifikovaná Tollensova metoda, metoda podle Creightona, Blatchforda a Albrechta a metoda podle Lee a Meisela. Takto připravené nanočástice byly charakterizovány pomocí UV-Vis spektroskopie, DLS a transmisního elektronového mikroskopu. Dále byly takto připravené nanočástice testovány z hlediska využitelnosti při povrchově zesílené Ramanové spektroskopii adeninu.

2. Teoretická část

2.1 Disperzní soustavy

Jako disperzní soustava se považuje soustava tvořená dvěma základními částmi jako je disperzní fáze a disperzní prostředí. V disperzním prostředí je rovnoměrně rozptýlena disperzní fáze. Jsou-li v disperzní soustavě přítomny dvě fáze, z nichž jedna je disperzní fáze a druhá disperzní prostředí, jedná se o soustavu heterogenní. Mezi oběma fázemi existuje určité fázové rozhraní. Typickým příkladem může být směs oleje a vody. Naopak jsou-li v disperzní soustavě přítomny dvě složky a jen jedna fáze, jedná se o homogenní soustavu. Příkladem může být sůl rozpuštěná ve vodě. Tohle je základní rozdělení disperzních soustav.[1]

Mezi další kritéria rozdělení disperzních soustav můžeme považovat velikost a tvar dispergovaných částic, počet fází v systému, interakce částic s disperzním prostředím, interakce částic mezi sebou a skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze.[2]

2.2 Charakterizace disperzních soustav

V disperzním systému mohou mít částice různou morfologii a velikost. Často používaná veličina je stupeň disperzity, která se používá pro vyjádření velikosti částic. Stupeň disperzity je převrácená hodnota průměru částice. To znamená čím jsou částice jemnější rozptýleny v disperzním prostředí, tím mají vyšší stupeň disperzity. Mají-li všechny částice rozptýlené v disperzním prostředí stejnou velikost, jedná se o soustavu monodisperzní. Naopak pokud všechny částice v disperzním prostředí mají různou velikost, jedná se o soustavu polydisperzní. Podle stupně disperzity můžeme disperzní soustavy dělit na disperze analytické, koloidní a hrubé. Musíme podotknout, že mezi jednotlivými skupinami disperzních soustav nejsou vymezené přesné hranice. V tabulce 1 můžeme vidět příklady disperzí.

Tabulka 1. Rozdělení disperzních soustav podle velikosti dispergovaných částic a počtu fází s soustavě. Symbol d značí průměr částic v metrech.

Analytická disperze $d < 10^{-9}$	Koloidní disperze $10^{-9} < d < 10^{-6}$	Hrubé disperze $d > 10^{-6}$
Homogenní soustavy	Mikroheterogenní soustavy	Makroheterogenní soustavy
Termodynamicky stálé	Termodynamicky stálé i nestálé	Nestálé
Nefiltrovatelné	Filtrované přes ultrafiltry	Filtrovatelné přes filtrační papír
Vysoká difúze a osmóza	Slabá difúze a osmóza	Osmóza a difúze není

Další rozdělení je podle tvaru dispergovaných částic, který ovlivňuje mechanické a optické vlastnosti disperzních systémů. Rozeznáváme systémy korpuskulárně, laminárně a fibrilárně disperzní. Pokud částice mají ve všech třech prostorových směrech stejné rozměry systému, je korpuskulárně disperzní. Částice, které mají stejné rozměry ve dvou směrech jsou laminárně disperzní a mohou se vyskytovat ve tvaru lamel nebo destiček. Poslední systém je fibrilárně disperzní, kdy částice mají měřitelný rozměr pouze v jednom směru. Částice mají tak tvar tyčinek nebo vláken.

2.3 Koloidně disperzní systémy

Jak jsme mohli vidět v tabulce 1, rozsah velikostí u koloidních disperzí se pohybuje od 10^{-9} do 10^{-6} m. Koloidní disperze jsou významné svými unikátními fyzikálně chemickými vlastnostmi, které souvisí s jejich plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, protože plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím roste s klesající velikostí částic.

2.4 Charakterizace koloidních soustav

Koloidní soustavy můžeme rozdělit podle různých kritérií do několika skupin. Podle skupenského stavu disperzního prostředí a disperzní fáze se rozdělují do 8 skupin, jak můžeme vidět v tabulce 2. Často jsou koloidní soustavy označovány jako soly. Soly s předponou aero (vzduch) mají disperzní prostředí plynné a soly, které jsou tvořené kapalným disperzním prostředím mají předponu lyo (rozpouštědlo).

Tabulka 2. Charakterizace koloidních soustav podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí.[1]

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Označení koloidní disperze
Plynné	Plynný	Netvoří koloid
	Kapalný	Aerosoly
	Pevný	Aerosoly
Kapalné	Plynný	Pěny
	Kapalný	Emulze
	Pevný	Lyosoly
Pevné	Plynný	Tuhé pěny
	Pevný	Tuhé emulze
	Pevný	Tuhé soly

Koloidní soustavy zvané lyosoly mající obvykle pevnou disperzní fázi a kapalné disperzní prostředí, se dále dělí do tří skupin na lyofobní disperze, lyofilní koloidy a asociativní koloidy.

Lyofobní disperze

jsou heterogenní systémy, ve kterých jsou dvě různé fáze jako je disperzní fáze a disperzní prostředí odděleny ostrým fázovým rozhraním. Disperzní podíl je považován za samostatnou fázi tehdy, pokud disperzní částice obsahuje tolik molekul, aby byla rozlišena povrchová vrstva částic od její vnitřní části. Lyofobní disperze jsou termodynamicky nestálé a samovolně zanikají. Jejich příprava se provádí dispergací nebo kondenzačními metodami z pravých roztoků.[2]

Lyofilní koloidy

jsou homogenní systémy, v nichž není ostře vymezené fázové rozhraní, vlivem dobré solvatace částic disperzní fáze molekulami disperzního prostředí. Příčinou dobré solvatace je převaha adhezních sil mezi molekulami s stýkajícími se fázemi nad kohezními silami, které existují mezi molekulami dané fáze. Lyofilní koloidy jsou termodynamicky stálé a vznikají samovolným rozpouštěním vysokomolekulárních látek. Díky dobré termodynamické stálosti se používají ke stabilizaci lyofobních disperzí a nazývají se proto ochranné koloidy. V lyofilních koloidech jsou částice disperzní fáze tvořeny makromolekulami. Velikost makromolekul se pohybuje v rozmezí desítek až stovek nanometrů. Látky, které mají molární hmotnost alespoň 10 až 15 kD/mol se nazývají jako vysokomolekulární. Typickými příklady přírodních vysokomolekulárních látek jsou bílkoviny a pryskyřice, mezi syntetické vysokomolekulární látky patří polyethylen, nylon, silon atd.[1]

Asociativní koloidy

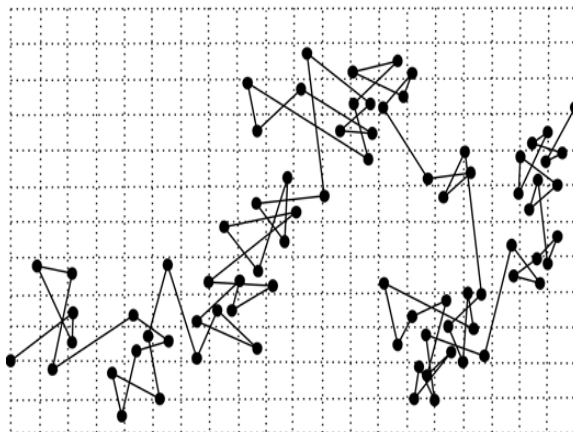
jsou soustavy, které vznikají spojováním nízkomolekulárních látek, mezi které patří povrchově aktivní látky (PAL), za vzniku micel. V tomto případě dochází k neustálé výměně molekul PAL mezi micelou a rozpouštědlem, proto micela nemá pevně definované fázové rozhraní. Molekuly PAL se při vzniku micely orientují svými hydrofilními částmi k molekulám vody a hydrofobní části se uzavírají zevnitř. Micela nabývá různých tvarů jako je kulovitý, lamelární a vláknitý. Kulovitý tvar je nejčastější. Aby mohly micely vzniknout je zapotřebí dosáhnout určité koncentrace PAL, která se označuje jako kritická micelární koncentrace, což je nejnižší koncentrace PAL, při které vznikají micely. Asociativní koloidy jsou termodynamicky stabilní a můžou se jako lyofilní koloidy použít k stabilizaci lyofobních disperzí.[1]

2.5 Vlastnosti koloidních soustav

2.5.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

Brownův pohyb

Vlivem tepelných pohybů narážejí do sebe částice koloidních rozměrů s molekulami disperzního prostředí za vzniku pohybu částic, který je nazýván Brownův pohyb. Při menších velikostech částic a vyšší teplotě je pohyb intenzivnější. Pro částice větší než 4 μm je tepelný pohyb nepozorovatelný vlivem kompenzace nárazů z více směrů. U částic menších než 4 μm je velmi nepravděpodobná kompenzace nárazů, proto se částice pohybují určitým směrem. Na obr. 1 můžeme vidět Brownův pohyb.



Obr. 1 Brownův pohyb.[3]

Difúze

Jedním z projevů Brownova pohybu je difúze. Vlivem rozdílných koncentrací v různých částech soustavy dochází k pohybu částic z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší koncentrací za účelem vyrovnat koncentraci v celém systému soustavy (vyrovnání rovnováhy v soustavě).[1]

Difuzi popisuje I. Fickův zákon, který lze zapsat rovnicí:[1]

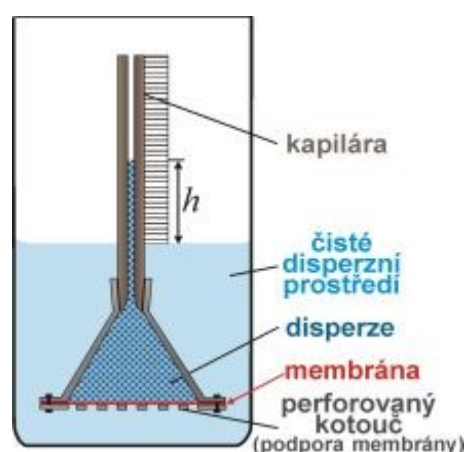
$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

kde J_i je difúzní tok vyjádřený jako látkové množství difundující složky za jednotku času, D_i je difúzní koeficient roven látkovému množství difundující složky i , která za jednotku času projde jednotkovou plochou při jednotkovém koncentračním gradientu. Koncentrační gradient dc_i/dx se nemění s časem při stacionární difúzi.[2]

K měření difuzních koeficientů se používá mnoho metod. Metody můžeme rozdělit do dvou skupin. První skupina metod je založena na měření rychlosti průchodu difundující membránou a druhá skupina metod je založena na volné difúzi. Nové metody pro měření difuzních koeficientů jsou založeny na kvazielasticím rozptylu světla.[2]

Osmóza

Dalším projevem Brownova pohybu je osmóza. Při osmóze dochází k vyrovnávání koncentrací roztoků přes polopropustnou membránu, přes kterou pronikají pouze molekuly rozpouštědla, protože větší částice nemůžou projít přes její póry. Nejjednodušší případ pro osmózu je, když dochází k vyrovnávání koncentrací mezi roztokem a rozpouštědlem, při kterém dochází k opačnému toku hmoty jako při difúzi. Při osmóze je hnací silou osmotický tlak označovaný řeckým písmenem π , který se měří v Pa. Měření osmotického tlaku se provádí stanovením protitlaku, kterým zabráníme pronikáním molekul rozpouštědla do roztoku a tím i zředování roztoku. [1]



Obr. 2 Měření osmotického tlaku.[4]

Pro velikost osmotického tlaku v pravých roztocích byl zaveden van't Hoffův zákon vyjádřený rovnicí :[2]

$$\pi = cRT \quad (2)$$

kde π je osmotický tlak, c je molární koncentrace, R je univerzální plynová konstanta a T termodynamická teplota.

Osmózy lze využít v mnoha aplikacích. Jedna z nich je využití osmózy ke stanovení velikosti dispergovaných částic nebo k určení molární hmotnosti makromolekulárních látek. Dalším využitím je separace koloidů od nízkomolekulárních látek. Mezi separační metody využívající osmózu patří dialýza, ultrafiltrace, elektrodialýza, elektrofiltrace. [2]

Sedimentace

K dalším důležitým projevům kinetických vlastností koloidních soustav patří sedimentace. Při sedimentaci dochází k tomu, že koloidní částice vlivem gravitační síly sedimentují ke dnu nádoby. Vlivem rozdílných velikostí částic v nádobě dochází k ustavení sedimentační rovnováhy, kdy menší částice vlivem Brownova pohybu jsou rozptýleny rovnoměrně v nádobě a největší částice jsou koncentrovány nejbližší dnu. K rychlejšímu ustanovení sedimentační rovnováhy se používají odstředivky nebo ultracentrifugy.[1]

Stanovením sedimentační rovnováhy a měřením sedimentační rychlosti jsme schopni zjistit velikost, popřípadě i tvar disperzních částic. Sedimentační analýza v gravitačním poli se provádí u hrubých disperzí. Kvůli pomalé sedimentaci koloidních částic vlivem gravitační síly se měření provádí ultracentrifuze. Pro sledování sedimentační rovnováhy nebo měření sedimentační rychlosti se používají optické metody jako je fotometrie či refraktometrie.[2]

2.5.2 Optické vlastnosti koloidních soustav

U koloidních disperzí pozorujeme charakteristické optické vlastnosti. Při dopadu světelného paprsku na koloidní disperzi dochází k pravé absorpci a rozptylu dopadajícího záření. Podle vlastností koloidní soustavy (velikost částic, chemické složení disperzní fáze) a vlnové délce světla jeden z těchto jevů převládá. U koloidních částic se převážně uplatňuje rozptyl světla.

Absorpce záření

K absorpci záření dochází, když se pohltí určité kvantum elektromagnetického záření, které způsobí zvýšení energie molekul systému. Absorpce záření je vyjádřena Lambert-Beerovým zákonem, který má tvar:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon cd \quad (3)$$

kde A je absorbance, I je intenzita prošlého záření, I_0 je intenzita dopadajícího záření na látku, ϵ je molární absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d tloušťka vrstvy absorbující látky. U koloidních soustav se absorpce vyskytuje hlavně u elektricky vodivých částic.(1)

Rozptyl záření

Při rozptylu záření dochází bezprostředně po absorpci záření k okamžitému vyzáření kvanta energie všemi směry beze změny původní energie dopadajícího záření. Tento rozptyl je velmi složitý jev, do kterého patří i další optické jevy jako je odraz, lom, ohyb a interference světla. První, kdo kvalitativně pozoroval tento jev, byl John Tyndall v 19. století. Zjistil, že světelný paprsek procházející koloidní soustavou se rozšiřuje ve tvaru kužele.

Teorie rozptylu záření byla popsána Rayleighem v roce 1871 na základě elektromagnetické teorie světla. Vlivem světelné vlny v kmitajícím elektrickém poli se začnou molekuly polarizovat a vytvoří se indukované dipóly, které emitují záření o stejné vlnové délce jako mělo záření dopadající. Zdrojem rozptýleného světla o stejném kmitočtu je tedy každá molekula, která byla ozářena primárním světlem. Podle Huygensova principu se ve stejnorodém prostředí šíří světlo ve směru dopadající vlny vlivem interference sekundárních vln.

V nestejnorodém prostředí neplatí Huygensův princip. Vlivem odlišné polarizovatelnosti částic a disperzního prostředí procházející vlnění indukuje rozdílné dipólové momenty o jiných velikostech pro částice a disperzní prostředí. Záření těchto dipólů se jeví jako rozptýlené světlo, které se šíří všemi směry o různé intenzitě.

Pro intenzitu světla rozptýleného jednotkou objemu byl navrhnout vztah:[2]

$$I_{\theta} = I_o \cdot \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot \nu}{\epsilon_o^2 \cdot \lambda^4 \cdot r^2} \cdot \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2} \quad (4)$$

kde I_o je intenzita primárního záření, ν je počet částic v jednotce objemu soustavy, ϵ_o je permitivita vakua, λ je vlnová délka primárního i rozptýleného světla v daném prostředí, r vzdálenost detektoru, který měří intenzitu pocházející od zdroje rozptýleného světla, θ úhel pozorování, a polarizovatelnost částice.

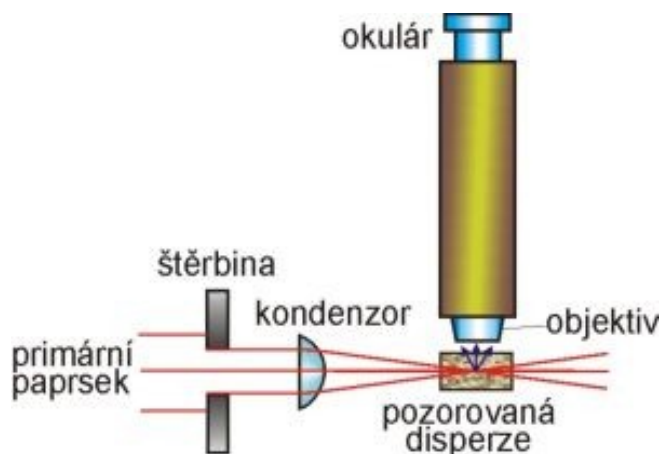
Rayleighovu teorii lze použít jen na velmi zředěné disperzní systémy, které obsahují dostatečně malé částice, jejichž poloměr nepřesahuje dvacetinu vlnové délky použitého záření. Částice musí mít přibližně kulovitý tvar a být elektricky nevodivé a izotropní.

Pro kvantitativní vyhodnocení rozptylu světla se používá veličina zvaná turbidita . Turbidita je míra úhrnné energie, která se rozptýlila na všechny strany díky rozptýlení paprsku při průchodu vrstvou suspenze o jednotkové tloušťce. Míra úbytku intenzity primárního záření vlivem rozptylu světla lze zapsat vztahem, obdobným Lambert-Beerovu zákonu: [1]

$$-\log \frac{I}{I_0} = \tau d \quad (5)$$

kde τ je turbidita soustavy a d je vzdálenost, kterou urazí paprsek v disperzní soustavě. Turbidita závisí na stupni disperzity, optických vlastnostech koloidní soustavy a na vlnové délce dopadajícího záření.

Optickými metodami nejsme schopni sledovat koloidní částice kvůli malému rozměru částic, které jsou pod rozlišovací schopností optických mikroskopů. Rozlišovací schopnost optického mikroskopu se pohybuje okolo poloviny vlnové délky použitého světla. Proto se muselo přistoupit k nepřímému sledování koloidních částic. K nepřímému sledování koloidních částic byl vynalezen speciální mikroskop - ultramikroskop. Ultramikroskop byl sestaven Siedentpfem a Zsigmondym na začátku 20. století. Ultramikroskop pracuje na principu rozptylu záření.[1]



Obr. 3 Ultramikroskop.[5]

2.5.3 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Vlivem přítomnosti širokého fázového rozhraní a částic disperzní fáze se uplatňují elektrické vlastnosti koloidních soustav a s nimi související elektrokinetické jevy. Mezi elektrokinetické jevy patří elektroforéza, sedimentační potenciál, elektroosmóza a potenciál proudění.

Elektroforéza a elektroosmóza jsou jevy, při kterých dochází k pohybu částí disperzní soustavy vlivem vnějšího elektrického pole. Elektroosmóza a potenciál proudění jsou jevy, při kterých se vytváří elektrické pole vlivem mechanickému pohybu částí disperzní soustavy. Vlivem existence elektrického náboje na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím dochází k uspořádání opačných nábojů v tomto rozhraní. Tímto dochází k vytvoření elektrické dvojvrstvy. Elektrická dvojvrstva je útvar skládající se z dvou opačně nabitých vrstev.

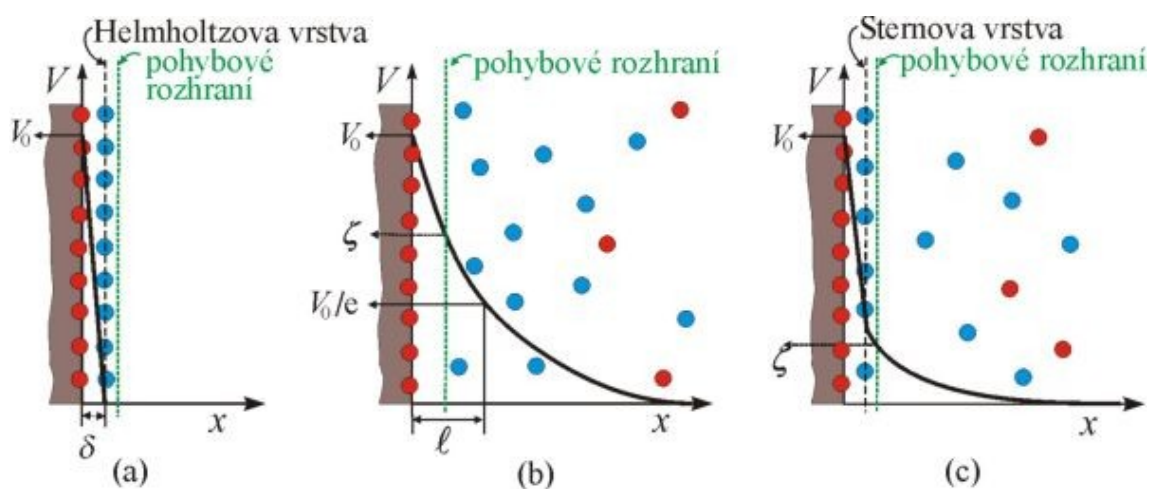
První představu o uspořádání elektrické dvojvrstvy vypracoval Helmholtz, kde základem představy byla podobnost uspořádání elektrické dvojvrstvy s uspořádáním deskového kondenzátoru, kde na jedné desce se nachází fixované ionty pevné fáze a na druhé vrstvě opačně nabité ionty disperzního prostředí. Tahle Helmholtzova představa o elektrické dvojvrstvě neodpovídala skutečnosti.

S další představou přišli Gouy a Chapman. Podle jejich teorie nemohou ionty, nacházející se na povrchu částice, vázat ekvivalentní množství protiontů v protivrstvě, protože se ionty pohybují vlivem difúze a jsou rozptýleny v celém objemu kapalně fáze. Gouyho-Chapmanova teorie neodpovídala úplně skutečnosti tím, že autoři ionty aproximovali bodovými náboji a nebrali v potaz jejich skutečný rozměr a hlavně nebrali v úvahu specifické neelektrické interakce na fázovém rozhraní.

Poslední a nejpřesnější teorii o elektrické dvojvrstvě navrhnul Stern. Stern v teorii zahrnul specifické neelektrické interakce iontů a konečně i rozměry iontů. Vlivem elektrostatických a adsorpčních sil jsou k vnitřní vrstvě iontů přitahovány ionty opačného znaménka. Vrstva, ve které jsou protiionty v nejbližším přiblížení k povrchu pevné fáze se nazývá Sternova vrstva. Sternovu vrstvu tvoří ionty, které jsou vázány adsorpčními silami společně s ionty vázanými na povrchu částice tvořící vnitřní vrstvu.

Další protionty vzdáleny daleko od částice jsou přitahovány elektrostatickými silami a nacházejí se v difúzní vrstvě. Kompaktní vrstva se s částicí pohybuje, zatímco difúzní vrstva se s částicí nepohybuje, když dochází k pohybu částice s elektrickou dvojvrstvou vůči nepohyblivému disperznímu prostředí. Rozhraní, které rozděluje nepohyblivou od pohyblivé části elektrické dvojvrstvy, se nazývá pohybové rozhraní a potenciál, který na tomto rozhraní existuje je tzv. zeta (elektrokinetický) potenciál.[1,7]

Modely elektrických dvojvrstev můžeme vidět na obrázku:



Obr. 4 Modely elektrické dvojvrstvy:

(a) Helmholtzův model, (b) Gouyův-Chapmanův model, (c) Sternův model[6]

2.5.4 Stabilita koloidních soustav

Pod pojmem stabilita disperzních soustav je skryta jejich schopnost bránit se určitým dějům, které nám vedou ke změně disperzity, změny struktury a změně rozložení částic podle rozměrů.

U stability disperzních soustav rozlišujeme dva druhy stability a to kinetickou a agregátní. Kinetická stabilita je stálost systému, při které si systém zachovává rozdělení částic v gravitačním poli. Agregátní stabilita je taková stálost, při které si systém zachovává svůj stupeň disperzity. Kineticky a agregátně stále jsou pravé roztoky.

U hrubých disperzí se projevuje hlavně kinetická nestabilita (sedimentují) a u částic menších (koloidních) se s jejich rostoucí koncentrací uplatňuje hlavně agregátní nestabilita. [2]

Častým a rychlým mechanismem, který má velký vliv na stabilitu koloidních soustav je vytváření větších útvarů tzv. agregátů. Částice, vykonávající neustálý tepelný pohyb v disperzním prostředí, se vlivem přitažlivých sil přibližují na tak malou vzdálenost, že dochází v místě dotyku ke spojování. Ke spojování dochází vlivem jak coulombických sil tak i van der Waalsových mezimolekulárních interakcí. Díky těmto silám dochází ke spojování částic a snižování stupně disperzity soustavy. To znamená, že pro stabilitu koloidních systému je nutné zvolení vhodných podmínek, které zajistí dostatečnou výšku energetické bariéry proti tomuto procesu. Koloidní systémy se stabilizují buď elektrostatickou nebo sterickou stabilizací. [2]

Elektricky stabilizovaná koloidní soustava je stabilizována pomocí elektrické dvojvrstvy. Vlivem převažování elektrostatických odpuzivých sil nad přitažlivými mezimolekulovými silami se elektricky nabitě částice odpuzují a nedochází k jejich agregaci. Přídavkem elektrolytu do koloidní soustavy lze snížit zeta potenciál elektrické dvojvrstvy nebo úplně zrušit povrchový náboj a tím koloidní soustavu destabilizovat. [1]

Jednou s úspěšných teorií koagulace je DVLO teorie, kterou vypracovali Derjagin a Landau a nezávisle na nich Verwey a Overbeek. Podle této teorie dochází ke stlačování elektrické dvojvrstvy a snížení zeta potenciálu vlivem přidání elektrolytu ke koloidní soustavě. Díky tomu se částice začnou vzájemně přibližovat a následně spojit. K agregaci dojde tehdy, pokud je překonána energetická bariéra elektrické dvojvrstvy, která stabilizuje koloidní soustavu. To znamená, že k agregaci dojde pouze v případě, kdy je koncentrace elektrolytu dostatečná, tedy musí být překročen tzv. koagulační práh. [1]

Ke sterické stabilizaci koloidních soustav dochází přídavkem tzv. ochranných koloidů (polymery, želatina). Tyto látky navázané silnou adsorpcí na povrchu částic zabraňují koloidním částicím agregovat. Další možností stabilizace je přidávání povrchově aktivních látek, které můžou vyvolat zvýšení jak nábojové tak i sterické bariéry. [1]

2.6 Příprava koloidních disperzí

Podle velikosti částic disperzní fáze leží koloidní soustavy mezi analytickými disperzemi a hrubými disperzemi. Příprava koloidních disperzí se proto provádí dispergačními nebo kondenzačními metodami.

2.6.1 Metody dispergační

Při metodách dispergačních pro přípravu koloidních soustav je nutné vynaložit určitou práci na zmenšení částic disperzní fáze.

Koloidní částice se připravují mletím v kulových mlýnech, ve kterých koule zaujímají 30-40% objemu mlýna. Abychom byli schopni připravit částice s vysokým stupněm disperzity je nutné přidat pomocné látky. Nevýhoda kulových mlýnu je kontaminace částic materiálem koulí.[1]

Další metodou je rozměňování pomocí ultrazvuku. Ultrazvuk můžeme použít u málo pevných látek. Vlivem ultrazvuku o frekvenci 20000 Hz dochází u látek k periodickému stlačování a expanzi. Díky vysokým tlakům vyvolaných ultrazvukem dochází k vyvolání trhlin a rozpadu částic až na koloidní rozměry.[1]

Mezi další metody patří postupy využívající elektrického proudu. Vlivem elektrického oblouku mezi elektrodami dochází k odtrhávání částic z elektrod metodou tzv. elektrického rozprašování. Dále se materiál odpařuje z povrchu elektrod a následně dochází ke kondenzaci. Metoda je vlastně jak dispergační tak i kondenzační. Pouze elektricky vodivé materiály se můžou použít při elektrickém rozprašování.[1]

Nejnovější metoda je laserová ablace, kdy pomocí laserového paprsku o vysoké energii dochází k lokálnímu přehřátí povrchu pevné fáze a vlivem vysokého tlaku k odtrhnutí částice koloidních rozměrů z povrchu materiálu. I laserová ablace je jako u elektrického rozprašování metoda spojující dispergační a kondenzační metody.[1]

Jako poslední dispergační metoda je peptizace, kdy se sraženina může převést zpět do koloidní formy. Ve většině případů stačí promývání sraženiny vodou nebo se přidává peptizátor. Peptizátor je látka, která se adsorbuje na povrchu částice a tím stabilizuje koloidní soustavu.[1]

2.6.2 Metody kondenzační

Kondenzační metody jsou velmi používané pro přípravu vysoce dispergovaných a monodisperzních koloidních disperzí. Ke kondenzaci dochází chemickými nebo fyzikálními metodami.

Chemické postupy jsou více používané kvůli snadné přípravě různých koloidních soustav o různém chemickém složení. Typickou reakcí je vytvoření nerozpustné látky v daném prostředí z původně rozpustné látky.[1]

Fyzikální kondenzační postupy jsou založeny na změně rozpustnosti látek. Když se změní rozpouštědlo, ve kterém má daná látka nízkou rozpustnost, dochází k vyvolání kondenzace látky a vzniku koloidních částic.[1]

2.7 Příprava nanočástic stříbra

2.7.1 Laserová ablace

Laserová ablace je nová perspektivní metoda pro přípravu nanočástic stříbra z makroskopického materiálu. Výhodou této metody je snadné provedení přípravy, použití pro jakékoliv částice kovů a vysoká čistota připravených částic. Připravené částice jsou používány v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii. Velikost připravených částic závisí na vlnové délce použitého laseru, intenzitě použitého laseru, době ozařování a na přítomnosti dalších látek.[8]

Při přípravě nanočástic stříbra skupina vedená Takesitsujim zjišťovala, jaký vliv má vlnová délka laseru na velikost nanočástic. Zjistili, že s poklesem vlnové délky laseru se zmenšovala i velikost částic.[9]

2.7.2 Redukce působením ultrazvuku

Jak bylo už uvedeno o použití ultrazvuku u dispergačních metod, může se ultrazvuk použít i jako kondenzační metoda. Pomocí ultrazvuku se voda rozloží na vodíkové a hydroxylové radikály. Přidáním vhodných chemických látek do reakce vznikají organické radikály, které jsou potom vlastní redukční činidla.[8]

Ultrazvuk je obecně sonochemická metoda. Ultrazvuk při frekvenci 20 kHz je schopen vytvářet mikroskopické dutiny v roztoku AgNO_3 . Vlivem vysokých tlaků a teplot v dutinách vznikají nanočástice stříbra. Takto připravené částice mají obvykle kulovitý tvar a jednotnou velikost.[10]

2.7.3 Redukce působením gama zářením

Působením gama záření ve vodných stříbrných roztocích se vytvářejí submikroskopické nanočástice stříbra. Výhodou metody je minimální rušení přítomností jiných chemických látek v reakční směsi, které by se mohly adsorbovat na částice a měnit jejich specifické vlastnosti.[8]

Vlivem gama záření byly připraveny nanočástice, které byly stabilizované chitosanem. Používaly se čtyři vzorky o různé koncentraci AgNO_3 a různém procentovém zastoupení chitosanu. Připravené částice vykazovaly specifickou barvu a širokou částicovou distribuci.[11]

2.7.4 Redukce působením UV záření

Vlivem UV záření vznikají částice s podobnými vlastnostmi jako u redukce působením gama záření. Výhodou metody je jednoduchost přípravy a malé nároky na použité vybavení. Jako UV zdroj se používá rtuťová výbojka.[8]

Huang a kol. připravovali nanočástice stříbra fotoredukci dusičnanu stříbrného UV zářením o vlnové délce 254 nm v přítomnosti polymerního stabilizátoru poly(N-vinylpyrrolidonu) (PVP). Zjišťovali jaký má vliv koncentrace (PVP) na velikost připravených částic. V závislosti na procentovém zastoupení PVP se průměrná velikost nanočástic se pohybovala od 15,2 do 22,4 nm s absorpčním maximem 408-414 nm [21]

2.7.5 Redukce anorganickými činidly

Při redukci se používá stříbrná sůl, která je nejčastěji redukována tetrahydridoboritanem sodným NaBH_4 , nejčastěji podle Creightona a kol. Při této přípravě se mísí vychlazený $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaBH}_4$ s $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ za vzniku monodisperzních nanočástic stříbra, které vykazují v disperzi žluté zbarvení díky absorpčnímu maximu okolo 400 nm. Velikost připravených nanočástic se pohybuje podle podmínek přípravy od 1 do 50 nm. Takto připravené nanočástice jsou stabilní i po dobu několika měsíců.[14] Další týmy se zabývali změnou koncentrace reagujících látek, poměrem látek nebo způsobem přípravy.

Např. skupina Čermákové a kol. se zabývala přípravou, ve které vlivem rozdílných molárních poměrů AgNO_3 a NaBH_4 vznikaly tři různé typy Ag koloidů. Připravené nanočástice byly jasně žlutého zbarvení s absorpčním maximem 390 nm a byly stabilní po dobu 2 měsíců.[15]

Mezi další redukční činidlo patří i hydrazin. Ulrich Nickel a kol. představili přípravu nanočástic Ag redukcí hydrazinem hydrochloridem v slabě alkalickém prostředí. Vzniklé částice se používaly v SERS a byly stabilní po několik měsíců bez použití stabilizátoru.[16]

2.7.6 Redukce organickými činidly

Klasickou přípravou tohoto typu je Lee a Meiselova metoda, při které dochází k redukci dusičnanu stříbrného pomocí citrátu sodného. Nanočástice jsou připravovány reakcí 10 ml 1% citrátu sodného, který se přidá do 500 ml vařícího roztoku $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ dusičnanu stříbrného. Reakční směs se nechá povařit po dobu jedné hodiny. Připravené roztoky mají vysokou polydisperzitu a žlutozelenou barvu s absorpčním maximem okolo 420 nm. Velikost připravených nanočástic stříbra se pohybuje od 30 do 120 nm. [13]

Další velmi používanou metodou přípravy redukcí organickými redukčními látkami je Tollensova metoda. Spočívá v reakci dusičnanu stříbrného s amoniakem, kdy vzniká komplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, který je redukován pomocí redukujících cukrů (glukóza, maltóza). Velikost připravovaných nanočástic lze snadno řídit různou koncentrací amoniaku.

Zjistilo se, že se zvyšováním jeho koncentrace roste i velikost připravovaných nanočástic. Při použití $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ amoniaku redukcí glukózou vznikaly nanočástice o velikosti 57 nm s absorpčním maximem 420 nm.[12] Další používané organické redukční činidlo je kyselina askorbová. Sondi a kol. připravili redukcí dusičnanu stříbrného kyselinou askorbovou v přítomnosti Daxanu 19 (sodná sůl polynaftalen sulfonátu s formaldehydem) částice s úzkou částicovou distribucí.[17]

2.8 Aplikace nanočástic stříbra

V dnešní době mají nanočástice stříbra široké uplatnění v mnoha oblastech, které souvisí s jejich nelineárními optickými vlastnostmi a katalytickými schopnostmi, výrazně závislými na jejich velikosti. Vlivem nelineárních optických vlastností nanočástic kovů dochází k jevu zvanému povrchový plasmon. S jeho existencí souvisí povrchem zesílený Ramanův rozptyl, povrchem zesílená absorpce v IR spektroskopii i povrchem zesílená fluorescence. Tyto efekty jsou využívány zejména při analýze biologických vzorků.

V současnosti jsou nanočástice stříbra velmi používány díky jejich vysoké antibakteriální aktivitě. Vlivem rostoucí rezistence bakterií vůči klasickým antibiotikům roste poptávka po nových typech antibiotik, do kterých patří i nanočástice stříbra. Přes neujasněné působení nanočástic stříbra na živé organismy i nejasnosti účinku na životní prostředí se mohou vyskytovat v širokém sortimentu výrobků např. homeopatické přípravky, textilie, zubní kartáčky atd.[18]

2.8.1 Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)

Povrchově zesílená Ramanova spektroskopie je významná analytická technika v oblasti povrchových věd, biologie, elektrochemie a výzkumu materiálů. Metoda slouží k studiu molekul a iontů naabsorbovaných na zdrsňeném povrchu kovových částic. Nejčastěji používané naabsorbované kovové částice jsou nanočástice stříbra. SERS se vyznačuje vysokou citlivostí v řádek piko až femtomolů.[19]

Nejčastější substráty pro SERS jsou nanočástice stříbra, které jsou připravovány redukcí dusičnanu stříbrného citrátem sodným tzv. (Lee a Meiselova metoda) nebo redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným podle Creightona. Největším problémem takto připravených nanočástic stříbra je špatná stabilita a reprodukovatelnost vlivem koloidní agregace.

Dalším běžným používaným substrátem je zdrsňená stříbrná elektroda. Oproti nanočásticím stříbra se tento substrát vyznačuje vysokou stabilitou. Nevýhoda je jeho menší citlivost.[22]

Obrovské zesílení Ramanova signálu je dáno dvěma příspěvky: elektromagnetickým a chemickým. Elektromagnetický příspěvek je spojen s existencí povrchového plasmonu. Chemický příspěvek přináší dodatečné zesílení dvou až tří řádu a vzniká přenosem mezi kovovým povrchem a absorbovanou molekulou.

2.8.2 Antibakteriální aktivita

Antibakteriální aktivita je známa už od starověkého Řecka. V současnosti kvůli rezistencí bakterií vůči antibiotikům se začali hojně používat nanočástice stříbra, které vykazují vysoký antibakteriální efekt. Antibakteriální materiály na bázi stříbra mohou být použity v medicíně na čištění infekcí z nástrojů, dentální materiál, nerezové materiály a dále ke zničení bakterií v různých typech textilií.

Antibakteriální aktivita nanočástic stříbra je závislá na velikosti připravených částic. Čím menší nanočástice stříbra jsou připraveny, tím vykazují vyšší antibakteriální aktivitu.[20]

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Pro přípravu nanočástic stříbra byly použity chemikálie uvedené v tabulce 1.

Tabulka 3. Přehled použitých chemikálií

Název	Výrobce	Čistota
Dusičnan stříbrný	Tamda	p.a.
Amoniak (26% vodný roztok)	LachNer	p.a.
Hydroxid sodný	LachNer	p.a.
Citronan sodný	LachNer	p.a.
D(+)-maltoza monohydrát	Sigma-Aldrich	p.a.
D-glukoza monohydrát	Penta	p.a.
Tetrahydridoboritan sodný	Sigma-Aldrich	p.a.
Chlorid sodný	Sigma-Aldrich	p.a.
Adenin	Sigma-Aldrich	p.a.

Pro přípravu všech roztoků byla použita demineralizovaná voda z přístroje AQUAL 29 firmy MERCI o čistotě $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.2 Přístrojové vybavení

Pro měření velikosti a polydisperzity připravených nanočástic stříbra byl využit přístroj Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA). Přístroj pro měření vzorků využívá dynamický rozptyl světla. Pro měření UV/VIS spekter byl použit přístroj spektrofotometr Specord S600 (Analytik Jena, Německo). Pro ověření velikosti a morfologie připravených nanočástic stříbra byl použit transmisní elektronový mikroskop (TEM) JEM-2010 (JEOL, Japonsko) s urychlovacím napětím 160 kV. Ramanovy spektra byly pořízeny na přístroji Thermo Scientific DXR Raman Microscope (Thermo Electron Scientific Instruments LLD, USA).

3.3 Příprava nanočástic stříbra

3.3.1 Modifikovaná Tollensova metoda

Při přípravě nanočástic stříbra modifikovanou Tollensovou metodou docházelo k redukci komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukujícími cukry maltózou nebo glukózou. Pro přípravu 25 ml koloidní disperze byly použity tyto zásobní roztoky :

- 0,005 M AgNO_3
- 0,24 M NaOH
- 0,05 M maltóza
- 0,05 M glukóza
- 0,025 M amoniak

Do 150 ml kádinky byly přidávány určité objemy zásobních roztoků v následujícím pořadí: 5 ml dusičnanu stříbrného, 5 ml amoniaku, 9 ml destilované vody a 1 ml hydroxidu sodného. K intenzivě míchané reakční směsi bylo přidáno 5 ml maltózy nebo glukózy. Reakce při pokojové teplotě za stálého míchání probíhala 4-8 minut. Vzniklé koloidy byly typické svým oranžově žlutým až nahnědlým zabarvením.

3.3.2 Redukce tetrahydroboritanem sodným

Při přípravě nanočástic stříbra podle Creithona a kol. se redukoval dusičnan stříbrný nadbytkem ledově vychlazeného tetrahydridoboritanu sodného. Pro přípravu 20 ml koloidní disperze byly použity tyto zásobní roztoky:

- 0,004 M AgNO_3
- 0,0026 M NaBH_4

Do 100 ml kádinky byly přidávány určité objemy zásobních roztoků v následujícím pořadí: 15 ml ledově vychlazeného NaBH_4 bylo vpraveno do kádinky a po kapkách za stálého míchání bylo přidáváno 5 ml AgNO_3 . Reakce probíhala za stálého míchání 45 minut k dosažení monodisperzity. Vzniklý koloid měl žlutohnědou barvu.

3.3.3 Lee a Meiselova metoda

Při přípravě nanočástic stříbra podle Lee a Meisela se redukoval dusičnan stříbrný za varu 1 % roztokem citrátu sodného.

Do 750 ml kádinky bylo naváženo 90 mg AgNO_3 a rozpuštěno v 500 ml vody. Roztok AgNO_3 byl přiveden k varu a do něho byl přidán 10 ml 1 % roztoku citrátu sodného. Roztok se za stálého míchání vařil po dobu 1 hodiny. Vzniklý koloid měl žlutozelenou barvu.

3.4 SERS experimenty

U čtyř různě připravených disperzí nanočástic stříbra, které byly aktivovány chloridovými ionty (výsledná koncentrace 10 mM, 400mM), byl sledován vliv na intenzitu signálu v povrchové zesílené Ramanové spektroskopii. Jako modelový analyt byl použit adenin.

3.4.1 Aktivace Ag nanočástic 10mM chloridem sodným:

Ke 400 μl koloidu bylo přidáno 1,54 ml destilované vody a 40 μl 0,5M-NaCl ($c_{\text{výsl}} = 10 \text{ mmol/l}$). Okamžitě po přidavku chloridových iontů bylo s touto reakční směsí důkladně zatřepáno, následně bylo přidáno 20 μl $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ adeninu ($c_{\text{výsl}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$) tak, aby byl výsledný objem 2 ml, a opět byla tato směs důkladně promíchána. Během první minuty od přidavku adeninu pak bylo změřeno SERS spektrum. U všech čtyř koloidů tento postup probíhal stejně.

3.4.2 Aktivace Ag nanočástic 400mM chloridem sodným:

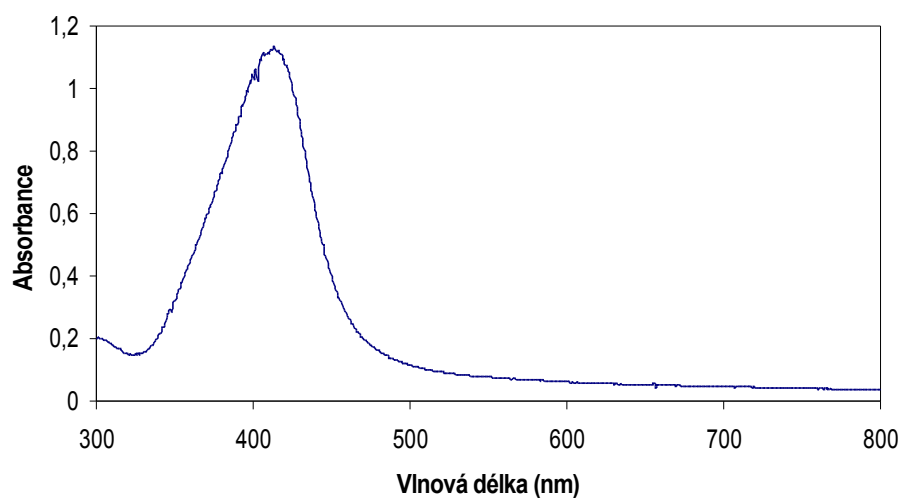
Ke 400 μl koloidu bylo přidáno 1,38 ml destilované vody a 200 μl 4 M-NaCl ($c_{\text{výsl}} = 400 \text{ mmol/l}$). Okamžitě po přidavku chloridových iontů bylo s touto reakční směsí důkladně zatřepáno, následně bylo přidáno 20 μl $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ adeninu ($c_{\text{výsl}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$) tak, aby byl výsledný objem 2 ml, a opět byla tato směs důkladně promíchána. Během první minuty od přidavku adeninu pak bylo změřeno SERS spektrum. U všech čtyř koloidů tento postup probíhal stejně.

4. Výsledky a diskuze

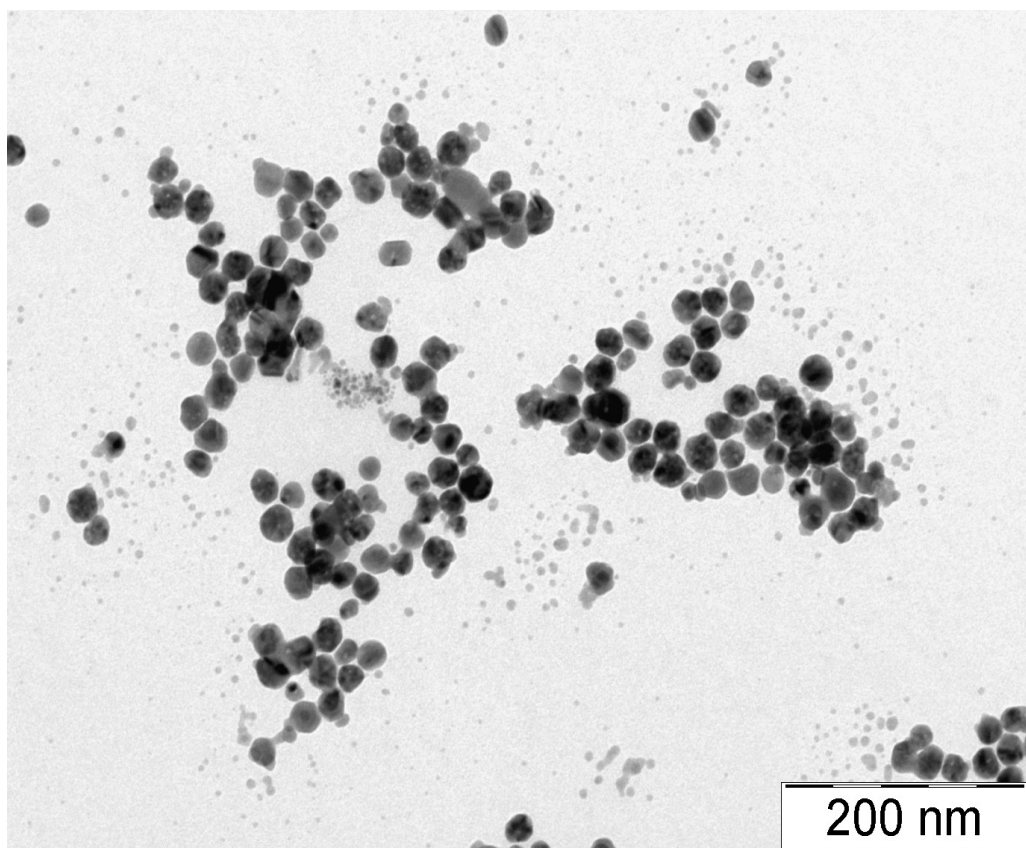
4.1 Částicové charakteristiky připravených nanočástic stříbra

4.1.1 Modifikovaná Tollensova metoda

Velikost a polydisperzita byla měřena na přístroji DLS. Velikost připravených nanočástic za použití maltózy jako redukčního činidla je 30,2 nm a polydisperzita 0,189. Absorpční spektrum připravených nanočástic stříbra (po 10-ti násobném zedění) můžeme vidět na Obr. 5. Nejvyšší hodnota absorbance je 1,12 při vlnové délce 416,5 nm. Pro ověření velikosti a morfologie byl použit transmisní elektronový mikroskop (obr. 6) odkud lze vidět nanočástice kulovitého tvaru o velikosti cca 25 nm.

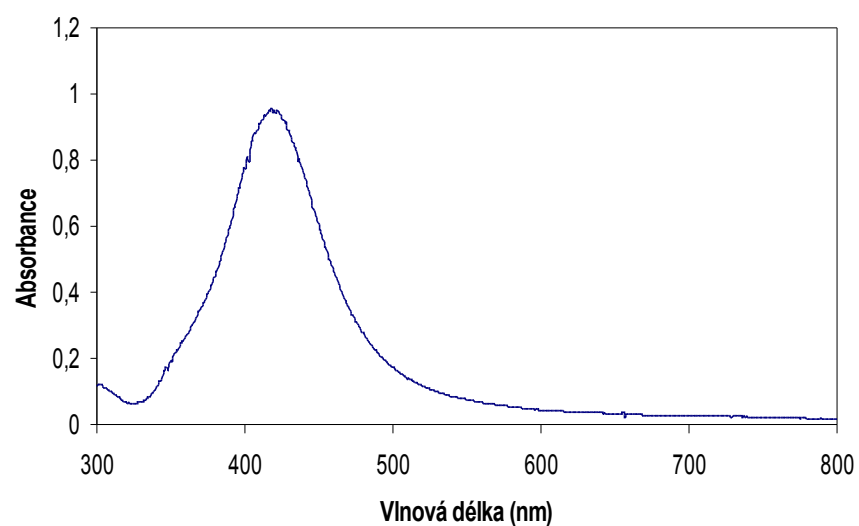


Obr. 5 Absorpční spektrum nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou při koncentraci amoniaku 0,005 mol/l

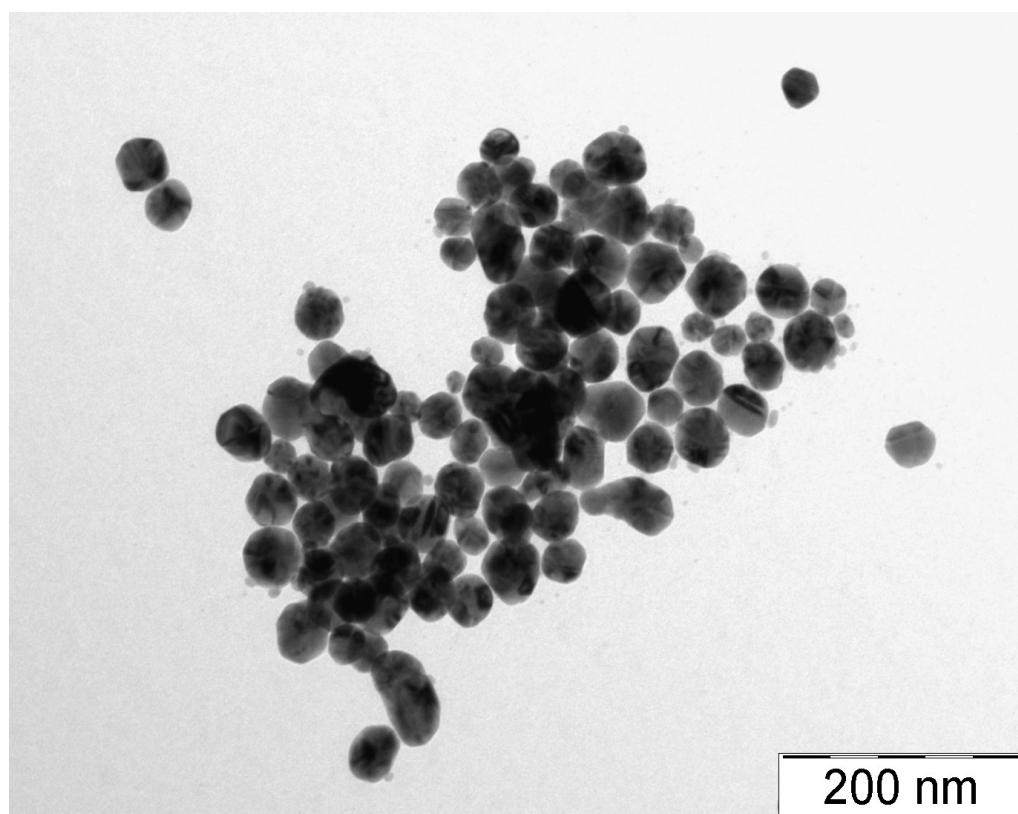


Obr. 6 TEM snímek nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ maltózou při koncentraci amoniaku 0,005 mol/l

Velikost připravených nanočástic stříbra (z DLS) při redukcí glukózou je větší než v případě použití maltózy jako redukujícího cukru - 43,5 nm a polydisperzita 0,187. Absorpční spektrum připravených nanočástic stříbra (po 10-ti násobném zředění) (Obr. 7) potvrzuje tuto větší velikost, protože nejvyšší hodnota absorbance je 0,95 při vlnové délce 423 nm (větší vlnová délka maxima = větší nanočástice stříbra). Pro ověření velikosti a morfologie byl opět použit transmisní elektronový mikroskop (obr. 8) kde lze opět vidět nanočástice kulovitěho tvaru tentokrát s velikostí cca 40 nm.



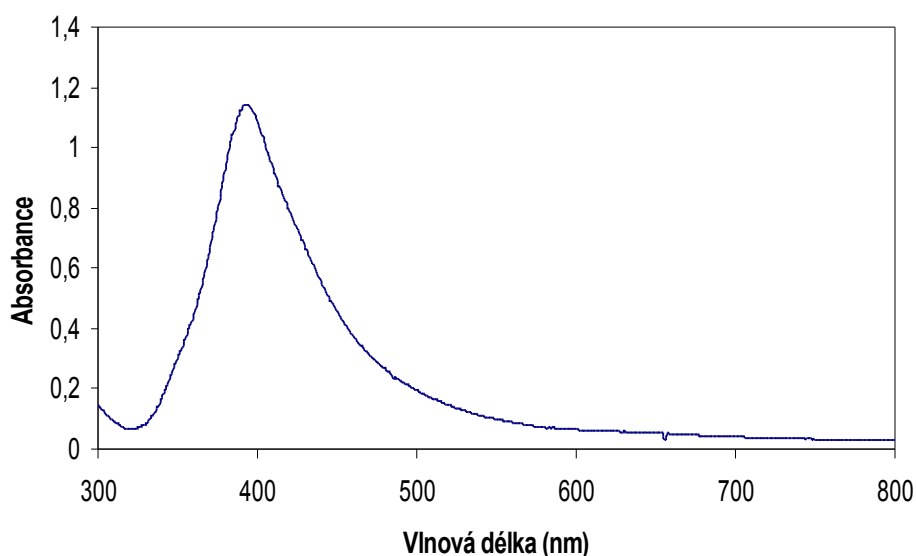
Obr. 7 Absorpční spektrum nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ glukózou při koncentraci amoniaku 0,005 mol/l



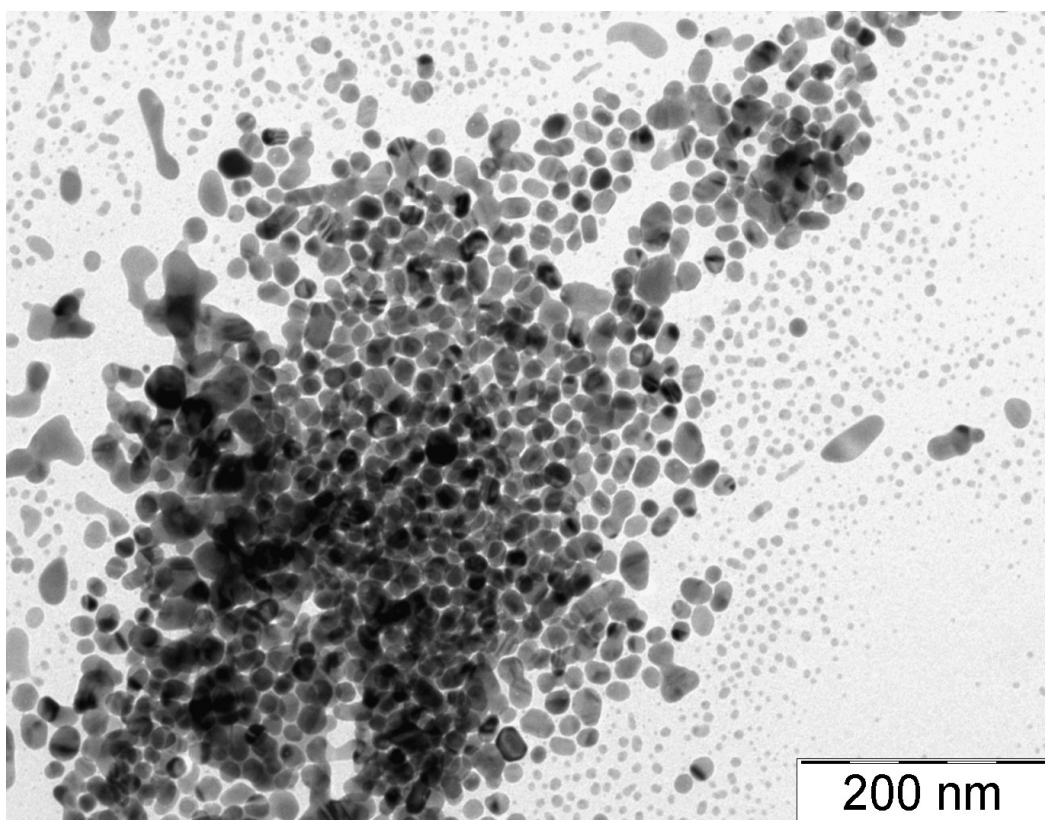
Obr. 8 TEM snímek nanočástic stříbra připravených redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ glukózou při koncentraci amoniaku 0,005 mol/l.

4.1.2 Redukce tetrahydroboritanem sodným

Velikost a polydisperzita byla měřena na přístroji DLS. Velikost připravených nanočástic je 27,3 nm a polydisperzita 0,302. Absorpční spektrum připravených nanočástic stříbra (po 10-ti násobném zředění) můžeme vidět na Obr. 9. Nejvyšší hodnota absorbance je 1,13 při vlnové délce 396 nm, což svědčí o přítomnosti menších částic, než tomu bylo u modifikované Tollensovy metody. Pro ověření velikosti a morfologie byl použit transmisní elektronový mikroskop (obr. 10) Na snímku z (TEM) můžeme vidět polydisperzní nanočástice kulovitého tvaru. Většina nanočástic má rozměry okolo 16 nm, v disperzi se však vyskytuje velké množství menších i větších částic.



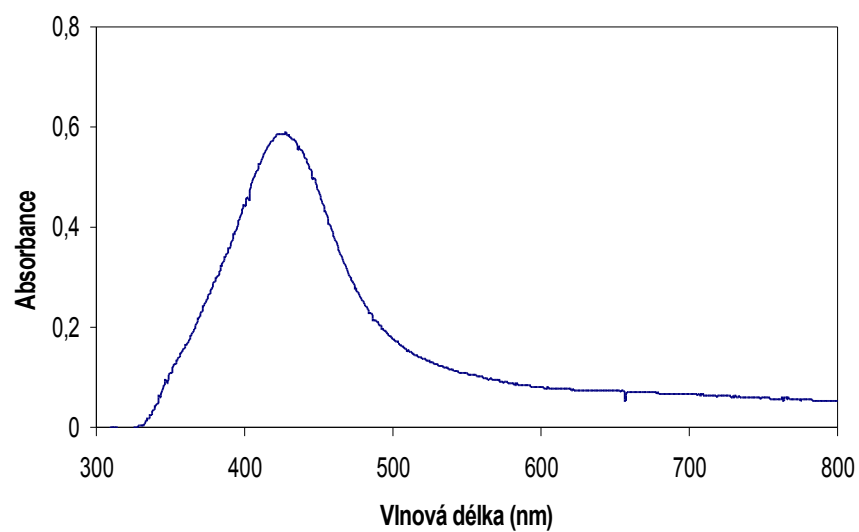
Obr. 9 Absorpční spektrum nanočástic stříbra připravených redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydroboritanem sodným.



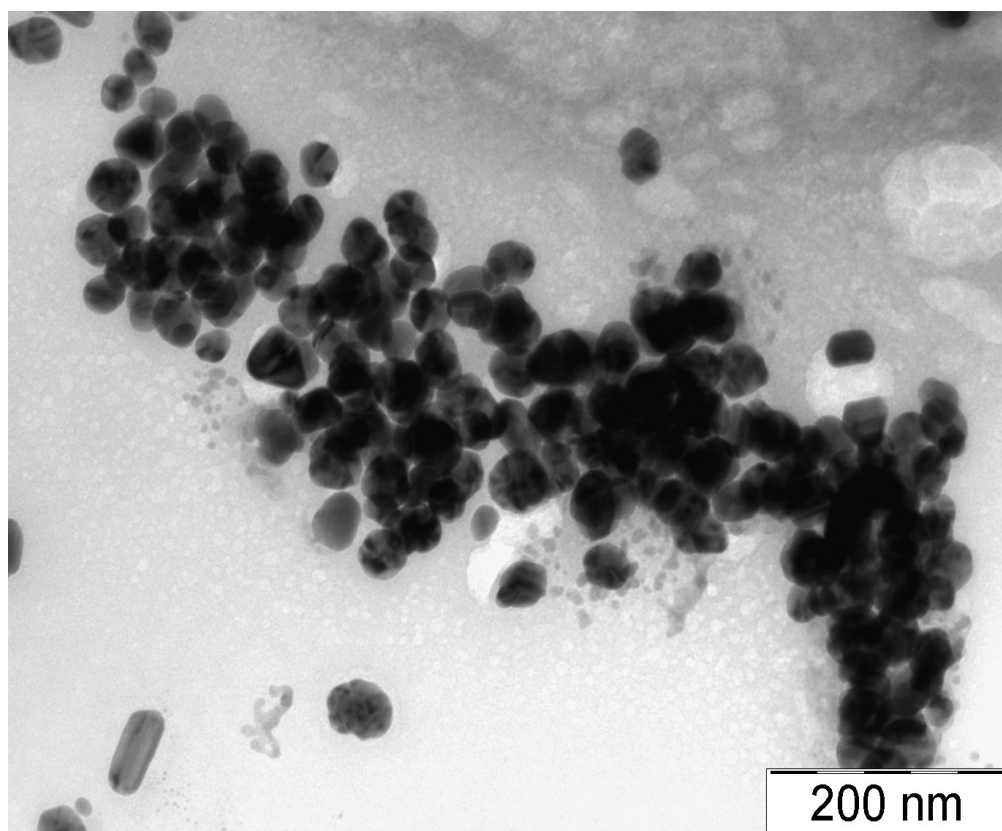
Obr. 10 TEM snímek nanočástic stříbra připravených redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným.

4.1.3 Lee a Meiselova metoda

Velikost a polydisperzita byla měřena na přístroji DLS. Velikost připravených nanočástic je v tomto případě 47,5 nm a polydisperzita 0,269. Absorpční spektrum připravených nanočástic stříbra (po 10-ti násobném zředění) můžeme vidět na Obr. 11. Nejvyšší hodnota absorbance je 0,59 při vlnové délce 428,5 nm, tato hodnota vlnové délky maxima napovídá, že jsou v systému v průměru větší nanočástice podobně jako při redukcí amoniakálního komplexu glukózou. Pro ověření velikosti a morfologie byl použit transmisní elektronový mikroskop (obr. 12). Na obrázku můžeme vidět poměrně monodisperzní nanočástice kulovitého tvaru o velikosti cca 45 nm.



Obr. 11 Absorpční spektrum nanočástic stříbra připravených redukcí dusičnanu stříbrného citrátem sodným.



Obr. 12 TEM snímek nanočástic stříbra připravených redukcí dusičnanu stříbrného citrátem sodným

4.2 SERS experimenty

Nanočástice připravené čtyřmi různými způsoby byly aktivovány chloridovými ionty (10 mM, 400mM) a využity v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii adeninu. V tabulce 4 můžeme vidět faktory zesílení Ramanova signálu po přidání nanočástic stříbra aktivovaných 10 mM NaCl. Z této tabulky je zřejmé, že největší faktor zesílení byl v první minutě od přidání adeninu a dále i největší faktor zesílení poskytoval koloid připravený redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným podle Creightona a kol.

Tabulka 4. Faktory zesílení Ramanova signálu adeninu nanočásticemi stříbra aktivovanými 10 mM NaCl.

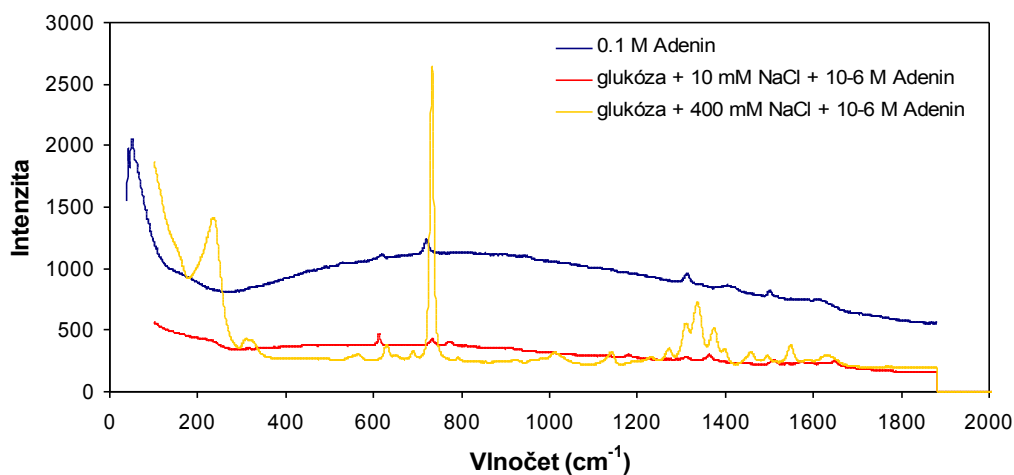
10 mM NaCl	Faktor Zesílení			
	Glukoza	Maltoza	Borohydrid	Citrát
1 min	42497	46001	107906	51033
3 min	31536	32794	74717	36388
7 min	29919	32794	73460	30907
10 min	31087	34770	72327	30188
13 min	33692	34411	72416	28751

V tabulce 5 můžeme vidět faktory zesílení Ramanova signálu adeninu po přidání nanočástic stříbra aktivovaných 400 mM NaCl. Z tabulky 2 je zřejmé, že největší faktor zesílení měl v tomto případě koloid připravený Tollensovou metodou, redukcí komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukujícím cukrem glukózou.

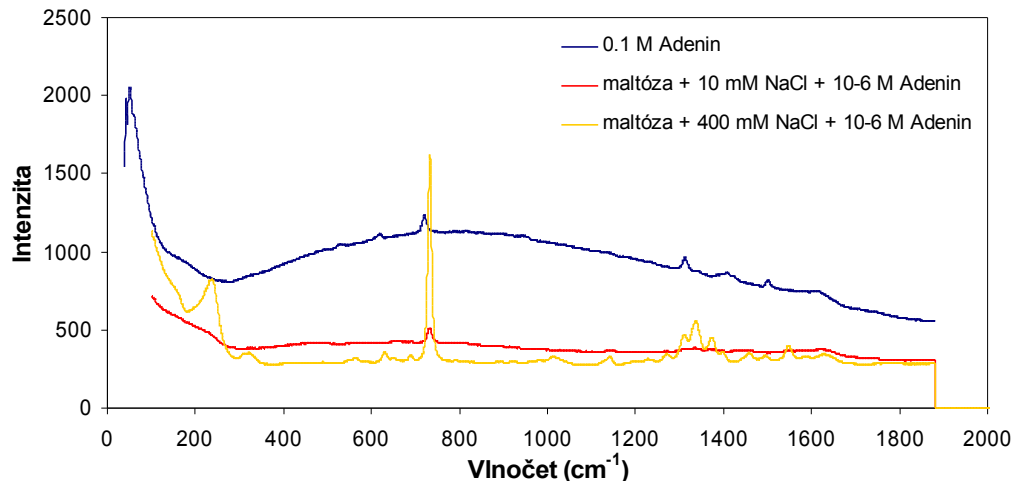
Tabulka 5. Faktory zesílení Ramanova signálu adeninu nanočásticemi stříbra aktivovanými 400 mM NaCl.

400 mM NaCl	Faktor Zesílení			
	Glukoza	Maltoza	Borohydrid	Citrát
1 min	237646	145911	143575	Nezesilovalo
3 min	243665	150224	55436	
7 min	240251	154088	51572	
10 min	238454	156693	44115	
13 min	237466	159658	39802	

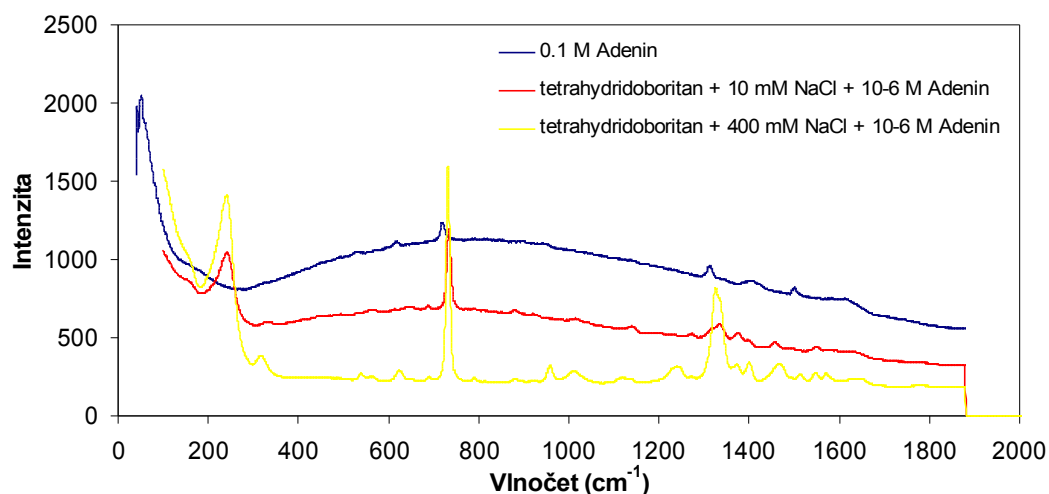
Získané výsledky zesílení Ramanova signálu nanočásticemi stříbra tak ukazují, že v případě klasické metody aktivace s nízkou koncentrací NaCl, vedoucí k agregaci nanočástic stříbra, nejlepší výsledky poskytuje klasická metoda redukce roztoku dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným dle Creightona. Naopak v případě využití nové metody aktivace vyvinuté na pracovišti KFCh PřF UP Olomouc, využívající vysoké koncentrace NaCl vedoucí k rychlé rekrystalizaci nanočástic stříbra, nejlepší výsledky poskytují nanočástice připravené modifikovanou Tollensovou metodou. Tyto výsledky potvrzují i níže uvedená Ramanova spektra, naměřená pro jednotlivé případy, testované v této práci.



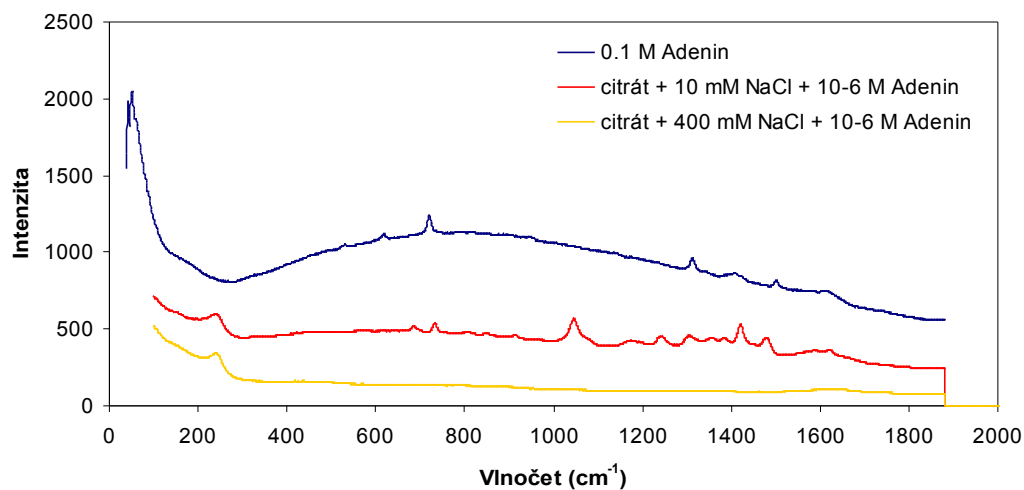
Obr. 13 Ramanovo spektrum roztoku adeninu bez přítomnosti a s přítomností nanočástic stříbra připravených modifikovanou Tollensovou metodou redukcí glukózou. Modrá křivka: Ramanovo spektrum vodného roztoku adeninu o koncentraci 0.1 mol.l⁻¹. Červená křivka: Ramanovo spektrum v přítomnosti nanočástic stříbra aktivovaných 10 mM NaCl. Žlutá křivka: Ramanovo spektrum v přítomnosti nanočástic stříbra aktivovaných 400 mM NaCl.



Obr. 14 Ramanovo spektrum roztoku adeninu bez přítomnosti a s přítomností nanočástic stříbra připravených modifikovanou Tollensovou metodou redukcí maltózou. Modrá křivka: Ramanovo spektrum vodného roztoku adeninu o koncentraci 0.1 mol.l⁻¹. Červená křivka: Ramanovo spektrum v přítomnosti nanočástic stříbra aktivovaných 10 mM NaCl. Žlutá křivka: Ramanovo spektrum v přítomnosti nanočástic stříbra aktivovaných 400 mM NaCl



Obr. 15 Ramanovo spektrum roztoku adeninu bez přítomnosti a s přítomností nanočástic stříbra připravených redukcí tetrahydridoboritanem. Modrá křivka: Ramanovo spektrum vodného roztoku adeninu o koncentraci 0.1 mol.l^{-1} . Červená křivka: Ramanovo spektrum v přítomnosti nanočástic stříbra aktivovaných 10 mM NaCl. Žlutá křivka: Ramanovo spektrum v přítomnosti nanočástic stříbra aktivovaných 400 mM NaCl



Obr. 16 Ramanovo spektrum roztoku adeninu bez přítomnosti a s přítomností nanočástic stříbra připravených redukcí citrátem. Modrá křivka: Ramanovo spektrum vodného roztoku adeninu o koncentraci 0.1 mol.l^{-1} . Červená křivka: Ramanovo spektrum v přítomnosti nanočástic stříbra aktivovaných 10 mM NaCl. Žlutá křivka: Ramanovo spektrum v přítomnosti nanočástic stříbra aktivovaných 400 mM NaCl.

5. Závěr

V předložené bakalářské práci jsem se zabýval přípravou nanočástic stříbra modifikovanou Tollensovou metodou, metodou podle Creightona a Lee-Meislovou metodou. Připravené nanočástice byly charakterizovány pomocí DLS, UV-Vis spektroskopie a transmisního elektronové mikroskopie. Dále byly takto připravené nanočástice použity v povrchově zesílené Ramanové spektroskopii adeninu.

Velikost nanočástic připravených redukcí komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukujícím cukrem maltózou o koncentraci amoniaku 0,005 mol/l byla 25 nm. Nanočástice měly kulovitý tvar a byly monodisperzní. Poloha absorpčního maxima se nacházela při 416,5 nm. Při redukci komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ glukózou o koncentraci amoniaku 0,005 mol/l měly připravené nanočástice velikost 40 nm. Částice opět měli kulovitý tvar a byly monodisperzní. Poloha absorpčního maxima se nacházela při 423 nm.

Velikost většiny nanočástic připravených redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným byla okolo 16 nm. Nanočástice měly kulovitý tvar a byly polydisperzní. Poloha absorpčního maxima se nacházela při 396 nm.

Velikost nanočástic připravených redukcí dusičnanu stříbrného citrátem sodným byla 45 nm. Částice měly kulovitý tvar a byly poměrně monodisperzní. Poloha absorpčního maxima se nacházela při 428,5 nm.

Nanočástice připravené čtyřmi uvedenými způsoby byly aktivovány chloridovými ionty (10 mM, 400mM) a využity v povrchově zesílené Ramanové spektroskopii. Zjistilo se, že při aktivaci 10 mM NaCl poskytoval největší zesílení Ramanova signálu adeninu koloid připravený redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným a při aktivaci 400 mM NaCl poskytoval největší zesílení Ramanova signálu adeninu koloid připravený redukcí komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ glukózou.

6. Summary

In this work I was engaged in preparations of silver nanoparticles by Creighton, Lee-Meisel and modified Tollens method. Prepared nanoparticles were characterized by DLS, UV-Vis absorption spectroscopy and transmission electron microscope. Furthermore, prepared nanoparticles were used in surface enhanced Raman spectroscopy of adenine.

The size of nanoparticles prepared by reduction of the complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ by maltose with ammonia concentration 0.005 mol/l was 25 nm. The nanoparticles had spherical shape and were monodisperse. The absorption spectrum shows absorption maximum at 416.5 nm. The size of nanoparticles prepared by reduction of the complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ by glucose with ammonia concentration 0.005 mol/l was 40 nm. The particles had spherical shape and were monodisperse. The absorption spectrum shows absorption maximum at 423 nm.

The size of most nanoparticles prepared by reduction of silver nitrate by sodium tetrahydridoborate was about 16 nm. The particles had spherical shape and were polydisperse. The absorption spectrum shows absorption maximum at 396 nm.

The size of nanoparticles prepared by reduction of silver nitrate by sodium citrate was 45 nm. The particles had spherical shape and were fairly monodisperse. The absorption spectrum shows absorption maximum at 428.5 nm.

Nanoparticles prepared in four different ways were activated by chloride ions (10 mM, 400m) and used in surface enhanced Raman spectroscopy. It was found that the activation of 10 mM NaCl provided the greatest increase of Raman signal of adenine colloid prepared by reduction of silver nitrate by sodium tetrahydridoborate and the activation of 400 mM NaCl provided the greatest increase of Raman signal of adenine colloid prepared by reduction of the complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ by glucose.

7. Seznam použité literatury

1. Kvítek L., Panáček A.: *Základy koloidní chemie*, Univerzita Palackého v Olomouci, 2007.
2. Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005.
3. http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php_xkat=fyzika&xser=4d6f6c656b756c6f76e12066797a696b61h&key=292, staženo 23.7.2012
4. http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_osmotickeho_tlaku.html staženo 23.7.2012
5. http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/ultramikroskop.html staženo 23.7.2012
6. http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html staženo 23.7.2012
7. Kvítek L.: *Metody studia koloidních soustav*. Prozatímní učební text. Katedra fyzikální chemie PřF UP. Olomouc 2006.
8. Prucek R., Kvítek L., Hrbáč J.: *Acta Univ. Palacki Olomouc*, 2004, *Chemica* 43.
9. Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M.: *Applied Surface Science* 202, 2002, 80–85.
10. Manoiu V. S., Aloman A. : *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 2010, *Iss. 2, Vol. 72*.
11. Hettiarachchi M. A., Wickramarachchi P. A. S. R.: *J Sci.Univ.Kelaniya* 6, 2011 65-75.
12. Kvítek L., Prucek R., Panáček A., Novotný R., Hrbáč J., Zbořil R.: *J Mater Chem*, 2005, 15, 1099.
13. Lee P. C., Meisel D.: *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 3391-3395.
14. Creighton J. A., Blatchford, C. G., Albrecht M. G.: *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1979, 75, 790-798.
15. Čermaková K., Šesták O., Matějka P., Baumruk V.: *Collect. Czech. Chem. Commun*, 1993, Vol. 58.

16. Nickel U., Castell A. z., Poppl K., Schneider S.: *Langmuir*, 2000, 16, 9087-9091.
17. Sondi I., Goia D. V., Matijević E.: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 260, 75–81.
18. Kvítek L.: *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra*.
Habilitační práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2008.
19. Kvítek L., Pucek R.: *Journal of materials science*, 2005, 0022–2461.
20. Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V.K., Nevěčná T., Zbořil R.: Silver Colloid Nanoparticles: *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16248-16253.
21. Huang H. H., Ni X. P., Loy G. L., Chew C. H., Tan K. L., Loh F. C., Deng J. F., Xu G. Q.: *Langmuir*, 1996, 12, 909-912.
22. Jia H., Zeng J., Song W., An J., Zhao B.: *Thin Solid Films*, 2006, 496, 281–287.