



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

CVIČENÍ ZE ZÁKLADŮ NANOMATERIÁLOVÉ CHEMIE

ROBERT PRUCEK, MARTINA KILIANOVÁ

Olomouc, 2013

Obsah

1. Úvod.....	5
2. 1. Příprava a aplikace nanočástic stříbra	6
Příprava redukcí anorganickými látkami	6
Příprava redukcí organickými látkami	8
Příprava za využití ultrazvuku	10
Příprava za využití UV záření.....	10
Příprava za využití laserového záření	11
Příklady aplikací částic stříbra	12
Využití částic stříbra jako senzorů.....	13
Antimikrobiální účinky koloidního stříbra	13
Využití částic stříbra v elektronice a informačních technologiích.....	15
Úkol č. 1	17
Příprava nanočástic stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů maltosou	17
Příprava koloidních částic stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů askorbovou kyselinou	19
3. Příprava a aplikace nanočástic zlata	22
Úkol č. 3	25
Příprava nanočástic zlata redukcí zlatité soli.....	25
4. Příprava nanočástic mědi a jejich aplikace	27
Nanočástice mědi jako mazadla	27
Magnetické vlastnosti nanočástic mědi	27
Antibakteriální účinky nanočástic mědi	28
Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)	29
Příprava nanočástic mědi	29
Chemická redukce.....	30
Laserová ablace.....	31
Redukce UV zářením.....	31
Sonochemická redukce	32
Stabilizace nanočástic mědi	32
Stabilizace před agregací	33
Stabilizace před oxidací.....	34

Úkol č. 4	35
Příprava nanočástic mědi redukcí měďnaté soli tetrahydridoboritanem sodným	35
5. Příprava a aplikace oxidů železa	37
Příprava nanočástic oxidů železa	38
Oxid železitý γ -Fe ₂ O ₃	39
Oxid železnato-železitý Fe ₃ O ₄	39
Příprava nanočástic oxidů železa hydrolyzou železnaté a železité soli.....	41
6. Příprava a aplikace vrstev nanočástic ušlechtilých kovů	43
Konstrukce povrchu s využitím kulovitých nanočástic křemíku	44
Konstrukce povrchu s využitím kulovitých nanočástic polystyrenu.....	45
Nanosphere lithography	46
Příprava organizovaných vrstev nanočástic stříbra na skleněném substrátu za využití 3-aminopropyl triethoxysilanu (APTES) či poly(diallyldimethyl) amonium chloridu (PDDA)	48
Úkol č. 7:.....	51
Příprava organizovaných vrstev nanočástic zlata na skleněném substrátu za využití 3-thiopropyltriethoxysilanu	51
7. Použití nanočástic kovů v oblasti heterogenní katalýzy.....	53
Katalytické vlastnosti částic stříbra	53
Katalytické vlastnosti nanočástic mědi.....	54
Aplikace připravených nanočástic mědi, stříbra či zlata v oblasti heterogenní katalýzy za využití modelových reakcí (např. redukce 4-nitrofenolu).....	56
8. Využití nanočástic stříbra pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie	58
Úkol č. 9	62
Využití připravených nanočástic stříbra a zlata v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii	62
9. Seznam použité literatury	73

Úvod

Nanomateriály jsou v dnešní době předmětem velkého vědeckého zájmu, jelikož díky svým unikátním vlastnostem mohou být využity v mnoha odvětvích průmyslu či vědních disciplínách. Jedná se o objekty, u nichž se alespoň jeden jejich rozměr pohybuje v rozmezí 1 až 100 nm. Mezi těmito částicemi hrají velmi důležitou roli koloidní částice kovů či jejich oxidů vykazující specifické optické, magnetické, katalytické, elektrochemické či biologické vlastnosti, které jsou ve značné míře závislé na velikosti, tvaru, stavu povrchu a fyzikálně chemických vlastnostech okolí připravených částic. Jejich aplikační možnosti jsou v současnosti využívány hlavně v oblasti heterogenní katalýzy či povrchem zesílené Ramanově spektroskopii, při vývoji a vytváření nových senzorů, optoelektronických zařízení, nových materiálů pro ukládání dat. Dále nalézají uplatnění v řadě diagnostických i terapeutických lékařských aplikací nebo jako velmi účinné sorbenty, perspektivní materiály pro fotokatalytické štěpení vody či fotovoltaiku. Tento text vás provede a zároveň vám přiblíží problematiku přípravy a použití nanočástic mědi, stříbra a zlata, v posledních letech stále častěji používaných nanomateriálu s unikátními vlastnostmi, využívaných v mnoha vědních oborech. Dále vás seznámí s přípravou a vlastnostmi magnetických nanočástic oxidů železa, jež díky svým specifickým vlastnostem nalézají uplatnění od environmentální sféry až po medicínu.

Tento učební text Vás bude provázet po celou dobu Vašeho studia, nabízet pomocnou ruku při nesnázích a přitom Vás stručně a výstižně pohltí do tajů aplikací a syntéz vybraných nanomateriálů moderní doby. Kombinací teoretické části, která Vás uvede do dané problematiky a části praktické, přinášíme vhodný studijní materiál, který využijete nejen při samotném Cvičení ze základů nanomateriálové chemie.

Přejeme mnoho studijních úspěchů, ať už ve výše zmíněném předmětu, tak i ve Vašem celém studiu.

Robert Pucek a Martina Kilianová

1. Příprava a aplikace nanočástic stříbra

Příprava redukcí anorganickými látkami

Zřejmě nejčastěji využívaným anorganickým redukčním činidlem je tetrahydridoboritan sodný - NaBH_4 . Klasickou a často používanou metodou přípravy částic stříbra, zejména při experimentech v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie (SERS),^{1,2} je postup navržený Creightonem, Blatchfordem a Albrechtem. Experimentální provedení spočívá v přidavku 1 ml vodného roztoku AgNO_3 ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) do intenzívně míchaného, ledem chlazeného vodného roztoku NaBH_4 ($2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) o objemu 3 ml.³ Od doby publikování této metody se objevila řada prací týkajících se modifikace postupu uvedené procedury. Jednotlivé modifikace tohoto způsobu přípravy se liší jednak koncentracemi výchozích látek, jednak jejich molárními poměry. Mezi další zkoumané faktory ovlivňující redukcí stříbrné soli pomocí NaBH_4 patří teplota,⁴ přítomnost surfaktantů, přítomnost solí nenasycených karboxylových kyselin, přítomnost NaHCO_3 , či použitý způsob míchání.⁵ Ve většině případů je koncentrace NaBH_4 používána v rozsahu od $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ do $2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, koncentrace AgNO_3 od $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ do $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a používaný molární poměr $\text{AgNO}_3 : \text{NaBH}_4$ se obvykle nachází v rozmezí od 2,5 do 6.⁶

Standardními postupy redukce roztoku stříbrné soli pomocí NaBH_4 lze připravit částice o velikosti několika jednotek nanometrů. Redukce pomocí NaBH_4 tedy umožňuje vytvářet poměrně monodisperzní malé částice, ale příprava větších částic touto metodou je obtížná. Metodou přípravy částic stříbra větších velikostí pomocí NaBH_4 je postup navržený Schneiderem. Základním principem této metody je vytvoření malých částic silným redukčním činidlem (NaBH_4) a jejich další použití jako zárodků pro následný růst za využití slabšího redukčního činidla (kyselina askorbová). Při provádění tohoto experimentu byl smíchán roztok AgNO_3 ($6\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) se stejným objemem roztoku NaBH_4 ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) obsahujícího NaOH ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Tento postup se také od běžně používaných postupů odlišuje tím, že poměr koncentrací $\text{AgNO}_3 : \text{NaBH}_4$ byl 6:1 místo obvyklých

1:6. Ve fázi následného růstu byly koloidní částice stříbra připraveny rychlým smícháním malých množství (1ml) tří různých roztoků. První roztok byl tvořen NaOH (10^{-4} mol·dm⁻³) s různou koncentrací primárních zárodečných částic. Druhý roztok sestával z askorbové kyseliny ($3 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³) a NaOH ($4 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³). Třetí roztok obsahoval AgNO₃ o koncentraci $3 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³. Po 10 sekundách od smíchání těchto roztoků bylo ke směsi dále přidáno 0,1 ml roztoku KCl ($0,1$ mol·dm⁻³). Uvedenou metodou lze připravovat koloidní částice stříbra s úzkou distribucí velikostí. Při zajištění malých objemů reakční směsi a dostatečně velké rychlosti míchání lze konečnou velikost částic stanovit poměrem množství stříbrné soli a počtem přítomných zárodečných center v roztoku. Změnou počtu nukleačních center (tedy změnou koncentrace primárních částic) byly získány částice v rozmezí velikostí 38 nm–173 nm.

Stříbrné částice lze také připravit použitím hydrazinu či vodíku jako redukčních činidel. Tato redukční činidla byla použita v přítomnosti polymerních stabilizátorů (kopolymerů vinylalkoholu a N-vinylpyrrolidonu). V případě použití hydrazinu jako redukčního činidla se průměrná velikost částic pohybovala v rozmezí 4–6 nm a postupně se zmenšovala s rostoucím množstvím přidávaných kopolymerů. Při použití vodíku bylo získáno červené koloidní stříbro s průměrnou velikostí částic 2 nm. Pomocí hydrazinu byly připraveny částice s větší průměrnou velikostí v rozsahu 40–70 nm. Faktorem ovlivňujícím velikost těchto částic, převážně kulovitěho tvaru, byla v daném případě změna koncentrace AgNO₃ v rozsahu od $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³ do $4,5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³ a dále také změna koncentrace hydrazinu v rozmezí $1,9 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³ až $5,6 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³.⁷ Naproti tomu v přítomnosti anilinu byly pomocí hydrazinu získány převážně hexagonální částice o střední velikosti 125 nm. Zastoupení těchto hexagonálních částic ve vzorcích bylo více jak 60 %.

K přípravě částic stříbra lze také využít redukčních účinků hydroxylaminu, s jehož pomocí byly, změnou koncentrací stříbrné soli, hydroxidu sodného, hydroxylaminu a změnou způsobu smíchání, připraveny částice o velikostech s průměrnou velikostí 23, 34 a 67 nm s maximem absorpce při 408, 418 a 430 nm. Za bazických podmínek lze k redukcí stříbrných iontů použít i peroxid vodíku, jehož nadbytkem

($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) byly redukcí roztoku dusičnanu stříbrného ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) získány částice stříbra o velikosti několika jednotek nanometrů.

Příprava redukcí organickými látkami

Zláter organické povahy je pro přípravu koloidních částic stříbra nejčastěji používán citrát sodný. Částice stříbra připravené touto redukcí látkou, dle postupu Lee a Meisela, jsou často využívány v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie.^{8,9} Vlastní příprava se realizuje přidáním 10 ml 1% roztoku citrátu trisodného do vodného roztoku AgNO_3 (90 mg v 500 ml). Reakční směs je následně udržována ve varu po dobu jedné hodiny. Spektroskopické studie ukázaly, že k redukcí stříbrných iontů dochází během 2 minut po přidání citrátu, kdy vzniklé prvotní částice jsou poměrně velké (60–80 nm) a polydisperzní. Následné zahřívání roztoku postupně vede k poměrně monodisperzním částicím s průměrnou velikostí 27 nm.¹⁰

Částice stříbra mohou být také získány prostřednictvím již dlouho známého Tollensova procesu, který je po mnoho desetiletí používán pro neelektrolytické nanášení tenkých vrstev stříbra na povrchy různých objektů. Po smíchání reakčních komponent dochází během několika minut ke vzniku stříbrného zrcátka na stěnách nádoby. Úpravou reakčních podmínek u tohoto postupu lze dosáhnout částic stříbra s poměrně úzkou distribucí velikostí. Navíc použití ultrazvuku a současné snížení koncentrací reakčních složek vede ke zvýšení stability vznikajících stříbrných částic. Pro přípravu částic stříbra byla použita komerčně dodávaná sada roztoků určená k nanášení stříbra, která sestávala z roztoku $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – ($\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$; $w(\text{AgNO}_3) = 24\text{--}30\%$, $w(\text{NH}_3) = 28\text{--}34\%$), aktivačního roztoku – ($\text{NaOH} + \text{NH}_3$; $w(\text{NaOH}) = 7\text{--}12\%$, $w(\text{NH}_3) = 6\text{--}10\%$) a roztoku redukcího – (formaldehyd + sorbitol; $w(\text{HCHO}) = 0,3\%$, $w(\text{sorbitol}) = 27\text{--}33\%$). Roztok $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (0,5 ml) a aktivační roztok (0,5 ml) byly smíchány a následně zředěny na 300 ml. Redukcí roztok (0,5 ml) byl také zředěn na 300 ml. Zředěná směs roztoku stříbrného komplexu a aktivačního roztoku (0,9 ml) byla smíchána s 0,9 ml zředěného redukcího roztoku a poté bylo přidáno 10 ml vody. Tato výsledná reakcí směs byla vpravena do nádoby, která

byla ponořena do ultrazvukové lázně. V závislosti na reakčních podmínkách (koncentrace reakčních složek, složení reakční atmosféry, poměry mezi jednotlivými složkami roztoků, teplota ultrazvukové lázně) docházelo k vytváření částic stříbra v časovém rozmezí od několika minut až do půl hodiny. Pomocí tohoto postupu byly získány částice stříbra o rozměrech v rozsahu 20–50 nm. Výhodou uvedeného postupu je, že k zahájení reakce nedochází ještě před kompletním smísením reakčních složek. Všechny složky reakčního systému mohou být proto důkladně promíchány před zahájením reakce. Tím je zajištěna homogenita reakčního prostředí a v důsledku toho i úzká distribuce velikostí částic stříbra.¹¹

Koloidní stříbro lze též připravit redukcí askorbovou kyselinou ve vodném roztoku v přítomnosti kopolymerů vinylalkoholu a N-vinyl pyrrolidonu. Průměrná velikost částic koloidního stříbra připravených redukcí vodného roztoku AgNO_3 o koncentraci $0,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ askorbovou kyselinou o koncentraci $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ při pokojové teplotě klesala se vzrůstajícím množstvím přidávaného kopolymeru a nacházela se v rozmezí 3–7 nm. Redukcí dusičnanu stříbrného kyselinou askorbovou byly získány také částice stříbra o průměrné velikosti 26 nm. V tomto případě měly roztoky dusičnanu stříbrného ($0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a kyseliny askorbové ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) relativně vysokou koncentraci. Tyto poměrně stabilní částice byly však získány pouze v přítomnosti stabilizačního činidla – Daxad 19 (kopolymer sodné soli naftalen sulfátu s formaldehydem).

Velkou skupinu organických redox systémů použitelných pro redukcí vodných roztoků stříbrných solí tvoří sloučeniny, používané ve fotografickém procesu jako vyvolávací látky. Jejich redukční schopnosti jsou ovlivněny jednak chemickou povahou samotné látky (její strukturou), jednak vlastními reakčními podmínkami, z nichž nejdůležitější roli hraje teplota a pH roztoku.¹² Nejběžnější z nich obsahují na aromatickém jádře ve vhodné poloze dvě hydroxylové či amino skupiny (nebo jejich kombinaci), např. hydrochinon, p-fenylendiamin, p-aminofenol či jejich deriváty.¹³

Koloidní částice stříbra mohou být připraveny i v nevodných prostředích, kdy jako redukční činidlo může sloužit přímo rozpouštědlo, např. 2-propanol, dimethylsulfoxid či N,N-dimethylformamid. Velikost částic stříbra získaných v těchto rozpouštědlech se v závislosti na teplotě či koncentraci přítomného stabilizačního činidla nacházela v rozsahu od několika jednotek do dvou desítek nanometrů.

Příprava za využití ultrazvuku

Kromě již zmiňovaného dispergačního použití ultrazvuku, lze jeho účinků využít i v kondenzačních metodách. Působením ultrazvuku dochází k rozkladu vody za vzniku vodíkových a hydroxylových radikálů. Tyto radikály pak za přítomnosti organických aditiv následnou reakcí poskytují organické radikály, které jsou vlastními redukčními činidly. Koloidní stříbro bylo takto připraveno ozařováním vodných roztoků AgClO_4 nebo AgNO_3 o koncentracích 10^{-3} – 10^{-2} mol·dm⁻³ ultrazvukem o frekvenci 200 kHz. Bylo zjištěno, že rychlost redukce stříbrných iontů bez přídavku aditiv je velmi malá a vznikající částice stříbra jsou nestabilní, vytvářející sraženinu během několika hodin. Přídavek 2-propanolu k roztoku stříbrné soli rychlost redukce zvyšuje, ale nevede ke zvýšení stability částic stříbra. Přídavek surfaktantů rychlost redukce také zvyšuje a navíc stabilizuje připravené koloidní částice stříbra na několik měsíců. Částice stříbra získané uvedeným postupem měly velikost 13 ± 3 nm.

Příprava za využití UV záření

Fotochemická metoda přípravy koloidních částic za pomoci UV záření poskytuje částice podobných vlastností jako výše uvedená radiolytická metoda. Její předností je jednodušší a levnější experimentální vybavení. Vlastní redukci iontů stříbra způsobují radikály vytvářené působením UV záření. Roztok při tomto způsobu přípravy koloidních částic stříbra, kromě stříbrné soli (AgClO_4 , Ag_2SO_4 , AgNO_3) a případných stabilizátorů, obsahuje tedy ještě organickou látku, jejíž interakce s UV zářením vede ke vzniku radikálů. Jako zdroj UV záření se většinou používá rtuťová výbojka ($\lambda = 253,7$ nm)¹⁴.

Příkladem může být příprava koloidních částic UV ozařováním vodných roztoků obsahujících AgClO_4 , aceton, 2-propanol a polymerní stabilizátory o různé koncentraci. Ze zkoumaných polymerních stabilizátorů (polyethylenimin, polyfosfát sodný, polyakrylát sodný a polyvinylpyrrolidon) se jako nejvhodnější ukázal polyethylenimin. Při jeho použití byly získány částice s nejužší distribucí velikostí a se střední velikostí 7 nm. Ozařování roztoku obsahujícího Ag^+ ionty, PEI (polyethylenimin) a 2-propanol bez acetonu nevedlo k redukci stříbra, z čehož je zřejmé, že reakce excitovaného acetonu s 2-propanolem je nezbytná k zahájení redukce. Kromě acetonu byla, jako fotocitlivá látka, použit acetofenon, benzofenon či askorbová kyselina. Jako stabilizátory vhodné pro tuto fotochemickou metodu přípravy koloidních částic stříbra se ukázaly dodecylsulfát sodný (SDS), polyvinylpyrrolidon (PVP), karboxymethylcelulosa (CMC), želatina. V reakčním systému obsahujícím AgClO_4 ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), benzofenon ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) byly získány kulovité částice o velikosti 6 – 20 nm (při použití želatiny a polyvinylpyrrolidonu jako stabilizátorů). Naproti tomu v případě karboxymethylcelulosity byly pozorovány aglomeráty nepravidelného tvaru s velikostí v rozsahu 20–100 nm.¹⁴

Příprava za využití laserového záření

Laserová ablace (rozměňování) stříbrného makroskopického materiálu (např. fólie) je novou a slibnou fyzikální metodou přípravy koloidních částic. Mezi výhody této metody lze zařadit jednoduchost postupu přípravy, všestrannost s ohledem na druh kovu či druh rozpouštědla a nepřítomnost zbytkových chemických činidel. Laserem rozmělněné kovové koloidní částice jsou chemicky čisté a tudíž je lze s výhodou využít např. v oblasti SERS^{15,16}, jelikož přítomnost zbytkových iontů na povrchu koloidních částic významně ovlivňuje adsorpční procesy, stabilitu koloidních částic a reprodukovatelnost SERS měření. Pro dosažení užší distribuce velikostí koloidních částic je po odstranění kovové folie potřebné dodatečné ozáření rozmělněného koloidu. Proces rozměňování laserem ovlivňuje řada faktorů, např. přítomnost chloridů v roztoku během rozměňování zvyšuje účinnost procesu a zabraňuje vytváření velkých částic¹⁵. Nevýhodou je, že

tyto ionty částečně snižují stabilitu a svou adsorpcí modifikují povrch koloidních částic.

Pro použití v oblasti SERS lze, kromě částic vytvářených desintegrací laserem, využít i zbylý materiál – stříbrnou folii. Faktor povrchového zesílení Ramanova signálu těchto částic je srovnatelný s faktorem zesílení, jež mají chemicky připravené koloidy. Velikost částic stříbra připravených laserovou ablací se pohybuje v rozmezí od několika jednotek nanometrů do 30 až 40 nm a závisí na vlnové délce a intenzitě použitého laseru, na délce ozařování, na přítomnosti chloridů¹⁵ či surfaktantů a na použitém rozpouštědle ve kterém ozařování probíhá. Při zkoumání vlivu vlnové délky laseru (1064 nm a 532 nm) a vlivu rozpouštědla (H₂O, methanol a isopropanol) bylo zjištěno, že použití laseru s vlnovou délkou 532 nm vede k částicím s větší průměrnou velikostí než v případě použití laseru s vlnovou délkou 1064 nm, a že rozměrnějších částic je dosaženo při použití vody jako rozpouštědla. Dalším faktorem ovlivňujícím velikost koloidních částic stříbra připravených laserovou ablací jsou surfaktanty. Za přítomnosti dodecylsulfátu sodného (SDS) a cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB) byly získány velmi malé částice stříbra. Použití laseru ($\lambda = 532 \text{ nm}$) o energii 120 mJ/puls vedlo za přítomnosti SDS a CTAB ke vzniku částic o průměru $4,2 \pm 1,9 \text{ nm}$, resp. $7,8 \pm 4,5 \text{ nm}$. Anionický surfaktant (SDS) a kationický surfaktant (CTAB) vykazují odlišnou schopnost stabilizace koloidních částic stříbra připravených laserovou ablací. V případě SDS zůstávají částice stabilní přinejmenším jeden měsíc, zatímco taktéž částic stabilizovaných CTAB dochází k jejich úplné sedimentaci během jednoho týdne. Změna energie laseru na 60 mJ/puls způsobila vznik částic o velikosti $6,8 \pm 2,7 \text{ nm}$ v případě SHS, respektive $9,4 \pm 5,9 \text{ nm}$ v případě CTAB¹⁷.

Příklady aplikací částic stříbra

Hlavní oblasti využití koloidních částic stříbra, stejně jako jiných kovů, souvisí s jejich optickými vlastnostmi¹⁸ a katalytickými schopnostmi, závislými výrazně na jejich velikosti. S optickými vlastnostmi koloidních částic kovů úzce souvisí jevy, jakými jsou povrchem zesílený Ramanův rozptyl, povrchem zesílená infračervená

absorpce, povrchem zesílená fluorescence¹⁹. Nezanedbatelné je také jejich uplatnění při značení a detekci biologicky důležitých molekul²⁰.

Využití částic stříbra jako senzorů

Jak již bylo uvedeno dříve, pro optické vlastnosti koloidních částic ušlechtilých kovů je příznačná přítomnost silného absorpčního pásu, který je znám jako povrchová plasmonová resonance. Poloha a tvar pásu povrchové plasmonové resonance závisí na velikosti a tvaru částic, na stupni jejich vzájemných interakcí, na dielektrických vlastnostech příslušného kovu a také na dielektrických vlastnostech okolí částice¹⁸. Pro reprodukovatelné a spolehlivé použití plasmonově resonantních částic v biosenzorech je důležité, aby soubor plasmonově resonantních částic sestával z částic stejného složení, stejné velikosti a tvaru tak, aby každá plasmonově resonantní částice měla totožný pás plasmonové resonance. Pro multifrekvenční analyzátory je zase nezbytné vytvářet soubory částic, které mají rozlišitelné, zřetelné pásy plasmonové resonance²⁰. Jako konkrétní příklad lze uvést trojboké částice stříbra (přibližně 100 nm široké a 50 nm vysoké), jejichž pás povrchové plasmonové resonance λ_{\max} je značně citlivý jednak vůči velikosti či tvaru částic, ale také k jejich nejbližšímu chemickému okolí. Tato citlivost λ_{\max} vůči okolí částic umožnila vyvinout nový typ biosenzorů. Základní charakteristiky a operační principy těchto biosenzorů byly demonstrovány na dobře prostudovaném systému biotin-streptavidin. Vystavení biotinem modifikovaných stříbrných trojbokých částic vůči roztoku streptavidinu o koncentraci $100 \text{ nmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ způsobilo červený posun λ_{\max} o 27 nm. Závislost λ_{\max} na koncentraci streptavidinu byla měřena v rozsahu koncentrací $10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ až $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Prozatím bylo dosaženo detekčního limitu $10^{-12} - 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.²¹

Antimikrobiální účinky koloidního stříbra

Antimikrobiální účinky stříbra jsou známy po dlouhou dobu. Už v antickém Řecku a Římě se používaly nádoby ze stříbra k zachování nezávadnosti vody či jiných

tekutin. Ve středověku se jako doplněk potravy používalo mleté stříbro. V této formě však není stříbro biologicky dobře využitelné a po určité době jeho vnitřního užívání se objevovaly příznaky otravy stříbrem (argyrie), které se projevují šedým zabarvením pokožky a očního bělma a poškozením jater. Proto se postupně od užívání stříbra touto formou začalo upouštět. V průběhu devatenáctého století a zejména začátkem století dvacátého se do popředí zájmů v oblastech mikrobiologie a lékařství dostávají koloidní částice stříbra. Studium antibakteriálních vlastností však přešlo s objevem antibiotik do pozadí a antibiotika následně převzala hlavní roli v „boji“ proti bakteriím. V poslední době však rezistence bakterií vůči antibiotikům vzrůstá²². Stříbro je účinné antimikrobiální, které se uplatňuje zejména při léčbě popálenin. Sulfonamidy stříbrné a zejména sulfadiaziny stříbrné se standardně používají při ošetřování popálenin již dvě desetiletí, buď samotné, nebo v kombinaci s jinými antibiotiky či sloučeninami zinku. Podstata účinku sulfadiazinu stříbrného pravděpodobně spočívá v pomalém uvolňování stříbra do popáleného místa. Jako častý důvod pro klinické použití sulfadiazinu stříbrného je uváděna odolnost mikroorganismů vůči sulfonamidům. Ukázalo se také, že sulfadiazinová část není nezbytná pro účinek in vitro a že použití sulfadiazinu stříbrného vede v každém případě k usmrcení mikroorganismů, jež jsou resistantní nejen vůči sulfonamidům, ale i vůči jiným klinicky používaným antibiotikům²³.

Jak již bylo zmíněno, mnohé patogenní bakteriální kmeny se dovedou enzymaticky rychle vyvíjet a měnit, čímž se stávají proti antibiotikům značně nebo i naprosto odolnými. Naproti tomu studie s koloidním stříbrem ukázaly, že většina bakterií a virů nedokáže proti němu vyvinout sebeobranný mechanismus. Ze seznamu lze jmenovat za bakterie např. enterokoky, streptokoky, stafylokoky, pneumokoky, meningokoky, za viry HIV, herpetoviry, cytomegaloviry, hepatoviry, chřipkové viry a další. Mechanismus antimikrobiálního působení není zatím přesně znám. Předpokládá se, že mezi Ag^+ ionty a SH skupinami dýchacího enzymu bakterie dochází k interakci. Tento dýchací enzym je přítomen v membránách bakterie. Uvedená interakce vede ke změně jejich propustnosti, což, jak je známo, způsobuje změny v buňce, včetně oddělení plasmatické membrány od buněčné stěny. Optimální velikost koloidních částic pro nejefektivnější ničení bakterií se pohybuje

v rozmezí 1–10 nm. Jako optimální koncentrace koloidních částic (která usmrtí 500 kolonií bakterií za 85 minut) je uváděna hodnota 3–12 ppm²².

Využití částic stříbra v elektronice a informačních technologiích

Jak již bylo řečeno, tvar a poloha pásu plasmonové resonance jsou dány dielektrickými vlastnostmi kovu a okolního prostředí, a také tvarem částic. Jev hromadné rezonanční oscilace vodivostních elektronů v koloidních částicích kovů vytváří nový způsob optického ukládání dat díky možnosti spektrálního kódování prostřednictvím částic s rozličnými rezonančními vlnovými délkami. Optické paměťové systémy využívající více vlnových délek světla jsou objektem rostoucího zájmu, díky jejich potenciálu umožňujícímu zvýšení paměťové kapacity. Z intenzity rozptýleného světla částic kovu lze určit, zda je daná částice rezonanční při dané vlnové délce. Jelikož je rezonanční vlnová délka částice pro daný polarizační stav určena poměrem velikostí stran částice, lze tedy pomocí použití jistého tvaru a orientace částice dosáhnout vhodně spektrálně kódovaného paměťového média. K tomuto účelu byly zkoumány částice stříbra o velikostech v rozmezí 30–150 nm. Tyto rozměry umožňují, že částice rozličného tvaru a orientace lze vhodně usprádat na ploše o velikosti srovnatelné s velikostí prohlubně na konvenčním kompaktním disku (~ 500 nm). Spektrální složení světla rozptýleného touto plochou je určeno rozličnými rezonančními vlnovými délkami jednotlivých částic rozdílného tvaru a orientace. Informace obsažené v rozptýleném světle lze dekódovat pomocí vhodné spektrální analýzy rozptýleného světla. Faktorem omezujícím zvýšení hustoty informace jsou spektrální šířky jednotlivých rezonančních linií částic. U částic stříbra lze ve viditelné oblasti spektra snadno rozlišit pět dobře oddělených rezonančních pásů, s pološířkou 60 až 80 nm. Díky tomu lze hustotu informace zvýšit přinejmenším pěti násobně.

Pomocí inkoustů sestávajících z koloidních částic stříbra bylo prostřednictvím mikroelektromechanického systému také dosaženo tištění elektrických obvodů. Při přípravě definovaných struktur z koloidních částic kovů nejsou zapotřebí tak

extrémní výrobní podmínky, které vyžaduje litografie či ukládání tekutého kovu. Pomocí vícenásobné tiskové hlavy, spojené s počítačem řízeným zařízením umožňujícím třírozměrný pohyb, bylo dosaženo ukládání částic stříbra za vytváření dvou a třírozměrných struktur.

Pro použití částic stříbra, jakožto pigmentů (náplní) do klasických inkoustových tiskáren, byly zkoumány částice připravené redukcí citrátem. Jako účinný stabilizátor stříbrných částic se ukázala karboxymethyl celuloza, kdy při koncentračním rozmezí daného stabilizátoru od 0,025 do 0,2 hmotnostních % nepřesáhla průměrná velikost částic hodnotu 50 nm. Koncentrované disperze nanočástic stříbra (1,1 hmot. % stříbra), které byly stabilní přinejmenším 7 měsíců, byly připraveny vakuovou lyofilizací čerstvě připravených koloidů s následnou redispergací. Tyto nanočástice v přítomnosti vhodného smáčedla mohou být použity jako pigmenty do inkoustových tiskáren s možností tisku na rozličné podklady (papír, sklo a fólie). Použité stabilizační činidlo (karboxymethyl celuloza) působí také jako pojivo, zaručující dobrou přilnavost inkoustu k podkladu.²⁴

Úkol č. 1

Příprava nanočástic stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů maltosou

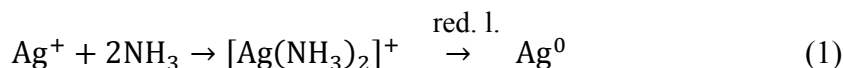
Úkol:

Připravte nanočástice stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů maltosou, případně glukosou. Charakterizujte připravené nanočástice metodami dynamického rozptylu světla a UV/Vis absorpční spektroskopie. Ověřte vliv typu redukční látky a vliv koncentrace komplexotvorného činidla (amoniaku) na vlastnosti připravených nanočástic, zejména na jejich velikost a stabilitu.

Chemikálie:

Dusičnan stříbrný, maltosa, glukosa, hydroxid sodný, amoniak (25% vodný roztok), kyselina dusičná.

Chemická rovnice:



Experimentální vybavení:

Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA, USA), pracující na principu dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) pro měření velikosti připravených nanočástic stříbra, absorpční spektrofotometr Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) na záznam UV/Vis absorpčních spekter (viz kapitola Charakterizační techniky), pH metr, ultrazvuková lázeň, elektromagnetická míchačka, analytické váhy, odměrné baňky 25 ml a 50 ml, kádinky 50 a 100 ml, plastové či skleněné kyvety.

Pracovní postup:

Nejdříve si do 25 ml odměrných baněk (případně 50 ml) připravte zásobní roztoky dusičnanu stříbrného, amoniaku, hydroxidu sodného a maltosy (případně glukosy). Koncentrace zásobních roztoků jsou následující: AgNO_3 ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), NH_3 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), maltosa (příp. glukosa) ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), NaOH ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Pro přípravu 25 ml disperze nanočástic stříbra se využije následující postup. Do kádinky o objemu 50 ml umístěné na elektromagnetické míchače se za stálého míchaní přidávají roztoky v tomto pořadí: 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$, 1,25 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$, 12,75 ml destilované vody, 1 ml $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Do této reakční směsi se nakonec vpraví 5 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku maltosy. Roztok se pak míchá pomocí elektromagnetické míchačky, dokud nedojde ke změně barvy na medově žlutou. Redukce bývá dokončena přibližně za 3 až 5 minut. Výše uvedená použitá množství roztoků platí pro finální koncentraci amoniaku $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro dosažení finálních koncentrací $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ je nutné upravit množství přidávaného roztoku amoniaku a deionizované vody. Objem reakční směsi před přidávkem roztoku maltosy musí činit 20 ml. Reakční časy v případě vyšších koncentrací amoniaku se mohou prodloužit. Po dokončení reakce je nutné proměřit hodnotu pH připravené disperze, která by se měla nacházet kolem hodnoty 11,5. V případě nižších či vyšších hodnot (o více jak 0,2 jednotky pH) je nutné pozměnit přídavek roztoku hydroxidu sodného a reakci zopakovat. U připravené disperze změřte velikost nanočástic pomocí metody DLS a zaznamenejte UV/Vis absorpční spektrum. Pro záznam absorpčního spektra je však třeba disperzi 10krát naředit. Naměřené absorpční spektrum vyexportujte do formátu csv.

Vyhodnocení:

Vytvořte graf závislosti velikosti částic stříbra na koncentraci amoniaku. Určete polohu absorpčního maxima na získaném absorpčním spektru disperze nanočástic. Porovnejte vliv různé koncentrace komplexotvorného činidla a pH na velikost nanočástic, polydisperzitu a průběh UV/Vis absorpčního spektra.

Koncentrace NH ₃ [mol·dm ⁻³]	pH	Velikost částic [nm]	PDI
0,005
...
...
...

Úkol č. 2

Příprava koloidních částic stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů askorbovou kyselinou

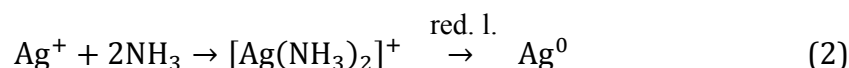
Úkol:

Připravte koloidní částice stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů askorbovou kyselinou, případně hydrochinonem. Charakterizujte připravené koloidní částice stříbra metodami dynamického rozptylu světla a UV/Vis absorpční spektroskopie. Ověřte vliv typu redukční látky, případně vliv koncentrace komplexotvorného činidla (amoniaku) nebo vliv hodnoty pH na vlastnosti připravených koloidních částic stříbra, zejména na jejich velikost a stabilitu.

Chemikálie:

Dusičnan stříbrný, askorbová kyselina, hydrochinon, hydroxid sodný, amoniak (25% vodný roztok), kyselina dusičná.

Chemická rovnice:



Experimentální vybavení:

Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA, USA), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) na měření velikosti připravených částic stříbra, absorpční spektrofotometr

Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) na záznam UV/Vis absorpčních spekter (viz kapitola Charakterizační techniky), pH metr, ultrazvuková lázeň, elektromagnetická míchačka, analytické váhy, odměrné baňky 25 ml a 50 ml, kádinky 50 a 100 ml, plastové či skleněné kyvety.

Pracovní postup:

Nejdříve si do 25 ml odměrných baněk (případně 50 ml) připravte zásobní roztoky dusičnanu stříbrného, amoniaku, hydroxidu sodného a askorbové kyseliny (případně hydrochinonu). Koncentrace zásobních roztoků jsou následující: AgNO_3 ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), NH_3 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), askorbová kyselina (případně hydrochinon) ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), NaOH ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Pro přípravu 25 ml disperze koloidních částic stříbra se využije následující postup. Do kádinky o objemu 50 ml umístěné na elektromagnetické míchačce se za stálého míchaní přidávají roztoky v tomto pořadí: 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 , 1,25 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_3 (výsledná koncentrace v reakčním systému je $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 11,75 ml destilované vody, 2 ml $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH . Do této reakční směsi se nakonec vpraví 5 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku askorbové kyseliny (případně hydrochinonu). Roztok se pak míchá pomocí elektromagnetické míchačky, dokud nedojde ke změně barvy na žlutošedou či šedou (v případě použití hydrochinonu). Redukce bývá dokončena přibližně za 3 až 5 minut. Výše uvedená použitá množství roztoků platí pro finální koncentraci amoniaku $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro dosažení finálních koncentrací $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ je nutné upravit množství přidávaného roztoku amoniaku a deionizované vody. Objem reakční směsi před přidáním roztoku redukčního činidla (askorbové kyseliny či hydrochinonu) musí činit 20 ml. Reakční časy v případě vyšších koncentrací amoniaku se mohou prodloužit. Po dokončení reakce je nutné proměřit hodnotu pH připravené disperze. Pomocí změn v přidávacích roztoku hydroxidu sodného do reakční směsi (přibližně 1 až 2,5 ml) je možné variovat výslednou hodnotu pH v reakčním systému. Tyto změny hodnoty pH, a tedy i změny hodnoty redox potenciálu redukční látky, představují další faktor ovlivňující velikost připravených částic stříbra. U připravené disperze změřte velikost částic stříbra pomocí metody dynamického rozptylu světla a zaznamenejte UV/Vis absorpční spektrum. Pro

záznam absorpčního spektra je však třeba disperzi 10krát naředit (zejména v případě nižších používaných koncentrací amoniaku). Naměřené absorpční spektrum vyexportujte do formátu csv.

Vyhodnocení:

Vytvořte graf závislosti velikosti částic stříbra na koncentraci amoniaku, případně graf závislosti velikosti částic na hodnotě pH reakčního systému. Určete polohu absorpčního maxima na získaném absorpčním spektru disperze nanočástic. Porovnejte vliv různé koncentrace komplexotvorného činidla a pH na velikost nanočástic, polydisperzitu a průběh UV/Vis absorpčních spekter.

Koncentrace NH ₃ [mol·dm ⁻³]	pH	Velikost částic [nm]	PDI
0,005
...
...
...

Příprava a aplikace nanočástic zlata

Nanočástice zlata mohou být připraveny použitím různých metod, například redukcí citrátem sodným nebo prostřednictvím dvoustupňové či jednostupňové syntézy v organickém rozpouštědle²⁵. Standardní metodou přípravy nanočástic zlata je „citrátová metoda“. Ačkoliv je většina probíhajících reakcí a tvořících se meziproductů dobře známa, některé z kroků v tomto procesu nejsou stále zcela objasněny. Počátečním krokem vícestupňové syntézy, ve které probíhají reakce následné i souběžné, je oxidace citrátu na dikarboxyacetone. Tento krok je podmíněn reakcí tří molekul chloridu zlatného, což je usnadněno dikarboxyacetone, který zde působí jako komplexotvorné činidlo. Jestliže v systému probíhají pouze reakce vedoucí ke tvorbě atomů zlata, celková stechiometrie vyžaduje tři molekuly citrátu k redukcí dvou molekul chloridu zlatitého. Při vyšších teplotách se však dikarboxyacetone vedlejšími reakcemi mění na acetone, a v tomto případě je pak stechiometrický poměr citrátu ke zlatu, potřebný ke vzniku nanočástic zlata, větší než 3 : 2. Reducí AuCl_4^- citrátem lze připravit nanočástice zlata různých tvarů a velikostí v závislosti na podmínkách během přípravy. Hodnota pH reakční směsi může mít výrazný vliv na velikost, polydisperzitu a morfologii výsledných nanočástic zlata. Thanh a kol. připravil částice o velikosti 20 nm také redukcí iontů Au^{3+} citrátem trisodným, ovšem za přítomnosti merkaptokarboxylových kyselin jakožto stabilizátorů.

Nanočástice zlata v práškové podobě byly získány redukcí kyseliny tetrachlorozlatité v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP, $M_r = 10000$). Jako rozpouštědlo a zároveň redukční činidlo byl ve výše uvedeném postupu použit ethylenglykol. Jako stabilizační, a zároveň redukční činidlo, je rovněž možné využít aminy, a to ať již jednoduché primární aminy nebo aminokyseliny případně složitější aminy. Použití aminů může být v jistých případech výhodné vzhledem k jejich běžnému výskytu v biologických a environmentálních systémech²⁵.

Pokud tetrachlorozlatitou kyselinu smícháme s hydroxylaminem v přítomnosti etylenglykolu v zásaditém nebo neutrálním prostředí, barva této směsi se bude postupně měnit od červené po oranžovou. Naopak barva disperze připravené v kyselém prostředí se mění od modročerné po rubínovou. Nanočástice získané při vyšších hodnotách pH vykazují nejužší velikostní rozložení (15,1 nm–4,9nm)²⁶.

Nanočástice zlata nacházejí uplatnění v oblastech sahajících od snímacích zařízení či metod chemické separace až k aplikacím v lékařství – stanovení diagnózy a léčení určitých typů karcinomů²⁵. Schopnost detekovat a sledovat stav biologických systémů a živých organismů s rozvojem nanotechnologií v posledním desetiletí významně vzrostla. Již v 70. letech 20. století se částice zlata používaly k imunologickému značení a k zobrazování buněk a biomolekul. V prvním případě se jedná o unikátní, citlivý a vysoce specifický systém imunologického stanovení protilátek. Značení je založeno na propojení nanočástic zlata s proteinovými antigeny na jejich povrchu s danými odpovídajícími protilátkami. Agregace nanočástic zlata má za následek změnu absorpance při 620 nm, z níž se stanovuje množství protilátek. Druhou aplikací nanočástic jsou luminiscenční nanosenzory, jejichž potenciál tkví v lokálně specifických sondách využitelných ve vzorcích velmi malých rozměrů. Předmětem studia je rovněž řízená syntéza fluorescenčních nanosenzorů pro měření pH. Při použití nanočástic zlata ve snímacích sondách jsou na povrch těchto nanočástic skrze elektrostatické interakce nanoseny vrstvu po vrstvě vhodné polymery, které obsahují aktivní snímací prvek. Tato metoda umožňuje preciznější řízení velikosti, distribuce velikostí částic a hustoty fluoroforů na jednotlivé částici.

Ramanova spektroskopie je často využívanou technikou kvalitativní či kvantitativní chemické analýzy molekul. Pro nerezonanční excitaci jsou však potřebné vysoké koncentrace (mmol/l) stanovovaných látek ve vzorku kvůli malému příčnému průřezu tohoto rozptylu. V přítomnosti vhodně zdrsňených povrchů některých kovů či v přítomnosti nanočástic některých kovů dochází k výraznému zesílení intenzity Ramanova rozptylu, což je podstatou nové analytické techniky – povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie. Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) je výkonnou analytickou technikou rozšiřující možnosti vibrační spektroskopie a může pomoci při řešení řady problematických

otázek v chemii či biochemii. Od objevení SERS efektu v 70. letech 20. století byl již tento fenomén využit v mnoha analytických aplikacích. Je nápomocen při získání informací o molekulové struktuře a při dosahování velmi nízkých detekčních limitů, umožňujících například detekci jediné molekuly adsorbované na jedné nanočástici. V současné době je také například využíván k detekci patogenů, jakými jsou bakterie a viry. Příkladem využití zlata pro SERS jsou např. litograficky vytvořené mřížky nanočástic zlata na povrchu křemíku. Kvalitativní a kvantitativní studium krystalové violeti s použitím tohoto substrátu poskytlo vysokou reprodukovatelnost a zesílení Ramanova signálu.

Úkol č. 3

Příprava nanočástic zlata redukcí zlatité soli

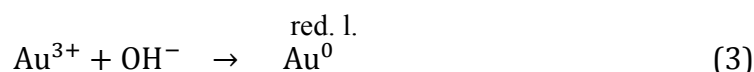
Úkol:

Připravte nanočástice zlata redukcí kyseliny tetrachlorozlatité tetrahydridoboritanem sodným (případně maltosou, glukosou či askorbovou kyselinou). Charakterizujte připravené nanočástice metodami dynamického rozptylu světla a UV/Vis absorpční spektroskopie. Ověřte vliv výběru redukční látky na vlastnosti připravených nanočástic, zejména na jejich velikost.

Chemikálie:

Kyselina tetrachlorozlatitá trihydrát, hydroxid sodný, tetrahydridoboritan sodný, maltosa, glukosa, kyselina askorbová.

Chemická rovnice:



Experimentální vybavení:

Zetasizer NanoZS (Malvern, UK), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) na měření velikosti připravených nanočástic zlata (viz obr. 6). Absorpční spektrofotometr Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) na záznam UV/Vis absorpčních spekter (viz kapitola Charakterizační techniky), míchadlo, pH metr, ultrazvuková lázeň, elektromagnetická míchačka, analytické váhy, odměrné baňky 25 ml a 50 ml, kádinky 50 a 100 ml, plastové či skleněné květy.

Pracovní postup:

Nejdříve si do 25 ml odměrných baněk připravte zásobní roztoky kyseliny tetrachlorozlatité, hydroxidu sodného a tetrahydridoboritanu sodného (případně kyseliny askorbové). Koncentrace zásobních roztoků jsou následující: $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), tetrahydridoboritan sodný ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), glukosa ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), NaOH ($0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Pro přípravu 25 ml disperze nanočástic zlata se využije následující postup. Do kádinky o objemu 50 ml umístěné na elektromagnetické míchače se za stálého míchaní přidávají roztoky v tomto pořadí: 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 14,4 ml (případně 14,2 ml) destilované vody, 0,6 ml (případně 0,8 ml) $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH. Do této reakční směsi se nakonec vpraví 5 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku tetrahydridoboritanu sodného (případně maltosy, glukosy či askorbové kyseliny). Roztok se pak míchá pomocí elektrické míchačky, dokud nedojde ke změně barvy na vínově červenou. Objem reakční směsi před přidáním roztoku tetrahydridoboritanu sodného (případně maltosy, glukosy či kyseliny askorbové) musí činit 20 ml. Po dokončení reakce je nutné proměřit hodnotu pH připravené disperze. U připravené disperze změřte velikost částic zlata pomocí metody dynamického rozptylu světla a zaznamenejte UV/Vis absorpční spektrum.

Typ redukční látky	pH	Velikost částic [nm]	PDI
NaBH ₄
...

Příprava nanočástic mědi a jejich aplikace

Nanočástice mědi lze díky jejich unikátním vlastnostem využít v mnoha oblastech. Díky svým optickým a elektrickým vlastnostem a nízké ceně mědi se využívají v optických, či elektronických zařízeních a elektrických obvodech. Nanočástice mědi jsou také studovány vzhledem k jejich velkému potenciálnímu využití jakožto katalyzátorů či maziv.

Nanočástice mědi jako mazadla

Tření je jev, ke kterému dochází na styčných plochách při pohybu tělesa po podložce a jedná se o proces, kdy dochází ke ztrátám energie. Pro zlepšení fyzikálních, chemických, či mechanických vlastností základních maziv se obvykle přidávají různá aditiva. V posledních letech, se z tohoto hlediska začínají studovat také nanočástice mědi. Během tření se na pevném povrchu mohou vytvářet záhyby, drážky a nerovnosti. Olej obsahující nanočástice mědi způsobí, že se nanočástice zakotví v nerovnostech a „jizvy“ v povrchu zcela zacelí. Dále teploty a tlaky, které během procesu na materiál působí, zapříčiní vznik fyzického filmu nad nanočásticemi. Výsledná třecí plocha je pak hladká a rovná, což vede k poklesu třecí síly a tím i k redukci ztrát energie.

Magnetické vlastnosti nanočástic mědi

Kolektiv vědců J. S. Garitaonandia se zabýval studiem magnetických vlastností ultramalých nanočástic ušlechtilých kovů – mědi, zlata²⁷ a stříbra. Předmětem jejich zájmu jsou nanočástice mědi o průměrné velikosti pod 4 nm. Nanočástice mědi vykazovaly při pokojové teplotě trvalý magnetismus s vysokými magnetickými momenty. Rozdíl magnetických momentů nanočástic zlata a stříbra od nanočástic mědi je přičítán možné oxidaci daných nanočástic mědi. Výsledný magnetický moment je pak ovlivňován diamagnetickým Cu_2O a antiferomagnetickým CuO . Magnetismus částic se nemění ani při teplotách nad 300 K,

což poukazuje na vysokou místní anisotropii thiolem modifikovaných nanočástic mědi. Vysoký anisotropní orbitální moment je způsoben orbitálním pohybem elektronů kolem povrchu a přenosem náboje mezi částicí a atomy síry z thiolové skupiny, který je zodpovědný za vznik kovalentní vazby²⁸.

Antibakteriální účinky nanočástic mědi

Antibakteriální vlastnost je schopnost nanočástic působit proti dalšímu množení bakterií. Oproti běžným antibiotikům, která se dnes používají proti bakteriálním onemocněním, mají nanočástic stříbra mědi značnou výhodu, spočívající v neschopnosti bakterií vytvořit si resistenci vůči zmíněným nanočásticím. Rezistence, tedy postupná odolnost bakterií proti určité dávce antibiotik, je samozřejmě nežádoucí. Dávka léku pak musí být zvyšována, popřípadě musí být lék podáván častěji, což může mít za následek další zdravotní komplikace. Rezistence na antibiotika se u bakterií vyvinula díky jejich přílišnému používání i na onemocnění, kdy jejich použití nebylo nutné. Antibakteriální vlastnosti kovových nanočástic jsou přičítány především jejich velikosti a tedy velkému specifickému povrchu. Dále mohou být tyto vlastnosti podporovány přilnavostí nanočástic mědi k bakteriím díky jejich opačným elektrickým nábojům, což vede ke snížení reakcí na bakteriální buněčné stěně. Antibakteriální vlastnosti nanočástic lze využít na řadu aplikací. Lze jimi potáhnout nástroje, které se používají v lékařství, zařízení pro zpracování potravin, či pro čištění odpadních vod²⁹. Do popředí zájmu se dostávají také nanočástice, které jsou usazené v anorganické matici. Tyto kompozity mohou být pak použity jako baktericidní činidla v nátěrech a omítkách nemocničních zařízení, či na veřejných místech, v dopravních prostředcích apod.

Ze studií Raffi a kol., zabývajících se antibakteriálním chování nanočástic mědi proti *Escherichia coli*, je patrná závislost koncentrace nanočástic mědi na množení bakterií *E. coli*. Bakteriální kolonie byly výrazně redukovány s rostoucí koncentrací nanočástic mědi v růstovém médiu. V případě, kdy vzorky obsahovaly 60 μg Cu^0/ml nebyl pozorován prakticky žádný růst bakteriálních kolonií. SEM snímky

poškozených bakteriálních buněk po inkubaci s nanočásticemi mědi ukazují vznik dutin a kanálků v bakteriální membráně. Nanočástice mědi penetrují přes bakteriální membránu, ničí buněčnou stěnu a cytoplazmu, což vede k zániku buňky.

Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)

Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) je, jak již bylo v předchozím textu zmíněno, založena na Ramanově rozptylu. Ramanův tzv. neelastický rozptyl světla je jev, kdy energie rozptýleného záření je odlišná od energie záření vstupujícího do soustavy. Rozdíl energií je způsoben růstem, případně poklesem energií ve vibračních a rotačních stavech molekuly. Vibrace je aktivní v Ramanově spektru pokud se mění polarizabilita molekuly³⁰, což je schopnost působícího elektrického pole vyvolat dipólový moment. Ramanova spektra poskytují jak kvalitativní informaci o vzorku – jednotlivé skupiny se v molekule projevují určitými vibracemi, a také kvantitativní informaci – intenzita charakteristické čáry ve spektru je přímo úměrná množství látky³¹. Nanočástice mědi nejsou na rozdíl od nanočástic stříbra z hlediska povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie příliš prozkoumané. Je to především proto, že nanočástice mědi jsou velmi náchylné k oxidaci, čímž se ztěžuje jejich aplikovatelnost. Práce Y. Wanga a T. Asefa představují snadnou jednostupňovou syntézu nanočástic mědi, které jsou odolné proti oxidaci a 10^4 krát zvyšují intenzitu SERS pro 4-merkaptopyridin (4-Mpy)³².

Příprava nanočástic mědi

Na velikost, tvar, strukturu a stabilitu syntetizovaných nanočástic mají vliv laboratorní podmínky – teplota, pH, tlak, a také použité chemikálie – redukční činidla, stabilizátory atd. Nanočástice mědi mohou být připravovány chemickou redukcí³³, sonochemickou redukcí, redukcí za využití UV záření³⁴, γ záření, mikrovlňného záření, laserovou ablací, termickým rozkladem. Jelikož se příprava

nanočástic mědi potýká s problémem jejich náchylnosti k oxidaci, používají se často antioxidanty.

Chemická redukce

Chemická redukce měďnatých iontů je jednou z nejpoužívanějších metod přípravy nanočástic mědi. Výhodou je především schopnost řízení samotného procesu, především volbou redukčního činidla, čímž lze získat nanočástice požadované morfologie a velikosti. Pro redukci měďnatých iontů lze použít anorganická (hydrazin³⁵, tetrahydridoboritan sodný³⁶, tetrahydridoboritan draselný) i organická činidla (citrát sodný, kyselina askorbová³³, formaldehyd).

Často používané je silné redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4). Redukce Cu^{2+} iontů NaBH_4 může být provedena jak ve vodném, tak organickém prostředí. Příkladem přípravy v organickém rozpouštědle může být následující postup, kdy ionty mědi byly převedeny do n-heptanu, k čemuž sloužil bis(ethylhexyl)hydrogen fosfát (HDEHP), který neplnil funkci jen fázového převaděče, ale také stabilizátoru. Díky tomu je možné pracovat za přítomnosti vzdušného kyslíku, a přesto získat stabilní nanočástice mědi. 0,1 M vodný roztok CuCl_2 byl smíchán s 0,2 M HDEHP v n-heptanu a protřepáván pro přechod mědi do organické fáze. Následně byla provedena redukce 0,6 M roztokem NaBH_4 , který obsahoval malé množství n-heptanu a absolutního alkoholu. Ihned po přidání redukčního činidla došlo ke změně zbarvení roztoku z modré na černou, což indikovalo vznik nanočástic mědi. Takto připravené nanočástice měly sférickou morfologii o průměrné velikosti 60 nm. Dalším vhodným anorganickým redukčním činidlem je například hydrazin. Jednou z jeho výhod je uvolňování dusíku během redukce, čímž není nutnost roztok dále zbavovat kyslíku. Redukcí chloridu měďnatého hydrazinem ve vodném roztoku CTAB (cetyltrimethylamonium bromid) lze získat čisté nanočástice mědi s kubickou (FCC) strukturou. Nanočástice chráněné vrstvou CTAB na svém povrchu tak nepodléhají agregaci. pH reakčního prostředí bylo upraveno roztokem amoniaku na výslednou hodnotu 10. S rostoucí koncentrací redukčního činidla roste rozměr částic, jenž se pohyboval

od 5–15 nm. Tato metoda umožňuje připravovat čisté nanočástice mědi o vysoké koncentraci – až 0,2 M roztoky.

Z organických redukčních činidel se používá například kyselina askorbová. Kyselina askorbová hraje roli jak redukčního, tak i antioxidačního činidla. Nanočástice mědi jsou tak chráněny před oxidací, aniž by do reakčního systému musela být vložena další látka³³. Hydrofobní monovrstvy mědi a nanočástice mědi mohou být připraveny redukcí Cu^{2+} iontů kyselinou askorbovou za použití systému voda – kyselina olejová. Vodný roztok 2 M CuSO_4 byl smíchan s 1 M kyselinou olejovou a redukován kyselinou askorbovou. Na fázovém rozhraní byl vytvořen film sestávající z nanočástic mědi o průměrné velikosti 30 nm.

Laserová ablace

Laserová ablace je metoda využívající k získání částic laserový paprsek. Paprsek je fokusován na povrch materiálu, kde jeho vysoká energie způsobuje přehřátí. Zvýšením teploty a tlaku se částice z materiálu uvolní³⁷. I přes složitý mechanismus interakce hmoty-laseru je laserová ablace v kapalném prostředí jednoduchou a nenáročnou cestou pro získání částic. Samozřejmě výsledné chování a vlastnosti připravených nanočástic závisí také na použitém kapalném prostředí, ve kterém k ablaci dochází. Vliv kapalného média při přípravě nanočástic mědi laserovou ablací dokazují například práce R. M. Tilakiho a kol. Připravovali nanočástice mědi ve vodném prostředí a v acetonu. Připravené nanočástice mědi ve vodě měly velikost 30 nm a po 2 týdnech oxidovaly. Naopak nanočástice v acetonu dosahovaly velikosti 3 nm a byly stabilní po dobu 10 měsíců.

Redukce UV zářením

Působením UV záření jsou vytvořeny radikály, které se dále podílejí na samotné redukci iontů mědi. Výhodou metody je jednodušší experimentální vybavení, kdy jako zdroj UV záření postačí rtuťová výbojka. Kvantové výtěžky reakcí mohou být zvyšovány jak přítomností stabilizátoru (například želatina), tak přítomností

fotosenzitivního činidla (např. benzofenon). Redukcí CuSO_4 ultrafialovým zářením za přítomnosti želatiny a benzofenonu lze získat nanočástice mědi o průměrné velikosti 10–15 nm³⁴.

Sonochemická redukce

Taktéž ultrazvuk lze velmi dobře využít pro redukci měďnatých iontů. Jeho působením na vodné prostředí vznikají vodíkové a hydroxylové radikály. Vodíkové radikály pak redukují měďnaté ionty za vzniku nanočástic mědi. Příkladem je sonochemická redukce hydrazin karboxylátu měďnatého ve vodném prostředí. Redukce probíhá v argonové atmosféře po dobu 2–3 hodin. Redukcí jsou získány jak nanočástice mědi tak oxidu měďného. Produkce oxidu měďného je připisována částečnou oxidací nanočástic mědi díky H_2O_2 , který vzniká sekundárně během sonochemického procesu rozkladu vodného prostředí. Takto připravená disperze obsahovala pórovité agregáty o velikosti 50–70 nm, které byly tvořeny nepravidelným uspořádáním velmi malých částic³⁸.

Stabilizace nanočástic mědi

Stabilita nanočástic je velmi významná ve vztahu k jejich dalšímu využití³⁹. Ovlivňuje ji několik faktorů, jako například stupeň disperzity, koncentrace disperzích částic, skupenství a složení disperzní fáze a disperzního podílu⁴⁰. U nanočástic mědi se potýkáme se stabilizací jak před agregací, tak před jejich náchylností k oxidaci. Nanočástice mědi lze před agregací stabilizovat například stabilizovat thiofenem, polypyrolem, poly(vinylpyrolidonem), polyakrylovou kyselinou³⁶ a dalšími. Pro ochranu nanočástic před oxidací lze například využít antioxidačních činidel jakými jsou kyselina askorbová³³, kyselina olejová, alkanthioly⁴¹.

Stabilizace před agregací

Agregace jako proces, kdy se nanočástice shlukují ve snaze vytvořit energeticky výhodnější systém, je z hlediska dalšího využití částic nežádoucí proces. Agregaci nanočástic se výrazně mění vlastnosti soustavy. Trendem je připravovat nanočástice s co možná nejmenší velikostí, protože se u nich projevují další zajímavé vlastnosti díky existenci kvantových jevů. Čím jsou však disperzní částice menší, a čím roste jejich koncentrace v systému, tím více se uplatňuje agregátní nestabilita³⁹. Agregaci částic můžeme zabránit především vytvořením ochranné vrstvy, která bude plnit funkci jakési energetické bariéry. Stabilizovat můžeme soustavu vytvořením elektrické dvojvrstvy nebo stéricky. Stabilizace elektrickou dvojvrstvou se opírá o vytvoření dvojvrstvy kolem částic, jejichž povrch může být elektricky nabitý. Částice disperzní fáze mají pak stejné náboje a při jejich srážkách pak dochází k jejich odpuzování. Stérická stabilizace spočívá v naadsorbování molekul rozpustných v disperzním prostředí na povrch nanočástic. Lyofobní částice tak získá lyofilní povrch. Takto se využívají například některé makromolekuly a povrchově aktivní látky (PAL). Poměrně často využívaným sférickým stabilizátorem nanočástic mědi je poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP). Vhodným stabilizátorem a zároveň modifikátorem nanočástic mědi je například kyselina polyakrylová (PAA). Navíc volné karboxylové skupiny PAA se mohou kovalentně navázat na aminoskupinu enzymů a protilátek, což je předurčuje k možnému využití u řady biosenzorů. Mechanismus účinku PAA na ochranu před agregací nanočástic se pravděpodobně také odvíjí od jejich molekulové hmotnosti. Jestliže jsou nanočástice mědi připraveny v přítomnosti polyakrylátů sodných (NaPA) o molekulových hmotnostech 1200, 8000 a 15000 (vždy o stejné hmotnostní koncentraci w/w), pak nanočástice připravené s NaPA 1200 agregují pomaleji. NaPA 1200 kompaktněji pokryje povrch nanočástic a díky sférickým repulzím částice rostou mnohem pomaleji. Naopak v přítomnosti NaPA 8000 a 15000 není povrch nanočástic pokryt tak důkladně, a proto je nestabilita vůči agregaci větší, což má za následek vyšší rychlost růstu částic⁴⁰.

Stabilizace před oxidací

Oxidace nanočástic mědi je často velmi nežádoucí proces. Produkty oxidace nanočástic pak mohou ovlivňovat jejich žádané vlastnosti. V případech, kdy je oxidace nanočástic mědi nežádoucí se často používají antioxidační činidla, která tomuto předcházejí. Vhodným antioxidačním činidlem je kyselina askorbová. V reakčním systému může plnit funkci jak redukčního činidla, tak antioxidantu. Antioxidační schopnost kyseliny askorbové pochází ze schopnosti odstraňovat volné radikály a reaktivní kyslíkové molekuly³³. Nanočástice mědi se také stabilizují kyselinou olejovou či alkanthioly. Odolnost proti oxidaci u nanočástic stabilizovaných alkanthioly roste s délkou thiolového řetězce – hexanthiol, dodekanthiol, oktadekanthiol. Thioly zabraňují oxidaci již při poměru Thiol:Cu 1:1 a nebylo zjištěno, že by se ochrana před oxidací zvyšovala s jejich rostoucí koncentrací, ale zlepšuje se s rostoucí délkou řetězce thiolu. Odolnost proti oxidaci je při nízkém přebytku kyseliny olejové nepatrně vyšší než u thiolů. Avšak při vyšších koncentracích kyseliny olejové v systému se odolnost výrazně zvyšuje oproti použití thiolů. Slabší účinnost thiolů ve srovnání s kyselinou olejovou lze vysvětlit tím, že thioly „naleptávají“ stěnu částic, čímž je činí nestabilními⁴¹. Nanočástice mědi lze také před oxidací chránit již 2 nm vrstvou nanočástic stříbra, aniž by byly ovlivněny jejich vlastnosti⁴².

Úkol č. 4

Příprava nanočástic mědi redukcí měďnaté soli tetrahydridoboritanem sodným

Úkol:

Připravte nanočástice mědi redukcí měďnaté soli tetrahydridoboritanem sodným v přítomnosti sodných solí polyakrylových kyselin (NaPA) s různou molekulovou hmotností. Charakterizujte připravené nanočástice mědi metodami dynamického rozptylu světla a UV/Vis absorpční spektroskopie. Ověřte vliv typu sodné soli polyakrylové kyseliny, na vlastnosti připravených nanočástic mědi, zejména na jejich velikost a stabilitu.

Chemikálie:

Síran měďnatý pentahydrát, sodné soli polyakrylových kyselin s molekulovou hmotností 1200, 8000 a 15 000 (35% a 45% vodné roztoky), tetrahydridoboritan sodný, kyselina dusičná.

Chemická reakce:



Experimentální vybavení:

Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA, USA), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) na měření velikosti připravených nanočástic mědi, absorpční spektrofotometr Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) na záznam UV/Vis absorpčních spekter (viz kapitola Charakterizační techniky), pH metr, ultrazvuková lázeň, elektromagnetická míchačka, analytické váhy, odměrné baňky 25 ml, kádinky 50 a 100 ml, plastové či skleněné květy.

Pracovní postup:

Nejdříve si do 25 ml odměrných baněk připravte zásobní roztoky síranu měďnatého, tetrahydridoboritanu sodného. Koncentrace zásobních roztoků jsou následující: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), tetrahydridoboritan sodný ($10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Pro přípravu 25 ml disperze nanočástic mědi se využije následující postup. Do kádinky o objemu 50 ml umístěné na elektromagnetické míchače se za stálého míchaní přidávají roztoky v tomto pořadí: 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 14,9 ml destilované vody; 0,1 ml sodné soli polyakrylové kyseliny o molekulové hmotnosti 1200. Do této reakční směsi se za intenzivního míchání nakonec rychle vpraví 5 ml $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku tetrahydridoboritanu sodného. Okamžitě po přidavku redukční látky dojde ke změně zbarvení z modré na rezavou. Objem reakční směsi před přidavkem roztoku redukčního činidla musí činit 20 ml. Po dokončení reakce je nutné proměřit hodnotu pH připravené disperze. U připravené disperze změřte velikost částic mědi pomocí metody dynamického rozptylu světla a zaznamenejte UV/Vis absorpční spektrum. Naměřené absorpční spektrum vyexportujte do formátu csv. Velikost částic a UV/Vis absorpční spektra zaznamenávejte co 15 minut v průběhu 2 až 3 hodin od přípravy disperze nanočástic mědi. Obdobným způsobem připravte a charakterizujte nanočástic mědi za využití sodných solí polyakrylových kyselin s molekulovou hmotností 8000 a 15 000.

Vyhodnocení:

Vytvořte graf závislosti velikosti nanočástic mědi na čase od jejich přípravy. Určete polohu absorpčního maxima na získaných absorpčních spektrech disperzí nanočástic mědi, vytvořte také časovou závislost získaných absorpčních spekter.

Příprava a aplikace oxidů železa

Oxid železitý Fe_2O_3 představuje typickou polymorfní sloučeninu nabízející řadu strukturních forem v závislosti na podmínkách přípravy či na geofyzikálních a geochemických parametrech při kterých vzniká v přírodě. Termodynamicky nejstabilnější hexagonální $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modifikace (hematit) je, ve formě nanočástic, velmi účinný katalyzátor v řadě procesů heterogenní katalýzy a také velmi perspektivní materiál pro fotokatalytické štěpení vody. Druhá nejčastější strukturní forma, kubický $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), reprezentuje společně s magnetitem (Fe_3O_4) strategický materiál v řadě diagnostických i terapeutických lékařských aplikací. Díky kombinaci vhodných magnetických (ferrimagnetických, superparamagnetických), povrchových a velikostních charakteristik je vhodně funkcionalizovaný nanomaghemit používán pro vylepšení kontrastu při zobrazování metodou magnetické rezonance, jako magnetický nosič pro cílený transport léčiv, při léčbě nádorových onemocnění metodou hypertermie nebo při magnetickém značení a separaci buněk⁴³. Široký aplikační potenciál všech strukturních modifikací Fe_2O_3 indukoval, zejména v posledních letech, extenzivní vývoj nových syntetických postupů směrem k monodisperzním nanočásticím s definovanou strukturou, velikostí a morfologií. Tyto preparační postupy zahrnují například sol-gel, sonochemické, depoziční, precipitační a pyrolytické syntézy. Termicky indukované dekompozice vhodných Fe-prekursorů v pevné fázi (prekursorové syntézy) představují jednoduchý, levný a technologicky nejatraktivnější syntetický přístup, neboť umožňují jednokrokovou přípravu velkého množství produktu. Navíc mohou být vlastnosti nanočástic úspěšně řízeny volbou reakčních podmínek (teplota, tlak, atmosféra, čas) a použitého prekursoru (struktura, velikost, morfologie)⁴⁴.

Jelikož nanočástice oxidů železa vykazují biokompatibilitu, netoxičnost, vysokou hodnotu saturační magnetizace a chemicky aktivní povrch (tj. lehce se na jejich povrch váží různé sloučeniny), jsou hojně využívány v bioaplikacích, v biomedicíně, ale také v průmyslových oblastech (např. záznamová média, plynové senzory, chemická katalýza). Dále oxidy železa nalézají využití jako kontrastní činidla v nukleární magnetické resonanci (princiálně zkracují jak

podélný tak příčný měřicí čas vedoucí k zlepšení získaného obrazu a k lepšímu rozlišení postižené a zdravé tkáně), jako magnetické tekutiny skládající se z magnetických nanočástic suspendovaných ve vodě nebo v jiných roztocích pro využití v bioaplikacích, při značení postižených tkání v živém organismu a jejich následná extrakce z organismu pomocí vnějšího magnetického pole (tj. magnetická separace zdravých a nádorových tkání), magneticky kontrolovaný přenos léčivých látek, navázaných na povrchu nanočástic, do míst zasažených nádorem, kde je následně nesená léčivá látka uvolněna, dále využití v metodě s názvem hypertermie, při léčení rakoviny (magnetické částice jsou zavedeny do krve a magnetickým polem jsou navedeny do oblasti, která je rakovinou postižena. Tyto částice jsou posléze vystaveny působení střídavého vnějšího magnetického pole, které zapříčiňuje jejich neustálou remagnetizaci, při níž se uvolňuje teplo v důsledku hysterezních ztrát. Teplota okolí nanočástice se tak zvětšuje, což vede k nekróze rakovinových buněk při určité teplotě (obvykle 42 °C).

Příprava nanočástic oxidů železa

Koprecipitace, společné srážení, neboli chemická srážecí reakce v kapalinách, je snadný a výhodný způsob syntézy oxidů (buď Fe_3O_4 nebo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) z vodného roztoku solí, o vhodném poměru iontů $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, přidávkem báze v inertní atmosféře při normální teplotě nebo při teplotě zvýšené. Velikost, tvar a složení magnetických nanočástic silně závisí na typu použité soli (např. chloridy, sulfáty, dusičnany), na poměru $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, reakční teplotě, hodnotě pH a iontové síle média. Nanočástice magnetitu, připravené koprecipitací, nejsou příliš stabilní v okolních podmínkách a jsou snadno oxidovatelné na maghemit nebo se mohou rozpouštět v kyselém prostředí. Částice magnetitu mohou být vystaveny oxidaci k přeměně na maghemit. V poslední době byl zaznamenán významný pokrok v přípravě monodisperzních nanočástic magnetitu rozdílných velikostí, které byly vyrobeny použitím organických přísad jako stabilizačních a/nebo redukčních činidel. Například nanočástice magnetitu o velikosti 4–10 nm mohou být stabilizovány ve vodném roztoku 1 hm. % polyvinylalkoholu (PVA) nicméně, když se použije PVA obsahující 0,1 hm. % karboxylových skupin, které slouží jako stabilizační činidlo,

nanočástice magnetitu se srážejí ve tvaru řetězcových klusterů⁴⁵. Tento výsledek naznačuje, že výběr správného surfaktantu je důležitým faktorem pro stabilizaci takových částic.

Oxid železitý γ -Fe₂O₃

Nanočástice maghemitu (γ -Fe₂O₃) s definovanou velikostí mohou být připraveny přidáním hydroxidu sodného k roztoku FeCl₂ nebo FeCl₃, obsahující různé množství trisodné soli kyseliny citronové. Molární poměr citrátu a kovových částic se mění od 0 do 10 %. Sraženina, skládající se z magnetických částic (Fe₃O₄), je izolována pomocí centrifugy a dvakrát po 10 minutách propláchnuta destilovanou vodou. Sraženina je poté rozmíchána v kyselině dusičné a následně znovu centrifugována. Magnetické částice získané z centrifugace se zoxidují na maghemit při teplotě 90 °C během 30 minut⁴⁶.

Oxid železnato-železitý Fe₃O₄

Magnetit, vykazující magnetické vlastnosti, v přírodě tvoří černé kovově lesklé krystalky. Ve většině případů se nachází jako jemně krystalický, zrnitý nerost se strukturou kubického spinelu. Teplota tání je asi 1550 °C. Magnetit byl také prokázán v meteoritech. Krystalky magnetitu jsou součástí některých živých organismů, jako např. magnetotaktických bakterií, včel, holubů aj. Považuje se za pravděpodobné, že jim může sloužit k orientaci díky magnetickému poli Země.

Přímá syntéza z Fe₃O₄ je velice obtížná kvůli velkému rozdílu vzniklých poměrů mezi Fe²⁺ a Fe³⁺ ve vodném prostředí. Velikost vzniklých částic Fe²⁺ a Fe³⁺ je přibližně v rozmezí od 20 do 100 nm. Magnetit je dále možné připravit z vodných roztoků Fe²⁺/Fe³⁺ iontů (v molárním poměru 1:2) v alkalickém prostředí např. NH₄OH. V důsledku zvýšení pH dochází k vysrážení magnetitu. Připravené nanočástice je možné převést do magnetické kapaliny přidáním surfaktantu, který s nimi za tepla reaguje a stabilizuje soustavu proti agregaci a následné sedimentaci.

Fe_3O_4 může být také připraven roztokovou hydrolytickou reakcí za zvýšené teploty, kdy se nejdříve připraví směs kyseliny polyakrylové, FeCl_3 a dietylglykolu, která je následně intenzivně míchána a zahřívána na $220\text{ }^\circ\text{C}$ v atmosféře dusíku. Po jedné hodině se k této směsi injektuje určité množství předem připraveného roztoku NaOH a dietylglykolu. Výsledná směs se dále zahřívá po dobu 10 minut. Průměrná velikost takto vzniklých nanočástic magnetitu je $6,6\text{ nm}$. Velikost nanočástic je ale možné kontrolovat a ovlivňovat buď reakčním časem, nebo množstvím přidaného NaOH . Konečný produkt je vyčištěn opakovaným srážením s etanolem a následně několikrát rozdispergován v neionizované vodě.

Pro další typ syntézy nanočástic magnetitu mohou být jako prekurzory použity nanočástice amorfního Fe_2O_3 ($2\text{--}3\text{ nm}$) připraveného dekompozicí $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Směs nanočástic se zahřívá v atmosféře vodíku (10^5 Pa) při teplotách 300 , resp. $600\text{ }^\circ\text{C}$, které se na základě měření termomagnetických křivek ukázaly jako vhodné pro přípravu čistých Fe_3O_4 fází⁴⁷.

Úkol č. 5

Příprava nanočástic oxidů železa hydrolyzou železnaté a železité soli

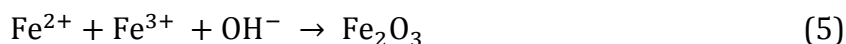
Úkol:

Připravte nanočástice maghemitu hydrolyzou železnaté a železité soli. Charakterizujte připravené nanočástice metodou dynamického rozptylu světla. Ověřte vliv koncentrace železnaté a železité soli na vlastnosti připravených nanočástic, zejména na jejich velikost.

Chemikálie:

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 bezvodý, destilovaná voda, NaOH ($c = 10 \text{ mol/dm}^{-3}$)

Chemická rovnice:



Experimentální vybavení:

Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) pro měření velikosti připravených nanočástic (viz kapitola Charakterizační techniky), pH metr, ultrazvuková lázeň, vodní lázeň, teploměr, magnet, magnetická míchačka s termostatem, analytické váhy, odměrná baňka 25 ml a 50 ml, kádinka 400 ml, varná baňka s plochým dnem 100 ml, plastové či skleněné kyvety.

Pracovní postup č. 1:

Ve 45 ml destilované vody rozpusťte 46,16 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 75,35 mg bezvodého FeCl_3 (výsledná koncentrace maghemitu $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Za intenzivního míchání ke směsi solí železa přidejte 5 ml $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH . Ihned po přidání NaOH se barva roztoku mění z oranžové na tmavě hnědou. Směs míchejte po dobu 1 hodiny. Po

uplynutí uvedené doby směs přemístěte do vodní lázně a po dobu další 1 hodiny ji zahřívejte při 90 °C (nutná častá kontrola teploty vodní lázně). Výsledná disperze hnědého zbarvení by měla vykazovat magnetické vlastnosti. Pevnou fázi vnějším magnetickým polem odseparujte od okolního roztoku a několikrát promyjte destilovanou vodou do neutrálního pH. Velikost částic pozorujte na přístroji Zeta Potential Analyzer Zeta Plus a dále vyhodnoťte.

Pracovní postup č. 2:

Ve 45 ml destilované vody rozpustěte 230,8 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 376,75 mg bezvodého FeCl_3 (výsledná koncentrace maghemitu $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Za intenzivního míchání ke směsi solí železa přidejte 5 ml $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH. Ihned po přidání NaOH se barva roztoku mění z oranžové na tmavě hnědou. Směs míchejte po dobu 1 hodiny. Po uplynutí uvedené doby směs přemístěte do vodní lázně a po dobu další 1 hodiny zahřívejte při 90 °C (nutná častá kontrola teploty vodní lázně). Výsledná disperze hnědého zbarvení by měla vykazovat magnetické vlastnosti. Pevnou fázi odseparujte vnějším magnetickým polem od okolního roztoku a několikrát promyjte destilovanou vodou do neutrálního pH. Velikost částic pozorujte na přístroji Zeta Potential Analyzer Zeta Plus a dále vyhodnoťte.

Vyhodnocení:

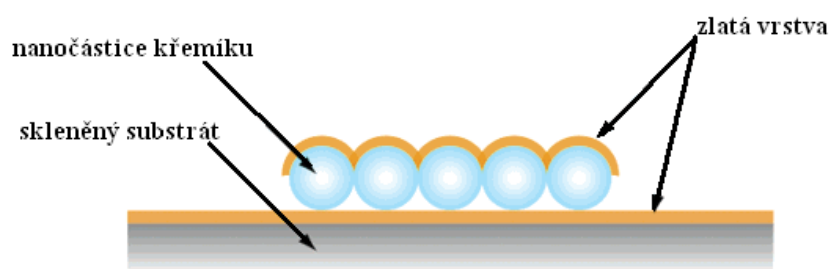
Zaznamenanou velikost částic, pH a absorpční spektra uveďte do protokolu.

Výsledná hm. koncentrace maghemitu	Velikost částic [nm]	pH	PDI
1 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
...

Příprava a aplikace vrstev nanočástic ušlechtilých kovů

Nanášení monovrstvy na skleněný substrát je základním krokem v konstrukci substrátů pro SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance) a SPR spektroskopie (Surface Plasmon Resonance). SPR spektroskopie sleduje změnu úhlu odraženého polarizovaného světla od sensorického povrchu. LSPR sleduje změnu intenzity procházejícího světla přes skleněný substrát s monovrstvou kovu na níž je navázán analyt⁴⁸.

Pro tento účel se připravují dva základní typy povrchů. Mohou být používány povrchy s kovovými „nano-ostrůvky“ nebo povrchy se souvislou zdrsňenou vrstvou kovu. Při tvorbě těchto povrchů se zpravidla setkáváme se strukturou jádro-obal. Obal je tvořen dvěma vrstvami ušlechtilého kovu z obou stran jádra. Za nejvhodnější kov se pro tuto aplikaci považuje zlato nebo stříbro. Jádro je pak představováno modifikovanými kulovitými nanočásticemi křemíku nebo polystyrenu. Druh použité látky pro konstrukci jádra určuje další postup práce.

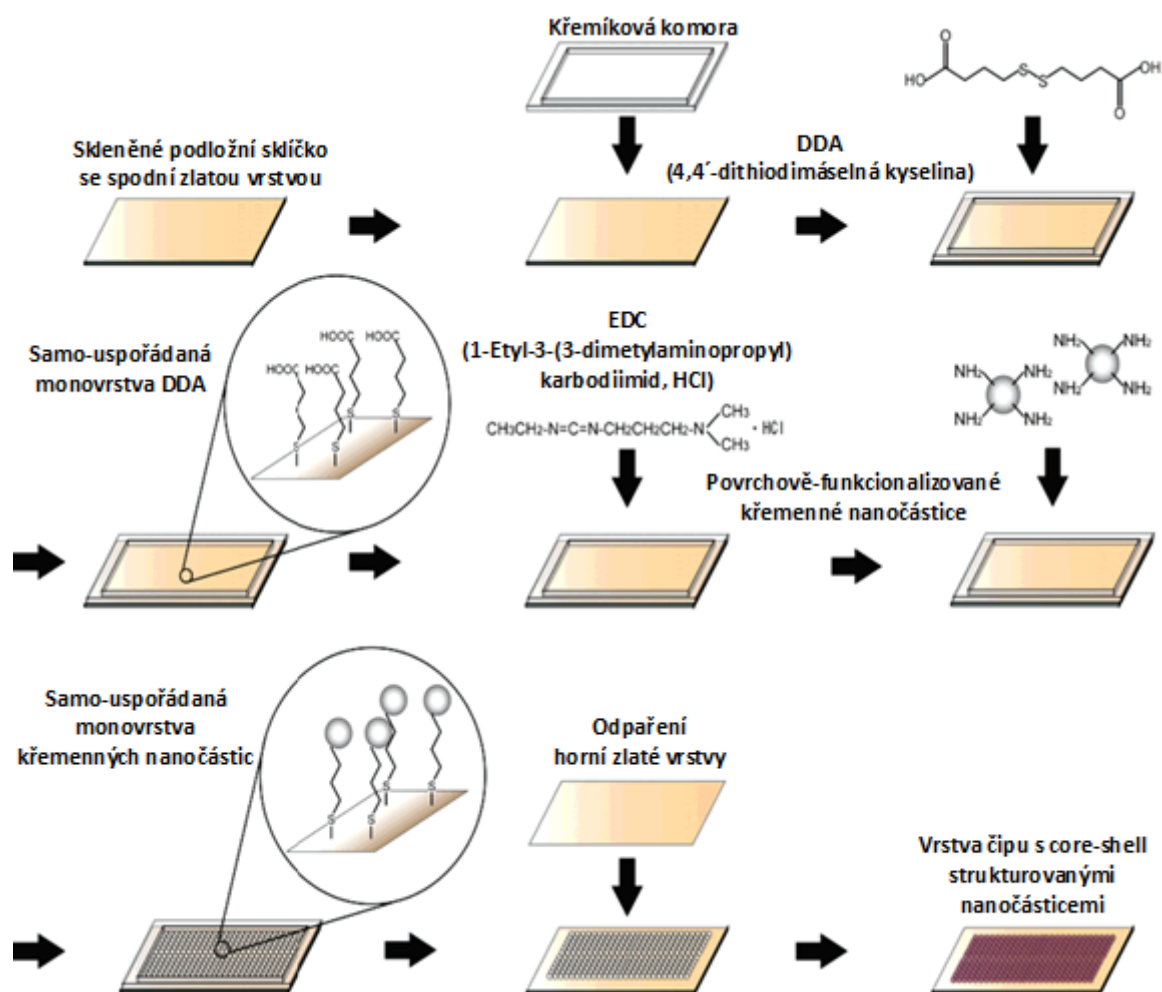


Obr. 1: Struktura povrchu optického čipu s konstrukcí obal-jádro⁴⁹

Konstrukce povrchu s využitím kulovitých nanočástic křemíku

Při práci s kulovitými nanočásticemi křemíku slouží jako substrát sklíčko, které musí nejprve projít čistící předúpravou. V dostupných pracích jsou sklíčka sonifikována v acetonu a poté čištěna ve směsi 30% H₂O₂ a H₂SO₄ (1:3) nebo je používáno pouze čištění v této směsi s vynecháním sonifikace v acetonu. Čistící proces je ale pokaždé zakončen pečlivým omytím sklíček v destilované vodě. Po této předúpravě následuje depozice chromu⁴⁹ nebo titanu⁵⁰ na sklíčko a na něj poté depozice vrstvy ušlechtilého kovu. Nanášení kovů probíhá tepelným napařováním. Vrstva ušlechtilého kovu je následně modifikována karboxylovou skupinou přidáním roztokem 1 mmol·dm⁻³ 4,4'-dithiodibutyric acid (DDA), se kterou je ponechána kovová vrstva v kontaktu po 1 hodinu. Poté je ke sklíčku přidán roztok 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid (EDC) a ponechán zde v interakci s navázaným DDA rovněž po dobu 1 hodiny. Dojde tak k aktivaci karboxylové skupiny DDA.

Odděleně je modifikován také povrch kulovitých nanočástic křemíku. Tato modifikace je prováděna 1% γ -APTES (3-aminopropyltriethoxysilan) po dobu 24 hodin při pokojové teplotě za neustálého míchání. Amin skupiny na modifikovaném povrchu nanočástic křemíku tak mohou vytvořit amidy s aktivovanými karboxylovými skupinami na povrchu zlata. Dochází tedy k interakci kulovitých nanočástic s aktivovaným povrchem vrstvy ušlechtilého kovu a k vytvoření samo-organizovaných vrstev neboli SAM (self assembly monolayer). Závěrečným krokem přípravy snímacího povrchu biosenzorů je depozice druhé vrstvy ušlechtilého kovu na nanočástice křemíku. Uloží-li se větší množství kovu, vytvoří se celistvá vrstva pro SPR spektroskopii. Pokud je uložena tenčí vrstva, mohou se takto připravené povrchy použít po odstranění křemíkových nanočástic pro LSPR spektroskopii. Odstraňování nanokřemíku se provádí sonifikací v etanolu⁴⁹.



Obr. 2: Příprava povrchu s využitím křemíkových nanočástic⁴⁹

Konstrukce povrchu s využitím kulovitých nanočástic polystyrenu

Místo nanočástic křemíku se ale častěji pro konstrukci povrchů s pravidelně umístěnými nanostrukturami častěji využívají kulovité nanočástice polystyrenu. Ty jsou nanášeny přímo na sklo, které je po očištění v 30% H₂O₂ a H₂SO₄ (1:3) ponecháno 1 hodinu ve směsi 5:1:1 H₂O/NH₄OH/30% H₂O₂. Ta má zajistit větší hydrofilitu sklíček a usnadnit tak depozici polystyrénových nanočástic. Vytvořená monovrstva kulovitých nanočástic, jež se samovolně zformuje do hexagonálního uspořádání, pak slouží jako litosferická maska pro ukládání (resp. leptání a následné uložení) kovu. Po depozici kovové vrstvy se polystyrénové kuličky

odstraňují stejně jako nanokřemík 3 minutovou sonifikací v ethanolu. Na sklíčku zůstanou pouze nanostrůvky kovu^{48,51,52}. Vystavení vzduchu případně vodní páře může kovový povrch změnit. Může dojít k jeho přeuspořádání, oxidaci nebo kontaminaci⁵³.

Nanosphere lithography

K vytváření pravidelně uspořádaných trojúhelníkovitých nanostruktur na substrátu je používána metoda NSL (nanosphere lithography). Tímto způsobem vytvořené nanostruktury lze s výhodou použít pro SERS spektrometrii, případně i v SPR a LSPR spektrometriích⁵¹. NSL je založena na vzniku samo-organizovaných vrstev (SAM) z kulovitých polystyrénových nebo křemenných nanočástic. Ty k sobě přiléhají velmi těsně a tvoří tak hexagonální uspořádání. Tato monovrstva je pak používána jako litografická maska pro depozici nebo leptání v prostoru mezi částicemi. Po odstranění kulovitých nanočástic, které je nejčastěji prováděno krátkodobou sonifikací v ethanolu, vzniká vysoce uniformní uspořádání trojúhelníkovitých nanostruktur. Vzdálenost mezi trojúhelníkovitými nanostrukturami a jejich velikost je snadno kontrolovatelná výběrem kulovitých nanočástic o vhodné velikosti. Množství nanoseného kovu ovlivňuje výšku utvářených nanostruktur. Jako substrát pro SAM slouží nejčastěji křemen, slída nebo křemík⁵¹.

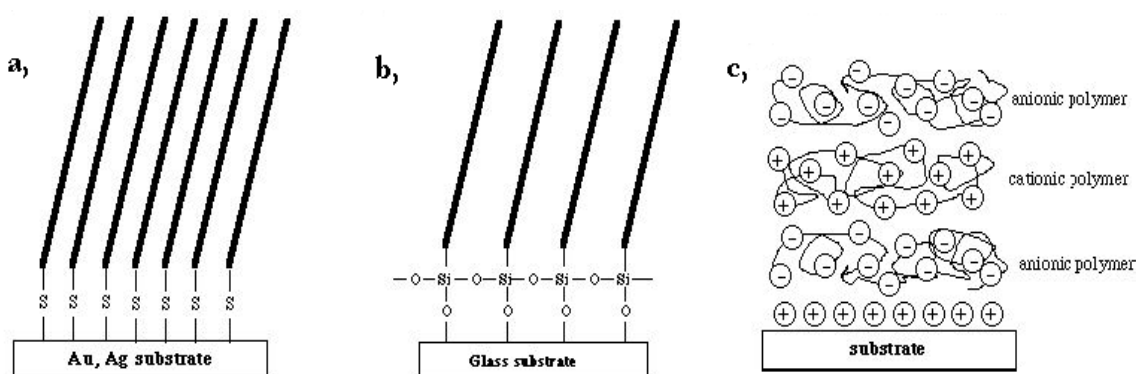
Někdy je u NSL používáno tepelného žíhání, které redukuje množství povrchových nerovností. Je možná i kombinace s reaktivní leptající látkou, která pak značně rozšiřuje rozsah možných tvarů a rozmístění utvořených kovových nanostruktur. Velikost a rozměry nanojamek, vznikající při leptání, mohou být upravovány délkou leptání, použitím různě velkých částic tvořící masku nebo různou tloušťkou vrstvy ukládajícího se kovu. Při následné depozici kovu pak vzniká na substrátu ukotvená vrstva nanostruktur⁵¹.

Tvorba monovrstvy kulovitých nanočástic, která pak slouží jako maska, probíhá na principu samo-organizovaných monovrstev (SAM). Samo-organizované

monovrstvy jsou monovrstvy formované na pevném substrátu, které se utvářejí bez přičinění vnějšího zdroje. Utvoření SAM vede ke zvýšení vnitřní organizace systému. SAM jsou vytvářeny samovolnou adsorpcí dlouhých řetězců kyselin, thiolů a silanů na povrch substrátu⁵⁴. Přednostní výhodou tenké vrstvy SAM je její stabilita díky silným fyzikálním a chemickým vazbám s povrchem⁵⁵.

Jednou z možností, kde tvorba SAM probíhá velmi dobře je kombinace thiolů a zlaté vrstvy. Proces vytváření SAM je zde zahájen silnou chemickou interakcí mezi atomy síry a atomy zlata na povrchu substrátu, při níž dochází ke vzniku vazby. Následně interagují boční řetězce thiolů. Nevazebné interakce mezi nimi jsou natolik intenzivní, že boční řetězce jsou pak nasměrovány v paralelním směru se zlatým povrchem a vytvoří se souvislá vrstva. Mezi interakce, které se uplatňují mezi nevazebnými řetězci, se řadí Van der Waalsovy síly, prostorové, odpudivé a elektrostatické síly.

Existuje také elektrostaticky tvořící se vrstva, kde se střídají elektrolyty adsorbující anionty a kationty. Většinou je aktivním tvůrcem samo-organizované vrstvy pouze jeden z nich. Druhý je pak pouze vázán elektrostatickými silami.



Obr. 3: Různé typy SAM – (a) SAM na kovovém substrátu; (b) SAM na skle; (c) elektrostaticky tvořená SAM

Úkol č. 6

Příprava organizovaných vrstev nanočástic stříbra na skleněném substrátu za využití 3-aminopropyltriethoxysilanu (APTES) či poly(diallyldimethyl)amonium chloridu (PDDA)

Úkol:

Připravte organizované monovrstvy nanočástic stříbra na skleněném substrátu za využití 3-aminopropyltriethoxysilanu (APTES) či poly(diallyldimethyl)amonium chloridu (PDDA). Sledujte vliv koncentrace použitého spaceru na charakteristiky připravených vrstev. Charakterizujte připravené vrstvy pomocí UV/Vis absorpční spektroskopie.

Chemikálie:

Saponát, peroxid vodíku, kyselina sírová, disperse nanočástic stříbra, 3-aminopropyltriethoxysilan, poly(diallyldimethyl)amonium chlorid.

Experimentální vybavení:

Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA, USA), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) pro měření velikosti nanočástic stříbra, absorpční spektrofotometr Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) na záznam UV/Vis absorpčních spekter (viz kapitola Charakterizační techniky), odměrné válce 15 a 50 ml, kádinky 50 a 100 ml, plastové či skleněné kyvety, křemenná sklíčka.

Pracovní postup č. 1:

Příprava vrstvy s 3-aminopropyltriethoxysilanem (APTES)

Nejprve omyjte křemenné sklíčko v saponátu a opláchněte destilovanou vodou. V dalším kroku ho ponechejte 15 až 30 minut v „piranha roztoku“, tedy směsi H_2SO_4 a H_2O_2 v poměru 7:3 (POZOR! VELICE SILNÁ ŽÍRAVINA – nutnost práce

v ochranných pracovních pomůckách a v digestoři, navíc při smíchání kyseliny sírové a peroxidu vodíku dojde k výraznému ohřevu až na 100 °C). Křemenné sklo poté důkladně opláchněte destilovanou vodou. Takto vyčištěné sklo je připraveno k navázání vrstvy APTES. Očištěné sklo ponořte do roztoku APTES v 50 ml kádince a vložte po dobu 2 hodin (případně 1,5 h) do sušárny vyhřáté na 50 °C. Po uplynutí dané doby sklíčko vytáhněte, opláchněte v destilované vodě, aby došlo k odstranění přebytečného APTESu.

Vrstvu nanočástic stříbra připravíte ponořením křemenného skla s vrstvou APTES do koloidní disperze stříbra v 50 ml kádince. Sklíčko v disperzi vložte zpět do sušárny vyhřáté na 50 °C a ponechejte jej v ní po dobu 1 hodiny. Poté sklíčko vytáhněte a ponořte je do kádinky s deionizovanou vodou pro odstranění nezachycených nanočástic stříbra. U připravené vrstvy nanočástic stříbra na pevném substrátu zaznamenejte UV/Vis absorpční spektrum. Pro srovnání zaznamenejte spektrum čisté disperze nanočástic stříbra. Naměřená absorpční spektra vyexportujte do formátu csv.

Pracovní postup č. 2:

Příprava vrstvy s poly(diallyldimethyl)amonium chloridem (PDDA)

Nejprve omyjte křemenné sklíčko v saponátu a opláchněte destilovanou vodou. V dalším kroku ho ponechejte 15 minut v „piranha roztoku“, tedy směsi H_2SO_4 a H_2O_2 v poměru 7:3 (POZOR! VELICE SILNÁ ŽÍRAVINA – nutnost práce v ochranných pracovních pomůckách a v digestoři, navíc při smíchání kyseliny sírové a peroxidu vodíku dojde k výraznému ohřevu až na 100 °C). Křemenné sklo poté důkladně opláchněte destilovanou vodou. Takto vyčištěné sklo je připraveno k navázání první vrstvy PDDA. První vrstvu s PDDA vytvořte tak, že očištěný pevný substrát ponoříte na 1,5 až 2 hodiny do roztoku PDDA v 50 ml kádince. Po uplynutí daného času sklíčko vytáhněte, opláchněte v destilované vodě, aby došlo k odstranění přebytečného a nenaadsorbovaného roztoku PDDA.

Vrstvu nanočástic stříbra připravíte ponořením křemenného skla s vrstvou PDDA do koloidní disperze stříbra v 50 ml kádince. Sklíčko v dispersi ponechejte po dobu

45 minut. Poté sklíčko vytáhněte a ponořte je do kádinky s deionizovanou vodou pro odstranění nezachycených nanočástic stříbra. U připravené vrstvy nanočástic stříbra na pevném substrátu zaznamenejte UV/Vis absorpční spektrum. Pro srovnání zaznamenejte spektrum čisté disperse nanočástic stříbra. Naměřená absorpční spektra vyexportujte do formátu csv.

Vyhodnocení:

Porovnejte získaná absorpční spektra naměřená pro dispersi nanočástic stříbra a pro monovrstvu nanočástic stříbra na pevném substrátu a vyhodnoťte přítomnost či nepřítomnost nanočástic stříbra na připraveném pevném substrátu.

Úkol č. 7:

Příprava organizovaných vrstev nanočástic zlata na skleněném substrátu za využití 3-thiopropyltriethoxysilanu

Úkol:

Připravte organizované monovrstvy nanočástic zlata na skleněném substrátu za využití 3-thiopropyltriethoxysilanu. Sledujte vliv koncentrace použitého spaceru na charakteristiky připravených vrstev. Charakterizujte připravené vrstvy pomocí UV/Vis absorpční spektroskopie.

Chemikálie:

Saponát, peroxid vodíku, kyselina sírová, disperse nanočástic zlata, 3-thiopropyltriethoxysilan.

Experimentální vybavení:

Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) pro měření velikosti nanočástic zlata, absorpční spektrofotometr Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) na záznam UV/Vis absorpčních spekter (viz kapitola Charakterizační techniky), odměrné válce 15 a 50 ml, kádinky 50 a 100 ml, plastové či skleněné kyvety, křemenná sklíčka.

Pracovní postup:

Nejprve omyjte křemenné sklíčko v saponátu a opláchněte destilovanou vodou. V dalším kroku ho ponechejte 15 minut v „piranha roztoku“, tedy směsi H_2SO_4 a H_2O_2 v poměru 7:3 (POZOR! VELICE SILNÁ ŽÍRAVINA – nutnost práce v ochranných pracovních pomůckách a v digestoři, navíc při smíchání kyseliny sírové a peroxidu vodíku dojde k výraznému ohřevu až na 100 °C).

Křemenné sklo poté důkladně opláchněte destilovanou vodou. Takto vyčištěné sklo je připraveno k navázání vrstvy 3-thiopropyltriethoxysilanu. Očištěné sklo ponořte do roztoku 3-thiopropyltriethoxysilanu v 50 ml kádince a vložte po dobu 2 hodin (případně 1,5 h) do sušárny vyhřáté na 50 °C. Po uplynutí dané doby sklíčko vytáhněte, opláchněte v destilované vodě, aby došlo k odstranění přebytečného 3-thiopropyltriethoxysilanu.

Vrstvu nanočástic zlata připravíte ponořením křemenného skla s vrstvou 3-thiopropyltriethoxysilanu do koloidní disperze zlata v 50 ml kádince. Sklíčko v dispersi vložte zpět do sušárny vyhřáté na 50 °C a ponechtej je v ní po dobu 2 hodin. Poté sklíčko vytáhněte a opatrně opláchněte destilovanou vodou z důvodu odstranění nezachycených nanočástic zlata. U připravené vrstvy nanočástic zlata na pevném substrátu zaznamenejte UV/Vis absorpční spektrum. Pro srovnání zaznamenejte spektrum čisté disperze nanočástic zlata. Naměřená absorpční spektra vyexportujte do formátu csv.

Vyhodnocení:

Porovnejte získaná absorpční spektra naměřená pro dispersi nanočástic zlata a pro monovrstvu nanočástic zlata na pevném substrátu a vyhodnoťte přítomnost či nepřítomnost nanočástic zlata na připraveném pevném substrátu.

Použití nanočástic kovů v oblasti heterogenní katalýzy

Katalyzátory jsou látky, které mění rychlost chemické reakce a přitom se chemické reakce prakticky neúčastní – z reakce vystupují ve stejné podobě, jako do reakce vstoupily. Jejich úkolem je pouze snižovat aktivační energii, a tím urychlovat chemickou reakci. Podle skupenského stavu jednotlivých složek dělíme reakce na homogenní a heterogenní. Reakce, kde jsou všechny složky i katalyzátor ve stejné fázi, se nazývají homogenní. Reakce, kde jsou reakční složky v odlišném skupenském stavu než katalyzátor, se nazývají heterogenní. Heterogenní katalýza reakce probíhá na fázovém rozhraní – na povrchu katalyzátoru. Pevné katalyzátory urychlují reakce buď v plynném, nebo kapalném skupenství. Katalýza za pomoci kovových katalyzátorů probíhá pouze na jejich povrchu, který tvoří jen malou část celkové hmoty katalyzátoru.

Katalytické vlastnosti částic stříbra

Redoxní vlastnosti koloidních částic kovů se liší od vlastností masivního (bulk) kovu. Experimenty provedené s běžně používanými přechodnými kovy (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, Hg) prokázaly, že katalytické vlastnosti těchto kovů jsou taktéž závislé na velikosti částic.

Koloidní stříbro bylo a je zkoumáno a používáno jako oxidační katalyzátor, zejména pro přípravu etylenoxidu z etylenu. Novou metodou byl připraven koloidní stříbrný katalyzátor redukcí AgClO_4 etanolem v přítomnosti poly(N-vinyl-2-pyrrolidonu) – (PVP). Snímky s transmisního elektronového mikroskopu ukázaly, že částice v stříbrném koloidu stabilizovaném PVP mají průměrnou velikost 3,1 nm a velikost většiny z nich se nachází v rozsahu od 2 až 4 nm. Stříbrné částice v komerčně připravovaném koloidním stříbru mají oproti tomu velmi širokou distribuci od 30 do 150 nm. Při zkoumání vlivu na oxidaci etylenu, se

ukázalo, že katalytická aktivita komerčního stříbrného koloidu je menší (4,5krát) než aktivita stříbrného koloidu stabilizovaného PVP a navíc pozoruhodně vzrůstá s přidávkem iontů alkalického kovu (zejména Cs⁺ iontů)⁵⁶.

Výzkum v oblasti studia redox vlastností malých kovových částic je zejména zaměřen na zkoumání stabilních částic (v konečném stavu jejich růstu) a přechodné stavy rostoucích malých kovových částic zůstávají opomíjeny. Během růstu těchto malých částic dochází k plynulé změně jejich redox potenciálů. Předností rostoucích částic je neobyčejně velká plocha povrchu pro katalýzu, průběžně obnovitelný povrch, plynulá změna hodnoty potenciálu. U rostoucích malých částic stříbra byla, při studiu redukce některých organických barviv (methylenová modř, fluorescein, 2,7-dichloro-fluorescein, eosin aj.) tetrahydridoboritanem sodným, zjištěna větší katalytická účinnost než u stabilních koloidních částic. Katalytická aktivita částic závisí na jejich velikosti, hodnotě $E_{1/2}$ (půlvolný potenciál) barviva a na interakci barvivo – částice.

Katalytické vlastnosti nanočástic mědi

U heterogenní katalýzy je katalyzátor převážně v plynném skupenství, kdežto další složky reakce jsou v plynném či kapalném stavu⁵⁷. Heterogenní katalýza tak probíhá především na povrchu katalyzátoru. Jeho účinnost je pak dána především plochou povrchu. Používají se tedy porézní látky na bázi Al₂O₃, SiO₂ nebo aluminosilikátů⁵⁸, a dále také nanočástice, které mají velký specifický povrch⁵⁹. Na katalytické vlastnosti má vliv nejen velikost nanočástic, ale i jejich tvar. Například kulové nanočástice mědi jsou katalyticky účinnější než tyčinkovité nanočástice při redukci 4-nitrofenolu a kyseliny 5-nitroisofthalové. Redukce 4-nitrofenolu v přebytku tetrahydridoboritanu sodného je často využíváno při zjišťování katalytické aktivity kovových nanočástic jako je především stříbro, zlato, paladium či platina. Díky tomu se nabízí možnost srovnávání katalytických aktivit jednotlivých kovových nanočástic jak podle jejich chemického složení, tak podle velikosti nanočástic. Nanočástice mědi pro experimenty katalytické aktivity byly připraveny redukcí pentahydrátu síranu měďnatého tetrahydridoboritanem

sodným v přítomnosti sodné soli kyseliny polyakrylové. Získané nanočástice měly ihned po přípravě velikost kolem 3 nm a dále agregovaly až do velikosti 16 nm. Připravené nanočástice mědi byly chráněny před oxidací přídavkem siřičitanu sodného. Řízenou oxidací těchto nanočástic byly získány „nanokrychličky“ oxidu měďného, které taktéž vykazovaly katalytickou aktivitu. Katalytická aktivita byla studována UV/Vis spektroskopií, kdy do roztoku 4-nitrofenolu byl přidáván roztok nanočástic mědi, respektive Cu₂O nanočástic. Během reakce byl pozorován pokles absorpčního píku při 400 nm typický pro 4-nitrofenol a sledován růst absorpčního píku při 300 nm, který poukazoval na vznik produktu reakce – 4-aminofenolu⁴⁰.

Nanočástice mědi lze využít i u průmyslově významné Ullmannově reakci. Zahříváním jodbenzenu s mědí vzniká bifenyl⁶⁰. Nanočástice mědi pro katalýzu Ullmannovy reakce byly připraveny redukcí iontů mědi tetrahydridoboritanem sodným. Pro zabránění jejich dalšímu růstu byly „ochráněny“ citrátem sodným. Problémem takového katalyzátoru je však oxidace. Jestliže na jeho povrchu dojde ke vzniku oxidu nanočástic mědi, snižuje se tak aktivní povrch katalyzátoru, a tím také jeho katalytická aktivita. Vliv na katalytickou aktivitu má také velikost nanočástic katalyzátoru. Prášek nanočástic mědi nechráněný citrátem sodným převede v laboratorních podmínkách za 5 hodin 43 % jodbenzenu na bifenyl. Stejně množství katalyzátoru, který je chráněn citrátovou vrstvou a je tvořen nanočásticemi o velikosti 66 nm, má účinnost 88 %. Jestliže se velikost nanočástic sníží na průměrnou velikost 8 nm, dojde ke konverzi 95 % jodbenzenu na bifenyl. Zajímavým závěrem je, že účinnost katalyzátoru se s dalším zmenšováním částic nezvětšuje.

Úkol č. 8

Aplikace připravených nanočástic mědi, stříbra či zlata v oblasti heterogenní katalýzy za využití modelových reakcí (např. redukce 4-nitrofenolu)

Úkol:

Sledujte katalytické účinky nanočástic mědi, stříbra či zlata za využití modelové reakce redukce 4-nitrofenolu na aminofenol pomocí tetrahydridoboritanu sodného. Sledujte vliv typu a velikosti částic na jejich katalytickou aktivitu.

Chemikálie:

4-nitrofenol, tetrahydridoboritan sodný, disperse nanočástic mědi, stříbra či zlata.

Experimentální vybavení:

Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) pro měření velikosti nanočástic mědi, stříbra či zlata, absorpční spektrofotometr Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) na záznam UV/Vis absorpčních spekter (viz kapitola Charakterizační techniky), pH metr, analytické váhy, odměrné baňky 25 a 100 ml, kádinky 50 ml, plastové či skleněné kyvety, pipety.

Pracovní postup:

Nejdříve si do 100 ml odměrných baněk připravte zásobní roztoky 4-nitrofenolu a tetrahydridoboritanu sodného. Koncentrace zásobních roztoků jsou následující: 4-nitrofenol s upravenou hodnotou pH pomocí zředěného roztoku NaOH na 10 ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), tetrahydridoboritan sodný ($6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), nanočástice mědi, stříbra či zlata jsou již připravené. Roztok tetrahydridoboritanu sodného připravujte jako poslední, kvůli jeho probíhajícímu rozkladu ve vodném prostředí.

Reakční systém připravte následovně: za zásobního roztoku 4-nitrofenolu o koncentraci $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (pH 10) odeberte 2 ml, které napipetujte do křemenné nebo plastové kyvety (konečná koncentrace 4-nitrofenolu činí $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), přidejte 30 μl katalyzátoru v podobě disperze nanočástic mědi, stříbra či zlata o konečné koncentraci $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dále přidejte 455 μl destilované vody a na závěr 0,5 ml čerstvě připraveného tetrahydridoboritanu sodného na konečnou koncentraci v kyvetě $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Celkový objem v kyvetě po přidání všech reagentů činí 3 ml.

Průběh redukce sledujte záznamem absorpčních spekter v rozsahu vlnových délek 250–700 nm v časovém rozsahu 700–1800 vteřin v 5 či 10 sekundových intervalech v závislosti na délce redukčního procesu. S narůstajícím časem klesá absorpční maximum nitrofenolu s $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ a postupně se objevuje pík aminofenolu s $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$. Naměřená absorpční spektra vyexportujte do formátu csv.

Vyhodnocení:

Porovnejte získaná absorpční spektra a sledujte vliv typu a velikosti částic na jejich katalytickou aktivitu při redukci 4-nitrofenolu. Katalytickou aktivitu použitých nanočástic ohodnoťte na základě porovnání rychlostních konstant, které určíte z poklesu absorbance 4-nitrofenolu při 400 nm za aplikace vztahů reakcí odpovídajících kinetice prvního řádu .

Využití nanočástic stříbra pro účely povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie

Detekce molekul v roztoku při velmi nízkých koncentracích je potřebná a důležitá ve vědecko-výzkumných a praktických oblastech chemie, biologie, lékařství a farmacie⁶¹. Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) a zejména povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl (SERRS) jsou základem citlivých spektroskopických technik, jejichž možnosti pro stopovou analýzu jsou v posledních letech aktivně zkoumány^{62,63}. Při analytickém použití SERS a zejména SERRS lze v určitých případech dosáhnout detekčních limitů fluorescenční spektroskopie a při stejném čase získat více strukturních informací než v případě fluorescence. Další výhodou oproti fluorescenci je fakt, že zde nejsou vyžadovány tak velké objemy vzorků, což plyne z kratších relaxačních časů vibrací oproti elektronovým relaxačním časům. To má za následek, že počet Ramanových fotonů, které mohou být vyzářeny molekulou za jednotku času za stavu nasycení, je tisíckrát vyšší než počet fluorescenčních fotonů. Detekční limit SERS a SERRS se pohybuje v oblastech piko až femtomolárních koncentrací^{28,47}. V nedávné době bylo již pomocí SERS docíleno detekce jednotlivých molekul adsorbovaných na jednotlivých částicích stříbra⁶⁴. Pro analytické použití SERS je však požadován vhodný materiál umožňující dostatečné povrchové zesílení a spolehlivý postup přípravy poskytující reprodukovatelné výsledky. Uvedené spektroskopie využívají, mimo jiné, speciálních vlastností kovových částic koloidních rozměrů. Na vhodných materiálech (zdrsněný povrch kovů nebo kovové koloidní částice) může být Ramanův rozptyl zesílen více jak 10^7 krát. Pokud má excitační zdroj vhodnou vlnovou délku, může docházet k resonanci, která poskytuje dodatečné zesílení a pak hovoříme o povrchem zesíleném rezonančním Ramanově rozptylu (SERRS). I když je povrchem zesílený Ramanův rozptyl značně studován již téměř 30 let od svého objevení a v této oblasti byly publikovány tisíce prací, úplné vysvětlení mechanismu zesílení chybí. Mechanismus zesílení lze zhruba rozdělit na elektromagnetický a chemický faktor (efekt)⁶². Elektromagnetický mechanismus zesílení je způsoben značným zesílením elektromagnetického pole v blízkosti kovových částic. V prvním přiblížení lze elektromagnetický faktor

zesílení vyjádřit čtvrtou mocninou poměru celkového elektrického pole v místě adsorbované molekuly a dopadajícího excitačního záření. Elektromagnetický mechanismus nevyžaduje chemisorpci a předpovídá stejné zesílení pro všechny molekuly. Chemický faktor zesílení pochází z interakce chemisorbované molekuly s emitovanými elektrony, jež jsou vytvářeny při excitaci povrchových elektronů částice kovu^{62,64}.

Povrchem zesílený Ramanův rozptyl byl poprvé pozorován u pyridinu na elektrochemicky zdrsňené stříbrné elektrodě. Stříbrné elektrody poskytují účinný materiál pro SERS. Zdrsňení povrchu je však obtížně ovladatelné a charakterizovatelné a proto je reprodukovatelnost zvýšení rozptylu nízká. Pro analytické uplatnění SERS a SERRS byla zkoumána řada kovů (např. Ag, Au, Cu, Al, V, Li, a Na), které byly použity ve formě koloidních suspenzí, filmů uložených na papírovém podkladu nebo na křemenných či teflonových částicích. Bylo zjištěno, že pro viditelnou oblast spektra jsou vhodnými materiály ušlechtilé (Ag, Au, Cu) a alkalické kovy. Běžně používanými materiály jsou koloidní suspenze stříbra. Použití koloidních částic stříbra jako aktivních materiálů pro SERS, má před již zmiňovanými pevnými kovovými povrchy s vhodnými nerovnostmi několik výhod. Těmito výhodami jsou snadná a levná příprava, možnost u určitých metod ovládat velikost a tvar částic (v důsledku toho ovládat plochu povrchu) a možnost sledování stability koloidní suspenze záznamem absorpčního spektra. Naproti tomu nevýhodou je to, že elektromagnetické vlastnosti a povrchové zesílení závisí na stavu agregace kovových částic a také, že příprava vyžaduje úzkostlivě čistá činidla a nádoby. Dokonce při nejvyšší opatrnosti se setkáme se slabou reprodukovatelností i při přípravě koloidních částic stříbra připravovaných stejnou metodou za identických podmínek. Tuto nevýhodu lze značně redukovat např. metodou, jejíž podstatou je zavedení předem určeného množství zárodečných center (malých částic stříbra) do roztoku. Na těchto malých částicích pak dochází k následnému růstu. Změnou koncentrací zárodků pak lze měnit velikost výsledných koloidních částic stříbra.

Nedávné objevy v oblasti SERS spektroskopie ukazují, že jen velmi malý počet stříbrných koloidních částic vykazuje neobvykle vysokou účinnost zesílení. Tyto částice jsou nazývány „hot particles“ a jejich skutečné faktory zesílení SERS mohou být větší než 10^{14} až 10^{15} , z čehož plyne příčný průřez Ramanova rozptylu řádu 10^{-15} cm² na molekulu⁶³. Tato hodnota je srovnatelná, nebo vyšší než hodnota příčného průřezu fluorescenčních barviv⁶⁶. Takto velký faktor zesílení Ramanova rozptylu umožňuje detekci, identifikaci a dynamické studium jednotlivé molekuly adsorbované na jednotlivé částici^{62,64}. Mikroskopickými studiemi bylo zjištěno, že tyto částice mají velikost v rozsahu od 80 do 100 nm⁶³ (110 až 120 nm). Nicméně zastoupení těchto částic ve stříbrném koloidu, připraveném standardními metodami, je pouze 0,1–1 %, což znamená, že jen jedna z tisíce až sta koloidních částic je aktivní. Pomocí selektivní frakcionace lze zastoupení těchto aktivních částic zvýšit na 10–15 %. Dalším získaným poznatkem je, že každá částice vykazuje maximum povrchového zesílení při určité excitační vlnové délce. Tato závislost na vlnové délce není pozorována v běžných studiích SERS, kvůli přítomnosti částic různé velikosti, různého tvaru a s rozmanitými povrchovými defekty. Výsledky ukázaly, že částice excitované při 488 nm mají velikost kolem 70 nm, při 568 nm excitované částice mají velikost kolem 140 nm a konečně při 647 nm excitované částice mají velikost 190–200 nm⁶³. Tyto výsledky souhlasí s dříve uveřejněnými údaji, že částice excitované při 514,5 nm, což je vlnová délka argonového laseru, který se nejběžněji používá při SERS experimentech se stříbrnými koloidy, mají úzký rozsah velikostí od 80 nm do 100 nm.



Obr. 4: Ramanův mikroskop Nicolet DXR (Thermo Scientific, USA; Česká republika)

Úkol č. 9

Využití připravených nanočástic stříbra a zlata v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii

Úkol:

Sledujte vliv koncentrace vybraných anorganických iontů a vliv velikosti částic stříbra nebo zlata na intenzitu zesílení Ramanova signálu.

Chemikálie:

Disperse nanočástic stříbra nebo zlata (viz. Úloha č. 1, 2, 3), NaCl, adenin.

Experimentální vybavení:

Ramanův mikroskop Nicolet DXR (Thermo Scientific) (viz. obr. 4), odměrné baňky 25 a 100 ml, kádinky 25 ml, lodička, plastová lžička, špachtle, křemenné kyvety.

Pracovní postup:

Disperze nanočástic stříbra je již připravena z úlohy č. 1 a 2.

Do kyvety odpipetujte 400 μl připraveného redukci maltosou (případně glukosou, askorbovou kyselinou, či jiným redukčním činidlem), k němu přidejte určité množství destilované vody a 50, resp. 100 μl 1M-NaCl (výsledná koncentrace NaCl v kyvetě bude 25, resp. 50 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$), popřípadě 50, 100, resp. 200 μl 4M-NaCl (výsledná koncentrace NaCl v kyvetě bude 100, 200 resp. 400 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$) tak, aby byl výsledný objem směsi v kyvetě 2 ml. Okamžitě po přidavku chloridových iontů směs důkladně promíchejte a následně přidejte 20 μl $1\cdot 10^{-4}$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ adeninu (výsledná koncentrace adeninu v kyvetě 10^{-6} $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a opět tuto směs důkladně promíchejte. SERS spektrum zaznamenávejte každou 3. minutu po dobu celkových ≈ 20 minut.

Vyhodnocení:

Sledujte vliv různých koncentrací chloridových iontů a vliv velikosti částic na zesílení Ramanova signálu a tento vliv zhodnoťte.

Charakterizační techniky

Dynamický rozptyl světla

Při obecném rozptylu světla je světlo, rozptýlené od různých částic, v náhodné fázi, takže nedochází k jeho interferenci. Při použití laseru je světlo koherentní a po jeho interakci s částicemi k interferenci dochází. Jelikož se malé částice v kapalině pohybují díky Brownovu pohybu náhodnými směry, vzdálenost, kterou musí rozptýlené světlo urazit k detektoru je funkcí času. Rozptýlené světlo může interferovat v závislosti na vzdálenosti, kterou musí urazit k detektoru. Výsledkem jsou fluktuace intenzity rozptýleného světla okolo její průměrné hodnoty. Z fluktuací intenzity se získá korelační funkce, která představuje vztah mezi průměrem intenzity v čase $(t + \tau)$ a v čase t . Při velkém τ (zpoždění) jsou $I(t)$ a $I(t + \tau)$ na sobě nezávislé, zatímco při velmi krátkém zpoždění na sobě závislé jsou. V případě kulovitých částic stejných velikostí lze korelační funkci vyjádřit v jednoduchém exponenciálním tvaru:

$$g(\tau) = \exp(-\tau / \tau_c), \quad (1)$$

kde parametr τ_c je úměrný difúznímu koeficientu D částic:

$$\tau_c = 1/DQ^2, \quad (2)$$

kde Q je vlnový vektor. Veličina τ_c má význam času za který se intenzita vrátí z fluktuace zpět na průměrnou hodnotu.

Vynesáním $\ln g(\tau)$ proti τ se získá τ_c . Hydrodynamický poloměr částic R je poté, za použití Stokes-Einsteinovy rovnice pro difúzní koeficient ($D = kT/6\pi\eta R$) (kde difuze (D) je rovna součinu Boltzmannovy konstanty (k), hydrodynamického poloměru částic (R) a dynamické viskozity rozpouštědla (η)). Hodnota difuzního koeficientu stoupá s teplotou (členem $k_B T$, viskozita kapalného disperzního prostředí s teplotou klesá) a klesá se vzrůstající viskozitou prostředí a s rostoucím poloměrem částic) dán vztahem:

$$R = (kT/6\pi\eta)Q^2 \tau_c \quad (3)$$

Metoda dynamického rozptylu světla je v současné době široce používána pro určení velikosti resp. velikostní distribuce koloidních částic. Obvykle jsou výsledky v přiměřeně dobré shodě s výsledky získanými pomocí elektronové mikroskopie. Určité nesrovnalosti ve výsledcích mohou být přisouzeny buď rozdílu mezi hydrodynamickým poloměrem (který může zahrnovat solvatační obal či naadsorbovanou vrstvu na povrchu částic) a skutečným poloměrem nebo změnám ve velikosti částice vznikajícím při přípravě vzorku pro elektronový mikroskop (vysoušení) či změnám pocházejícím od ozařování elektrony. V případě polydisperzních systémů se musí vzít do úvahy pohyb částic rozdílných velikostí a korelační funkce má poté složitější formu.



Obr. 5: Přístroj Zeta Potential Zeta Plus (90Plus), Brookhaven Instruments Corporation, USA



Obr. 6: Zetasizer NanoZS, Malvern, UK

UV/Vis spektroskopie

Spektroskopie UV/Vis patří mezi jedny z nejstarších a nejvyužívanějších fyzikálně-chemických analytických metod. UV/Vis spektroskopie vyniká přesností měření, citlivostí a také experimentální nenáročností na provedení. Pomocí spektroskopie ve viditelné-ultrafialové oblasti záření můžeme pozorovat absorpci elektromagnetického záření v intervalu od 200 do 800 nm.

Pro měření UV/Vis absorpční spektroskopie rozlišujeme dvě různé metody, a to **kolorimetrii** a **fotometrii**. Kolorimetrie je považována za nejstarší optickou metodu. Princip měření spočívá v porovnávání intenzity zabarvení vzorku a standardu. Měření může být provedeno dvěma způsoby, porovnáváním tloušťky absorbující vrstvy, až dokud se nedosáhne srovnatelné absorbance a druhá metodika spočívá v porovnávání vzorku se sadou různě koncentrovaných roztoků standardu o stejné tloušťce absorpční vrstvy. Principem fotometrie je objektivní měření prošlého zářivého toku. K měření se mohou využívat buď fotometry pracující na principu využití filtrů na vymezení intervalu vlnových délek anebo spektrofotometry, jejichž součástí je monochromátor. Spektrofotometry mohou být buď jednopaprskové či dvoupraprskové.

Molekulová absorpční spektroskopie v UV/Vis oblasti záření se využívá při měření a interpretaci elektronových spekter molekul různých látek, jež jsou schopny absorbovat elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek od 200 do 800 nm. Při měření se jedná o zředěné roztoky molekul těchto látek. Při samotné absorpci záření dochází k excitaci valenčních elektronů, jež jsou součástí vazebných molekulových orbitalů. Oblast záření s vlnovou délkou nižší než 200 nm se označuje jako „vakuová ultrafialová oblast“. Pokud látky absorbují záření o vlnové délce menší než 380 nm, jeví se jako látky bezbarvé, absorbují-li látky z bílého slunečního záření vlnové délky v rozsahu 380 až 770 nm, jeví se jako látky barevné.

UV/Vis spektroskopie se proto často využívá při studiu různě zbarvených sloučenin, včetně studia nanočástic absorbujících ve vhodné vlnové oblasti. Barva látky je určena vlnovou délkou viditelného světla, které není absorbováno.

Jako výstup spektrofotometrického měření je považováno spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnčet, který je definován jako převrácena hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnčtu bude funkcí lineární.



Obr. 7: Absorpční spektrofotometr Specord S600, Analytic Jena AG, Německo

Příloha: Ukázkový protokol

Jméno a příjmení

Ročník, obor

Datum uskutečnění úlohy

Příprava nanočástic stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů maltosou

1. Úkol

Příprava nanočástic stříbra redukcí amoniakálního komplexu stříbrných iontů maltosou. Charakterizace připravených nanočástic metodami dynamického rozptylu světla a UV/Vis absorpční spektroskopie. Ověření vlivu koncentrace komplexotvorného činidla (amoniaku) na vlastnosti připravených nanočástic, zejména na jejich velikost a stabilitu.

2. Chemikálie

Dusičnan stříbrný, maltosa, hydroxid sodný, amoniak (25% vodný roztok), zředěná kyselina dusičná (slouží k očištění použitého laboratorního skla).

3. Experimentální vybavení

Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS - Dynamic Light Scattering) na měření velikosti připravených nanočástic stříbra (viz. obr. 5), absorpční spektrofotometr Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) na záznam UV/Vis absorpčních spekter (viz. obr. 7), pH metr, ultrazvuková lázeň, elektromagnetická míchačka, analytické váhy, odměrné baňky 25 ml, kádinky 50 a 100 ml, kyvety.

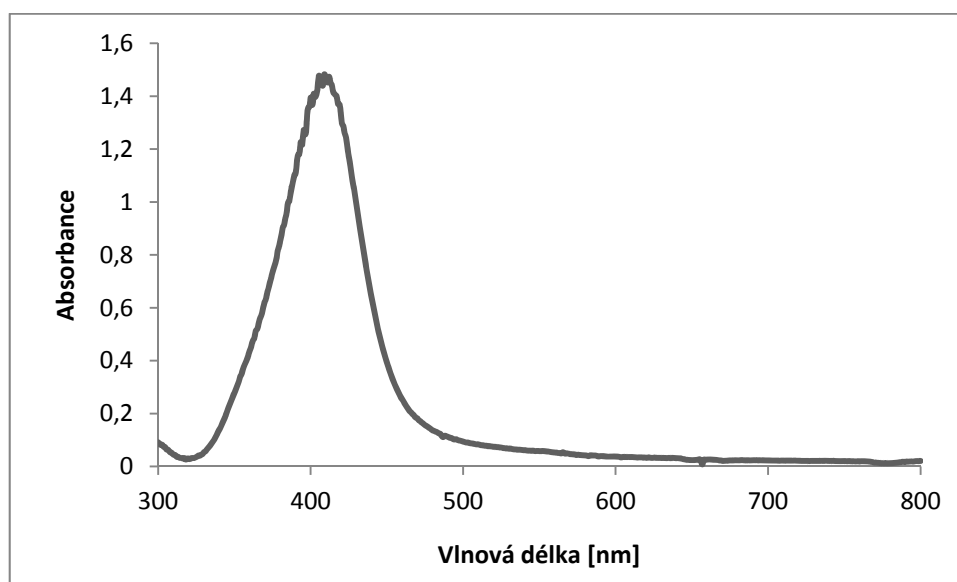
4. Pracovní postup

Nejdříve byly do 25 ml odměrných baněk připraveny zásobní roztoky dusičnanu stříbrného, amoniaku, hydroxidu sodného a maltosy. Koncentrace zásobních roztoků byly následující: $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ maltosa, $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Pro přípravu 25 ml disperze nanočástic stříbra byl použit následující postup. Do kádinky o objemu 50 ml umístěné na elektromagnetické míchače se za stálého míchání přidávaly roztoky v tomto pořadí: 5 ml $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$, 1,25 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$, 12,75 ml destilované vody, 1 ml $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Do této reakční směsi se nakonec rychle vpravilo 5 ml $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku maltosy. Roztok se pak míchal pomocí elektromagnetické míchačky, dokud nedošlo ke změně barvy na medově žlutou. Redukce byla dokončena přibližně za 3 až 5 minut. Výše uvedená použitá množství roztoků platila pro finální koncentraci amoniaku $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro dosažení finálních koncentrací $0,0025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $0,075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ bylo nutné upravit množství přidávaného roztoku amoniaku a deionizované vody. Objem reakční směsi, před přidávkem roztoku redukční látky, musel vždy činit 20 ml. Reakční časy se v případě vyšších koncentrací amoniaku postupně prodlužovaly až po desítky minut v případě nejvyšší koncentrace amoniaku. Po dokončení reakce bylo nutné proměřit hodnotu pH připravené disperze (měla by se nacházet okolo hodnoty 11,5). V případě nižších či vyšších hodnot (více jak 0,2 jednotky pH) bylo nutné pozměnit přídavek roztoku hydroxidu sodného a reakci zopakovat. U připravených disperzí byly změřeny velikosti nanočástic pomocí metody dynamického rozptylu světla a zaznamenáno UV/Vis absorpční spektrum. Pro záznam absorpčního spektra však bylo potřeba disperzi 10krát naředit. Naměřené absorpční spektrum bylo vyexportováno do formátu csv a následně byl vypracován protokol o provedené práci.

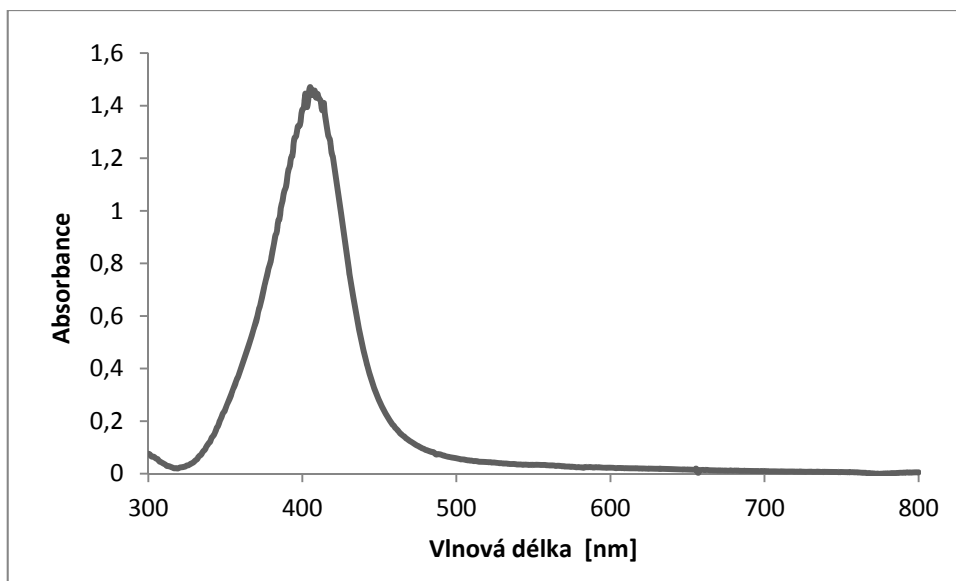
5. Vyhodnocení:

Tabulka: Srovnání velikostí vzniklých nanočástic stříbra, jejich polydisperzity (PDI) a pH v závislosti na různých koncentracích použitého amoniaku

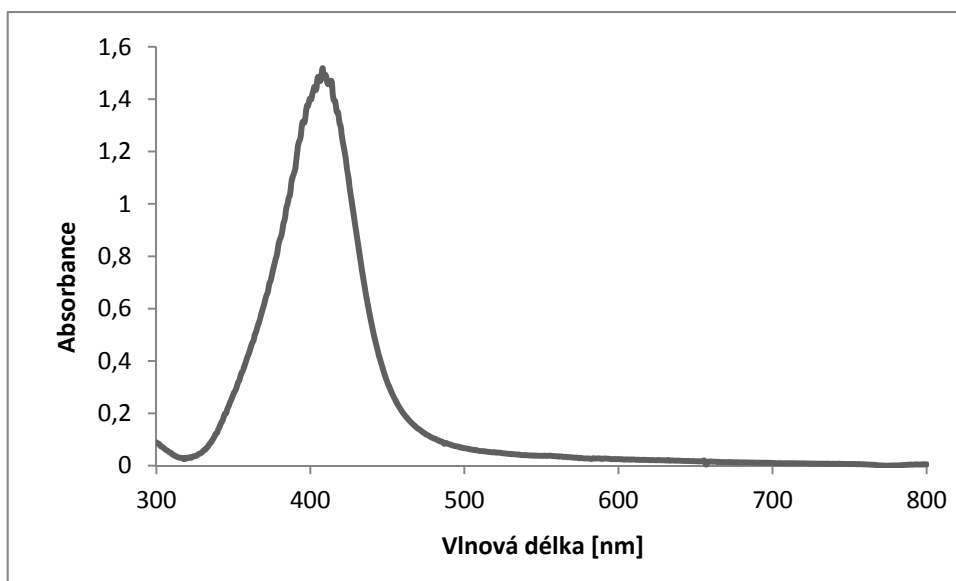
Koncentrace NH_3 [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	Velikost částic [nm]	PDI	pH
0,005	40,00	0,300	11,50
0,01	27,00	0,100	11,50
0,02	30,00	0,200	11,50
0,05	31,00	0,200	11,50



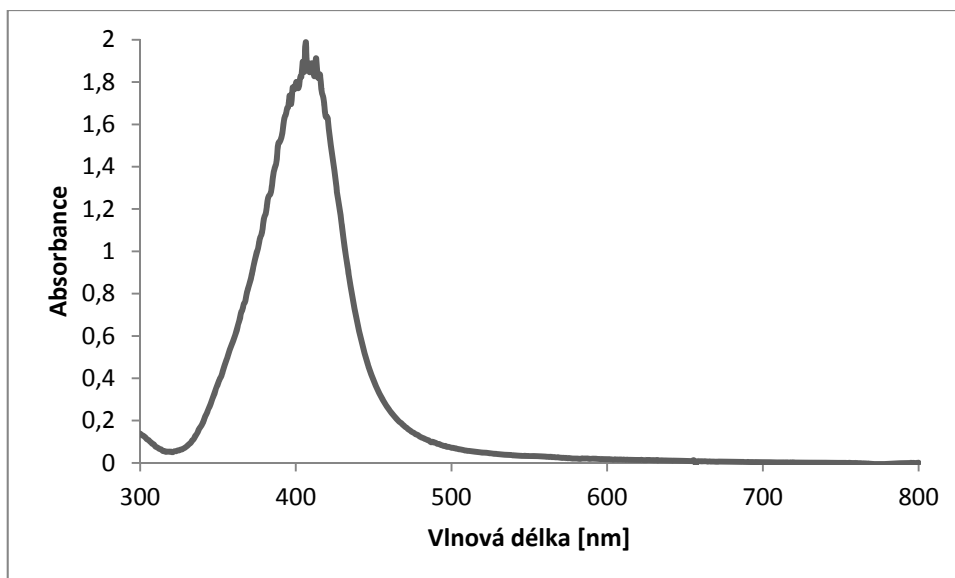
Obrázek č. 1: Graf závislosti absorpce na vlnové délce pro použitou koncentraci amoniaku $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Obrázek č. 2: Graf závislosti absorbance na vlnové délce pro použitou koncentraci amoniaku $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Obrázek č. 3: Graf závislosti absorbance na vlnové délce pro použitou koncentraci amoniaku $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Obrázek č. 4: Graf závislosti absorbance na vlnové délce pro použitou koncentraci amoniaku $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

5. Závěr

Dle naměřených hodnot velikostí nanočástic bylo prokázáno, že nejmenší nanočástice stříbra s nejnižší hodnotou PDI byly získány za použití $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ amoniaku, tomuto zjištění odpovídá i průběh a tvar absorpčního spektra s charakteristickým maximem kolem hodnoty vlnové délky 410 nm. Oproti tomu, největší nanočástice byly získány za použití amoniaku $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Stabilita všech připravených disperzí nanočástic stříbra byla s ohledem na průběhy UV/Vis absorpčních spekter vyhodnocena jako přijatelná.

Seznam použité literatury

1. S. Lecomte; P. Matejka; M. H. Baron: *Langmuir* **14**, 4373-4377, (1998)
2. S. Sanchez-Cortes; J. V. Garcia-Ramos: *Langmuir* **16**, 764-770, (2000)
3. J. A. Creighton; C. G. Blatchford; M. G. Albrecht: *J Chem Soc Faraday Trans 2* **75**, 790-798, (1979)
4. D. L. Van Hying; C. F. Zukoski: *Langmuir* **14**, 7034-7046, (1998)
5. A. Henglein: *Chem Mater* **10**, 444-450, (1998)
6. J. A. Baldwin; B. Vlckova; M. P. Andrews; I. S. Butler: *Langmuir* **13**, 3744-3751, (1997)
7. U. Nickel; A. Z. Castell; K. Poppl; S. Schneider: *Langmuir* **16**, 9087-9091, (2000)
8. D. Graham; W. E. Smith; A. M. T. Linacre; C. H. Munro; N. D. Watson; P. C. White: *Anal Chem* **69**, 4703-4707, (1997)
9. J. C. Jones; C. McLaughlin; D. Littlejohn; D. A. Sadler; D. Graham; W. E. Smith: *Anal Chem* **71**, 596-601, (1999)
10. C. H. Munro; W. E. Smith; M. Garner; J. Clarkson; P. C. White: *Langmuir* **11**, 3712-3720, (1995)
11. Y. D. Yin; Z. Y. Li; Z. Y. Zhong; B. Gates; Y. N. Xia; S. Venkateswaran: *J Mater Chem* **12**, 522-527, (2002)
12. T. H. James; e. al. In *The Theory of the Photographic Process*; MacMillan Publishing Co.: New York, (1977)
13. L. Kvítek; R. Pucek; P. Pikal; R. Novotny: *Acta Univ Palacki Olomuc, Fac Rerum Natur Chemica* **38**, 33-40, (1999)
14. A. Henglein: *Chem Mater* **10**, 444-450, (1998)
15. M. Prochazka; P. Mojzes; J. Stepanek; B. Vlckova; P. Y. Turpin: *Anal Chem* **69**, 5103-5108, (1997)
16. I. Srnova; M. Prochazka; B. Vlckova; J. Stepanek; P. Maly: *Langmuir* **14**, 4666-4670, (1998)
17. F. Mafune; J. Kohno; Y. Takeda; T. Kondow; H. Sawabe: *J Phys Chem B* **104**, 9111-9117, (2000)
18. R. L. Garrell: *Anal Chem* **61**, A401-A411, (1989)
19. D. A. Schultz: *Curr Opin Biotechnol* **14**, 13-22, (2003)

20. K. L. Kelly; E. Coronado; L. L. Zhao; G. C. Schatz: *J Phys Chem B* **107**, 668-677, (2003)
21. A. J. Haes; R. P. Van Duyne: *J Am Chem Soc* **124**, 10596-10604, (2002)
22. P. A. Lambert, *Advanced Drug Delivery Reviews*, (2005)
23. **57**(10): p. 1471-1485 L. Balogh; D. R. Swanson; D. A. Tomalia; G. L. Hagnauer; A. T. McManus: *Nano Lett* **1**, 18-21, (2001)
24. S. Magdassi; A. Bassa; Y. Vinetsky; A. Kamyshny: *Chem Mater* **15**, 2208-2217, (2003)
25. Newman, J. D. S.; Blanchard, G. J. *Langmuir* **22**, 5882-5887, (2006)
26. Vargas-Hernandes, Mariscal M. M., Esparaza R., Yacaman M. J.: *Applied Physics Letters* **96**, article number: 213115, (2010)
27. P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner: *Phys. Rev. Lett.* **93**, (2004)
28. J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki: *Nano Lett.* **8**, 661-667, (2008)
29. J. P. Ruparelia, A. K. Chatterjee, S. P. Duttagupta: *Acta Biomat.* **4**, 707-716, (2010)
30. J. Pacák: *Stručné základy organické chemie*, SNTL, Praha (1978)
31. V. Kalous: *Základy fyzikálně chemických metod*, SNTL, Praha (1963)
32. Y. F. Wang, T. Asefa: *Langmuir* **26**, 7469-7474, (2010)
33. C. W. Wu, B. P. Mosher, T. F. Zeng: *J. Nanopart. Res.* **8**, 965-969, (2006)
34. G. Mie: *Ann. Phys.* **25**, 377-445, (1908)
35. H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek: *Langmuir* **13**, 172-175, (1997)
36. R. Prucek, L. Kvítek, A. Panáček: *J. Mater. Chem.* **19**, 8463-8469, (2009)
37. L. Kvítek, A. Panáček: *Koloidní chemie*, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc (2006)
38. N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken: *Chem. Mater.* **10**, 1446-1452, (1998)
39. L. Bartovská, M. Šišková: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, PRAHA (1999)
40. R. Prucek, L. Kvítek, A. Panáček: *J. Mater. Chem.* **19**, 8463-8469, (2009)
41. P. Kanninen, C. Johans, J. Merta: *J. Colloid Interf. Sci.* **318**, 88-95, (2008)
42. M. Grouchko, A. Kamyshny, S. Magdassi: *J. Mater. Chem.* **19**, 3057-3062, (2009)
43. Zboril R., Mashlan M., Petridis D.: *Chem. Mater.* **14**, 969, (2002)

44. Hermanek M., Zboril R., Mashlan M., Machala L., Schneeweiss O.: *J. Mater. Chem.* **16**, 1273, (2006)
45. J. Lee, T. Isobe, M. Senna, *Colloids Surf. A* **109**, 121, (1996)
46. Bee, R. Massart, S. Neveu, J.: *Magn. Mater.* **149**, 6, (1995)
47. R. Zbořil, Nanočástice oxidů železa připravené reakcí v pevné fázi: mechanismus tvorby, vlastnosti, aplikace. Olomouc, 2005. 40 s. Habilitační práce na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci na katedře fyzikální chemie.
48. A.J. Heas, S. Zou, J. Zhao, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne: *American Chemical Society*, 10905–10914, (2006)
49. T. Endo, K. Kerman, N. Nagatani, H.M. Hiepa, D. Kim, Y. Yonezawa, K. Nakano, E. Tamiya: *Analytical Chemistry* **78**, 6465–6475, (2006)
50. T. Endo, K. Kerman, N. Nagatani, Y. Takamura, E. Tamiya: *Anal. Chem.* **77**, 6976–6984, (2005)
51. E. M. Hicks, O. Lyandres, W.P. Hall, S. Zou, M.R. Glucksberg, R.P. Van Duyne: *J. Phys. Chem. C* **111**, 4116–4124, (2007)
52. J. Zhao, L. Jensen, J. Sung, S. Zou, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7647 – 7656 (2007)
53. R. L. McCreery: Raman spectroscopy of chemical analysis, The Ohio State University, John Wiley & Sons, Inc., (2000)
54. J.-M. Laval, J. Chopineau, D. Thomas: *Tibtech* **13**, 474 – 481, (1995)
55. A. W. Adamson, A.P. Gast: *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., (1997)
56. Y. Shiraishi; N. Toshima: *J Mol Catal A-Chem* **141**, 187-192, (1999)
57. J. Novák: Fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha (2007)
58. B. Wichterlová: Heterogenní katalýza, Informační seminář pro učitele, ÚFCH JH AV ČR, Praha (2005)
59. J. Mollin: Heterogenní systémy II., skripta PŘF UP, Olomouc (1988)
60. J. Pacák: Stručné základy organické chemie, SNTL, Praha (1978)
61. T. Vankeirsbilck; A. Vercauteren; W. Baeyens; G. Van der Weken; F. Verpoort; G. Vergote; J. P. Remon: *Trac-Trend Anal Chem* **21**, 869-877, (2002)
62. M. Michaels; M. Nirmal; L. E. Brus: *J Am Chem Soc* **121**, 9932-9939, (1999)

63. S. R. Emory; W. E. Haskins; S. Nie: *J Am Chem Soc* **120**, 8009-8010, (1998)
64. K. Kneipp; Y. Wang; H. Kneipp; L. T. Perelman; I. Itzkan; R. Dasari; M. S. Feld: *Phys Rev Lett* **78**, 1667-1670, (1997)
65. S. M. Nie; S. R. Emery: *Science* **275**, 1102-1106, (1997)
66. S. R. Emory; S. Nie: *J Phys Chem B* **102**, 493-497, (1998)