

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235917**  
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409821**

(22) Data zgłoszenia: **20.10.2014**

(51) Int.Cl.  
**B82B 3/00 (2006.01)**  
**B22F 1/00 (2006.01)**  
**B22F 1/02 (2006.01)**

(54) **Sposób wytwarzania pustych w środku nanocząstek złota zabezpieczonych nanometrową warstwą krzemionki, puste w środku nanocząstki złota pokryte nanometrową warstwą krzemionki oraz ich zastosowanie jako nanorezonatorów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**25.04.2016 BUP 09/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**16.11.2020 WUP 18/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet Warszawski, Warszawa, PL**  
**Instytut Wysokich Ciśnień**  
**Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, PL**  
**TOP GAN Spółka z ograniczoną**  
**odpowiedzialnością, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Andrzej Kułelski, Warszawa, PL**  
**Dorota Aleksandrowska, Warszawa, PL**  
**Jan Krajczewski, Warszawa, PL**  
**Michał Leszczyński, Mysiadło, PL**  
**Jan Weyher, Kanie, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Magdalena Tagowska**

**PL 235917 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pustych w środku nanocząstek złota pokrytych nanometrową warstwą krzemionki, puste w środku nanocząstki złota pokryte nanometrową warstwą krzemionki oraz ich zastosowanie jako nanorezonatorów.

W praktyce często określa się skład chemiczny warstwy powierzchniowej różnych materiałów. Analizę taką można prowadzić wieloma różnicowanymi względem siebie metodami, przy czym znaczna część dostępnych technik badawczych pozwala jedynie na określanie składu powierzchni próbki, która to próbka znajduje się w wysokiej próżni. W wielu przypadkach interesuje nas jednak wyznaczenie składu powierzchni badanego obiektu znajdującego się w warunkach *in situ*, czyli, na przykład, w gazie o „normalnym” lub podwyższonym ciśnieniu lub też w cieczy. Przeprowadzenie analizy powierzchniowej próbki znajdującej się w cieczy lub powietrzu jest szczególnie istotne w przypadku obiektów biologicznych, dla których umieszczenie próbki w próżni powoduje zazwyczaj nieodwracalną zmianę jej struktury, a nawet jej zniszczenie.

W roku 2010 Tian i wsp. [*Nature* 464 (2010), 392–395] zaproponowali nową technikę analityczną o nazwie *SHINERS* (od ang. *S*hell-*I*solated *N*anoparticle-*E*nhanced *R*aman *S*pectroscopy), która pozwala na zarejestrowanie widma oscylacyjnego molekuł tworzących fazę powierzchniową (w tym próbek biologicznych) w warunkach *in situ*. Metoda ta polega na rejestracji widma Ramana z analizowanej powierzchni, która przed przeprowadzeniem pomiaru pokrywana jest nanocząstkami metalu efektywnie podtrzymującego rezonans plazmonów powierzchniowych (określanymi również jako nanorezonatory). Używane nanocząstki są otoczone bardzo ciekłą (rzędu kilku nanometrów) przezroczystą warstwą ochronną (na przykład z  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), która chroni przed bezpośrednim kontaktem metalu z badaną próbką. Otrzymane w ten sposób nanorezonatory elektromagnetyczne, po ich osadzeniu na próbce, powodują lokalnie znaczne zwiększenie natężenia pola elektrycznego promieniowania elektromagnetycznego padającego na próbkę. W przypadku rejestracji widma Ramana powierzchni pokrytej nanorezonatorami obserwuje się więc ogromny wzrost intensywności sygnału od molekuł znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie rezonatora. Stosując tę technikę badawczą można określać w warunkach *in situ* skład chemiczny powierzchni różnych układów, w tym układów biologicznych (na przykład ścian komórkowych). Ideę pomiarów *SHINERS* ilustruje Fig. 1.

W stanie techniki podejmowane były próby opracowywania nowych materiałów do zastosowania jako nanorezonatory w *SHINERS*. Testowano, między innymi, wykorzystanie różnych metali (np. Au lub Ag), różnych warstw ochronnych (np.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{MnO}_2$ ), różnych kształtów nanorezonatorów (np. nanorezonator kulisty, lub w postaci pręta), czy też różnych rozmiarów poszczególnych elementów nanoukładu [Lin i wsp., *J. Electroanal. Chem.* 688 (2013) 5–11]. Dodatkowo, w celu zwiększenia wysokiej czułości, dobrej powtarzalności uzyskiwanych wyników oraz skuteczności utrzymywania natywnej konformacji biocząsteczek zaproponowano modyfikację powierzchni nanocząstek grupami anionowymi (publikacja CN103604798).

Jednakże, znane ze stanu techniki nanorezonatory wykazują pewne niedogodności, takie jak ograniczone zastosowanie w przypadku analizy z wykorzystaniem promieniowania laserowego o większej długości fali. W szczególności, w warunkach takich istotnemu obniżeniu może ulec czułość pomiaru. Dlatego też wciąż istnieje zapotrzebowanie na opracowanie nowych materiałów, które mogłyby być wykorzystywane w metodzie *SHINERS* bez wskazanych powyżej ograniczeń. Twórcy niniejszego wynalazku opracowali więc nowy rodzaj nanorezonatorów nadających się do tego celu.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania pustych w środku nanocząstek złota pokrytych nanometrową warstwą krzemionki obejmujący etapy:

- (a) wytwarzania pustych w środku nanocząstek złota
- (ii) otrzymaną w etapie (i) zawieszinę nanocząstek kobaltu pozostawia się do całkowitej hydrolizy bromowodorku sodu, a następnie
- (iii) otrzymane w punkcie (ii) nanocząstki kobaltu poddaje się działaniu kwasu chlorozłotowego przez zmieszanie roztworu nanocząstek kobaltu z punktu (ii) z roztworem wodnym kwasu chlorozłotowego z wytworzeniem pustych w środku nanocząstek Au, przy czym liczba jonów  $\text{AuCl}_4^-$  wynosi mniej niż 2/3 liczby moli metalicznego kobaltu,
- (b) pokrywania pustych w środku nanocząstek złota otrzymanych w etapie (a) nanometrową warstwą krzemionki przez dodawanie do roztworu nanocząstek Au otrzymanych w etapie (a) wodnego roztworu alkoksylsilanu, ewentualnie podstawionego grupą aminoalkilową, a następnie dodawanie roztworu krzemianu sodu o stężeniu o stężeniu 0,1–100 mM

i o wartości pH w zakresie 7–13, otrzymanego przez dodanie do wody roztworu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  i roztworu  $\text{HCl}$ , przy czym etap ten prowadzi się przez 3–5 dni w temperaturze pokojowej w warunkach ciągłego mieszania, oraz

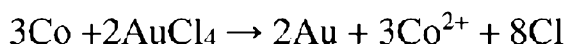
c) oczyszczania z nadmiaru krzemionki pustych w środku nanocząstek złota pokrytych nanometrową warstwą krzemionki przez kilkukrotne odwirowywanie roztworu otrzymanego w etapie (b), zlewanie supernatantu znad żwirowanych nanocząstek i ponowne zawieszanie nanocząstek w wodzie.

W korzystnej postaci wykonania alkilosilanem stosowanym w etapie (b) jest 3-aminopropylotrimetoksylan.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie nanocząstek otrzymanych sposobem według wynalazku jako nanorezonatorów w metodzie *SHINERS*.

W wyniku dodania różnych ilości kwasu chlorozłotowego uzyskując puste w środku nanocząstki Au o różnej średnicy wnęki wewnętrznej.

Reakcja zastąpienia kobaltu złotem w nanocząstkach kobaltu zachodzi zgodnie z równaniem:



W wyniku dodania do zolu nanocząstek kobaltu różnych ilości kwasu chlorozłotowego otrzymywany jest zol nanocząstek złota pustych w środku o różnych zabarwieniach: od odcieni niebieskich – dla najmniejszych stężeń  $\text{HAuCl}_4$ , przez fioletowe, do odcieni czerwonych – dla największych stężeń  $\text{HAuCl}_4$ . Różnica barw wynika z różnej grubości skorupki Au nanocząstek złota pustych w środku. W przypadku gdy do zolu nanocząstek kobaltu dodaje się mniejszą ilość kwasu chlorozłotowego skorupka nanocząstki Au jest cienka z racji małej ilości złota. Natomiast, gdy do zolu nanocząstek kobaltu dodaje się dużą ilość jonów  $\text{AuCl}_4^-$ , możliwe jest otrzymanie nanocząstek Au prawie pełnych w środku, ponieważ nanocząstki Au zarastają do środka.

Postać nanocząstek Au otrzymywanych w etapie (a) sposobu według wynalazku, tj. to czy są one puste w środku czy też wypełnione, zależy od stosunku molowego kobaltu zawartego w nanocząstkach do jonów  $\text{AuCl}_4^-$ . Jeśli liczba moli dodanych jonów  $\text{AuCl}_4^-$  jest równa lub większa od 2/3 liczby moli metalicznego kobaltu, to powstają wtedy nanocząstki Au wyglądające na „lite” (tj. nanocząstki wypełnione). Jeśli jonów  $\text{AuCl}_4^-$  jest mniej niż 2/3 liczby moli metalicznego kobaltu, to powstają wtedy skorupki Au, a nieprzereagowany kobalt jest utleniany tlenem z powietrza, dzięki czemu otrzymywane są puste w środku nanocząstki Au.

Wyżej wskazany stosunek kobaltu do jonów  $\text{AuCl}_4^-$ , tj. 1:2/3, nie tylko wynika ze stechiometrii reakcji zastępowania kobaltu złotem w nanocząstkach kobaltu, ale został również potwierdzony eksperymentalnie. Istotne jest zatem, aby w sposobie według wynalazku zastosować jony  $\text{AuCl}_4^-$  w ilości mniejszej niż 2/3 moli kobaltu, otrzymując w ten sposób nanocząstki puste w środku. Szczególnie korzystne jest zastosowanie jonów  $\text{AuCl}_4^-$  w ilości wynoszącej około 20% liczby moli kobaltu, ponieważ otrzymywane są w takich warunkach puste w środku nanocząstki Au o najbardziej pożądanym właściwościach spektroskopowych.

Należy przy tym podkreślić, że otrzymane, puste w środku nanocząstki złota, mają zbliżoną średnicę zewnętrzną, ponieważ wszystkie powstały na matrycy nanocząstek kobaltu otrzymanego w takich samych warunkach.

Fig. 2 przedstawia obraz TEM pustych w środku nanocząstek złotych otrzymanych w etapie (a) sposobu według wynalazku. Fig. 3 przedstawia widma UV-VIS nanocząstek złota pustych w środku uzyskanych z zastosowaniem różnych ilości kwasu chlorozłotowego złotych, zlewanie supernatantu znad żwirowanych nanocząstek i ponowne zawieszanie ich w wodzie destylowanej.

Dużą zaletą opracowanego przez Twórców niniejszego wynalazku sposobu wytwarzania nanocząstek jest to, że w procesie pokrywania nanometrową warstwą krzemionki (tj. w procesie szklenia), nanocząstki złota pozostają stabilne. Na Fig.4 przedstawiono obrazy TEM nanocząstek złotych pustych w środku i pokrytych nanometrową warstwą krzemionki, otrzymanych sposobem według wynalazku. Jak zilustrowano na obrazach TEM puste w środku nanocząstki złote nie ulegają zniszczeniu w procesie szklenia. Kolejną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że nanocząstki Au otrzymane w etapie (a) nie wymagają oczyszczania przed poddaniem ich dalszej obróbce w etapie (b).

Przedmiotem niniejszego wynalazku są także puste w środku nanocząstki złota pokryte nanometrową warstwą krzemionki. W szczególności wynalazek dotyczy nanocząstek otrzymanych sposobem według wynalazku.

Puste w środku, pokryte nanometrową warstwą krzemionki nanocząstki złota według wynalazku znajdują zastosowanie jako nanorezonatory w metodzie *SHINERS*. Dlatego też kolejnym przedmio-

tem wynalazku jest zastosowanie nanocząstek według wynalazku jako nanorezonatorów w metodzie *SHINERS*. Zaletą zastosowania pustych w środku, pokrytych nanometrową warstwą krzemionki nanocząstek złota według wynalazku w porównaniu do zabezpieczonych  $\text{SiO}_2$ , dotychczas stosowanych „litych” nanorezonatorów Au, jest przesunięcie w stronę dłuższych fal maksimum absorpcji promieniowania elektromagnetycznego (patrz Fig. 5). Dzięki przesunięciu pasma absorpcyjnego w stronę dłuższych fal udaje się uzyskać lepsze parametry pracy nanorezonatora w przypadku wykorzystania promieniowania laserowego o większej długości fali (przykład zastosowania przedstawiono na Fig. 6).

Dodatkową zaletą rozwiązań według wynalazku jest to, że podczas wytwarzania nanocząstek według wynalazku na otrzymanie pustej w środku struktury zużywa się mniej złota niż jest to konieczne w przypadku wytwarzania analogicznej litej struktury znanej ze stanu techniki.

Przedmiot niniejszego wynalazku uwidoczniono na rysunku, na którym:

Figura 1 przedstawia zasady znanych ze stanu techniki pomiarów *SHINERS*;

Figura 2 przedstawia obraz TEM nanocząstek Au pustych w środku otrzymanych w Przykładzie 1 przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$  (a), 60  $\mu\text{l}$  (b) i 80  $\mu\text{l}$  (c) 0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M;

Figura 3 przedstawia widma UV-vis nanocząstek złota pustych w środku otrzymanych w Przykładzie 1 przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$ , 35  $\mu\text{l}$ , 60  $\mu\text{l}$ , 80  $\mu\text{l}$  oraz 120  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (widma oznaczone jako 25, 35, 60, 80 i 120, odpowiednio).

Figura 4 przedstawiono obrazy TEM pustych w środku nanocząstek złotych pokrytych nanometrową warstwą krzemionki otrzymanych w Przykładzie 2:

(a), (b) – puste w środku nanocząstki Au otrzymane przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M,

(c), (d) – puste w środku nanocząstki Au otrzymane przy zastosowaniu 60  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego,

(e), (f) – puste w środku nanocząstki Au otrzymane przy zastosowaniu 80  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M;

Figura 5 przedstawia widma UV-vis nanocząstek złota:

- widmo oznaczone jako 25 – widmo dla nanocząstek pustych w środku otrzymanych w Przykładzie 1 przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (tj. dla nanocząstek Au pustych w środku, ale niepokrytych nanometrową warstwą krzemionki),
- widmo oznaczone jako 25@ $\text{SiO}_2$  – widmo dla nanocząstek pustych w środku otrzymanych w Przykładzie 2 przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (tj. dla nanocząstek Au pustych w środku i pokrytych nanometrową warstwą krzemionki),
- widmo oznaczone jako 80 – widmo dla nanocząstek prawie litych otrzymanych w Przykładzie 1 przy zastosowaniu 80  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (tj. dla nanocząstek Au prawie całkowicie wypełnionych, ale niepokrytych nanometrową warstwą krzemionki),
- widmo oznaczone jako 80@ $\text{SiO}_2$  – widmo dla nanocząstek prawie litych otrzymanych w Przykładzie 2 przy zastosowaniu 80  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (tj. dla nanocząstek Au prawie całkowicie wypełnionych i pokrytych nanometrową warstwą krzemionki);

Figura 6 przedstawia widma Ramana: (a) płytki Au, na powierzchni której osadzono chemicznie monowarstwę kwasu p-merkaptobenzoowego, (b) płytki Au, na powierzchni której osadzono chemicznie monowarstwę kwasu p-merkaptobenzoowego, a następnie osadzono warstwę pustych w środku nanocząstek Au (bez warstwy krzemionki), (c) płytki Au, na powierzchni której osadzono chemicznie monowarstwę kwasu p-merkaptobenzoowego, a następnie osadzono warstwę pustych w środku nanocząstek Au zabezpieczonych warstwą nanometrowej krzemionki. Długość linii wzbudzącej 633 nm.

#### PRZYKŁADY

##### Przykład 1. Sposób wytwarzania pustych w środku nanocząstek Au

(a) Wytwarzanie roztworu nanocząstek kobaltu przez redukcję chlorku kobaltu borowodorkiem sodu w warunkach beztlenowych

Do dwóch kolb trójszyjnych (każda o pojemności 250 ml) wprowadzono po 100 ml wody destylowanej oraz po 100  $\mu\text{l}$  0,4 M chlorku kobaltu ( $\text{CoCl}_2$ ). Następnie dodano po 600  $\mu\text{l}$  wcześniej przygotowanego 0,1 M roztworu cytrynianu sodu. Aparatura została szczelnie zamknięta i podłączono strumień gazu obojętnego – argonu – tak, aby dochodził bezpośrednio do roztworu. Po kilku minutach, gdy uzyskano warunki beztlenowe, do kolb, przez niewielki otwór, wstrzyknięto bardzo szybko po 100  $\mu\text{l}$  1 M borowodorku sodu ( $\text{NaBH}_4$ ) i natychmiast uszczelniono aparaturę, aby nie dopuścić do niej powietrza. Reakcja rozpoczęła się od razu, a roztwór z bezbarwnego zmienił się w brązowo-szary, wskazując na redukcję  $\text{Co(II)}$  z wytworzeniem nanocząstek kobaltu. Obserwowano również wydzielanie się z mieszaniny reakcyjnej gazu (wodoru). Mieszaninę pozostawiono pod ciągłym dopływem argonu na około 40–60 minut, aby umożliwić praktycznie całkowitą hydrolizę reduktora, tj. do momentu, gdy wodór przestaje się wydzielać. Istotne jest to, aby przed rozpoczęciem następnego etapu reakcji (tj. przed dodaniem kwasu chlorozłotowego), reakcja hydrolizy  $\text{NaBH}_4$  była zakończona, ponieważ reduktor ten powodowałby redukcję złota.

*b) Wytwarzanie pustych w środku nanocząstek złota w reakcji galwanicznego zastąpienia kobaltu*

W sześciu naczynkach przygotowano roztwory kwasu chlorozłotowego  $\text{HAuCl}_4$  przez umieszczenie w każdym z nich po 10 ml wody destylowanej i dodanie, odpowiednio, 25  $\mu\text{l}$ , 35  $\mu\text{l}$ , 50  $\mu\text{l}$ , 60  $\mu\text{l}$ , 80  $\mu\text{l}$  oraz 120  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego.

Do każdego z sześciu naczynek dodano po 30 ml przygotowanego w etapie (a) roztworu nanocząstek kobaltu. Aby zapobiec jego utlenieniu, roztwór nanocząstek kobaltu był przenoszony bardzo szybko (niezwłocznie po odłączeniu dopływu argonu do kolb trójszyjnych, w których prowadzono syntezę nanocząstek kobaltu).

Po dodaniu roztworu nanocząstek kobaltu, roztwory w naczynkach natychmiast zmieniały kolor. W zależności od zawartości kwasu chlorozłotowego przybierały barwę od odcieni niebieskich – dla najmniejszych stężeń  $\text{HAuCl}_4$  przez fioletowe, do odcieni czerwonych – dla największych stężeń  $\text{HAuCl}_4$ .

Otrzymane w ten sposób puste w środku nanocząstki (nanosfery) złota mają zbliżoną średnicę zewnętrzną, ponieważ powstały na matrycy nanocząstek kobaltu otrzymanych w takich samych warunkach. Jednakże różnią się one grubością warstwy złota (tj. grubością złotej skorupki). W przypadku, gdy do roztworu dodaje się tylko 25  $\mu\text{l}$  kwasu chlorozłotowego skorupka pustych w środku nanocząstek złota jest cienka z racji małej ilości złota. Natomiast kiedy stosuje się aż 120  $\mu\text{l}$  kwasu chlorozłotowego, otrzymane nanocząstki są prawie pełne (tj. przypominają nanocząstki lite), ze względu na dużą ilość jonów  $\text{AuCl}_4^-$  i narastanie warstwy złota do środka nanocząstki w procesie galwanicznego zastępowania kobaltu. W związku z różną grubością skorupki roztwory nanocząstek przyjmują różne barwy.

Fig. 2 przedstawia obrazy TEM nanocząstek Au otrzymanych powyższą metodą przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$  [obraz (a)], 60  $\mu\text{l}$  [obraz (b)] i 80  $\mu\text{l}$  [obraz (c)] 0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M. Z obrazu (c) widoczne jest, że nanocząstki otrzymane przy zastosowaniu 80  $\mu\text{l}$ , 1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M są prawie całkowicie wypełnione (tj. są praktycznie litymi nanocząstkami) i mogą stanowić porównanie dla pustych w środku nanocząstek Au, które były przygotowane z zastosowaniem 25  $\mu\text{l}$ , 35  $\mu\text{l}$  oraz 60  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M. Z zamieszczonych obrazów TEM o wynika również, że niezbędne jest dostosowanie warunków wyżej wskazanej syntezy, aby zapewnić otrzymywanie pustych w środku nanocząstek. Szczególnie korzystne, puste w środku nanocząstki Au (tj. te o najcieńszej skorupce) otrzymano z zastosowaniem 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego. Zatem szczególnie korzystne są nanocząstki dla których liczba dodanych moli złota wynosiła około 20% liczby wykorzystanych moli kobaltu.

Fig. 3 przedstawia widma UV-vis nanocząstek złota pustych otrzymanych wyżej wskazanym sposobem przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$ , 35  $\mu\text{l}$ , 60  $\mu\text{l}$ , 80  $\mu\text{l}$  oraz 120  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (widma oznaczone jako 25, 35, 60 80 i 120, odpowiednio). Dodanie mniejszej ilości kwasu chlorozłotowego zapewnia otrzymanie nanocząstek Au o cieńszej skorupce, których maksimum absorpcji przesunięte jest w stronę długofalową.

**P r z y k ł a d 2. Sposób pokrywania pustych w środku nanocząstek Au warstwą krzemionki**

Do fiołki zawierającej 7 ml roztworu pustych w środku nanocząstek złota otrzymanych w Przykładzie 1 dodano 93  $\mu\text{l}$  wodnego roztworu 1 mM 3-aminopropylotrimetoksylsilanu (APTMS) i mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej z zastosowaniem mieszadła magnetycznego. W tym czasie

przygotowano świeży roztwór krzemianu sodu o pH 10–11 przez dodanie do 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  0,2 ml 26,5% roztworu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , i 0,5 ml 1 M  $\text{HCl}$ . Następnie, dodano go do fiołki w ilości 746  $\mu\text{l}$  i kontynuowano mieszanie przez kolejne kilka minut. Potem, tak przygotowany i cały czas mieszany roztwór został pozostawiony na 3 dni w temperaturze pokojowej.

Następnie tak otrzymane, poszklone nanocząstki złota oczyszczano z nadmiaru krzemionki, przez trzykrotne odwirowywanie, zlewanie supernatantu znad żwirowanych nanocząstek i ponowne zawieszanie nanocząstek w wodzie.

Na Fig. 4 przedstawiono obrazy TEM pustych w środku nanocząstek złotych pokrytych nanometrową warstwą krzemionki, które zostały otrzymane opisanym powyżej sposobem (tj. w wyniku poddania nanocząstek otrzymanych w Przykładzie 1 procesowi szklenia). W szczególności Fig. 4 (a) i (b) przedstawia puste w środku nanocząstki Au otrzymane w Przykładzie 1 przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M i poddane procesowi szklenia, Fig. 4 (c) i (d) przedstawia puste w środku nanocząstki Au otrzymane w Przykładzie 1 przy zastosowaniu 60  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M i poddane procesowi szklenia, Fig. 4(e) i (f) przedstawiają puste w środku nanocząstki Au otrzymane przy zastosowaniu 80  $\mu\text{l}$  1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M i poddane procesowi szklenia. Z obrazów tych wynika, że otrzymane nanocząstki nie ulegają zniszczeniu w procesie osadzania nanometrowej warstwy krzemionki.

## **Przykład 2. Badanie właściwości pustych w środku nanocząstek Au**

### **(a) Rejestracja widm UV-VIS**

Zarejestrowano widma UV-VIS dla roztworów koloidalnych nanocząstek otrzymanych w Przykładzie 1 oraz w Przykładzie 2. Przykładowe widma zaprezentowano na Fig. 5, na której widmo oznaczone jako 25 jest widmem zarejestrowanym dla nanocząstek pustych w środku otrzymanych w Przykładzie 1 przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (tj. dla nanocząstek Au pustych w środku, ale niepokrytych nanometrową warstwą krzemionki), widmo oznaczone jako 25@ $\text{SiO}_2$  jest widmem zarejestrowanym dla nanocząstek pustych w środku otrzymanych w Przykładzie 2 przy zastosowaniu 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (tj. dla nanocząstek Au pustych w środku i pokrytych nanometrową warstwą krzemionki), widmo oznaczone jako 80 jest widmem zarejestrowanym dla nanocząstek prawie litych otrzymanych w Przykładzie 1 przy zastosowaniu 80  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (tj. dla nanocząstek Au prawie całkowicie wypełnionych, ale niepokrytych nanometrową warstwą krzemionki), a widmo oznaczone jako 80@ $\text{SiO}_2$  jest widmem zarejestrowanym dla nanocząstek prawie litych otrzymanych w Przykładzie 2 przy zastosowaniu 80  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M (tj. dla nanocząstek Au prawie całkowicie wypełnionych i pokrytych nanometrową warstwą krzemionki).

Z widm tych widać, że przesunięcie pasma absorpcji w kierunku długofalowym, następuje nie tylko w wyniku zmniejszenia grubości skorupki Au nanocząstek, ale również w wyniku pokrycia nanocząstek krzemionką. Pokrycie nanocząstek krzemionką powoduje przesunięcie pasma absorpcji w stronę długofalową o około 4–8 nm.

Dzięki przesunięciu pasma absorpcyjnego w stronę dłuższych fal udaje się uzyskać lepsze parametry pracy nanorezonatora w przypadku wykorzystania promieniowania laserowego o większej długości fali co wykazano poniżej.

### **b) Rejestracja widm SERS dla kwasu para-merkaptobenzoesowego**

Aby sprawdzić właściwości nanocząstek otrzymanych w Przykładzie 1 i w Przykładzie 2 jako nanorezonatorów, zarejestrowano, z ich wykorzystaniem, widma SERS dla zaadsorbowanego na powierzchni złotej kwasu para-merkaptobenzoesowego i porównano z widmem zarejestrowanym dla tego samego układu (złoto – kwas paramerkaptobenzoesowego) zarejestrowanego pod nieobecność nanocząstek.

W tym celu małe złote blaszki zostały umieszczone w bardzo gorącym piecu (temperatura ok. 950°C), aby zapewnić najdokładniejsze wyrównanie (tzw. annealing) ich powierzchni. Następnie, blaszki te zostały umieszczone na kilkanaście godzin w roztworze stężonego kwasu siarkowego i 30% roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$  aby usunąć wszelkie ewentualne pozostałości jakichkolwiek innych substancji. Tak przygotowane i oczyszczone blaszki Au zostały zanurzone na kilkanaście godzin w roztworze kwasu p-merkaptobenzoesowego. Kwas ten zawiera grupę tiolową, której siarka bardzo silnie adsorbuje się

na powierzchni złota tworząc z nim trudne do zerwania wiązanie. Po wyjęciu z roztworu blaszki zostały przepłukane wodą destylowaną i osuszone. Potem naniesiono na nie po 50  $\mu\text{l}$  roztworu nanocząstek z Przykładu 1 lub roztworu nanocząstek z Przykładu 2 i osuszono uważając, aby roztwór ten nie spłynął z blaszek.

Widmo Ramana zostało zmierzone na linii czerwonej 632 nm. Wybór lasera o takiej długości fali jest spowodowany tym, że promieniowanie o takiej częstotliwości może wzbudzać plazmony powierzchniowe w nanocząstkach złota, co umożliwia osiąganie dużych współczynników wzmocnienia widma SERS.

Przykładowe, zarejestrowane w ten sposób widma Ramana przedstawiono na Fig. 6, na której

(a) widmo oznaczane jako „bez nanorezonatorów” jest widmem zarejestrowanym dla płytek Au, na powierzchni których osadzono chemicznie monowarstwę kwasu p-merkaptobenzoowego,

(b) widmo oznaczone jako „25” jest widmem zarejestrowanym dla płytek Au, na powierzchni których osadzono chemicznie monowarstwę kwasu p-merkaptobenzoowego, po czym naniesiono warstwę pustych w środku nanocząstek Au otrzymanych w Przykładzie 1, tj. nanocząstek Au niezabezpieczonych warstwą krzemionki, które otrzymywano z zastosowaniem 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M,

(c) widmo oznaczone jako „25@SiO<sub>2</sub>” jest widmem zarejestrowanym dla płytek Au, na powierzchni których osadzono chemicznie monowarstwę kwasu p-merkaptobenzoowego, po czym naniesiono warstwę pustych w środku nanocząstek Au zabezpieczonych warstwą krzemionki otrzymanych w Przykładzie 2, przy czym nanocząstki otrzymywano z zastosowaniem 25  $\mu\text{l}$  0,1 M kwasu chlorozłotowego na 30  $\text{cm}^3$  zolu kobaltu o sumarycznym stężeniu kobaltu  $4 \times 10^{-4}$  M.

Z zamieszczonych widm od razu widać, że przy wykorzystaniu nanorezonatorów sygnał jest dużo intensywniejszy i wyraźnie pojawiają się dwa charakterystyczne pasma kwasu merkaptobenzoowego przy około 1076  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma te są związane odpowiednio z drganiami  $\nu_2$  i  $\nu_{8a}$  pierścienia benzenowego.

Wzmocnienie pasm charakterystycznych dla analitu potwierdza, że nanocząstki według wynalazku doskonale nadają się do przeprowadzania analiz ramanowskich różnego rodzaju materiałów.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pustych w środku nanocząstek złota pokrytych nanometrową warstwą krzemionki obejmujący etapy:
  - a) wytwarzania pustych w środku nanocząstek złota w reakcji galwanicznego zastąpienia kobaltu złotem w nanocząstkach kobaltu, w którym
    - (i) wytwarza się nanocząstki kobaltu w roztworze wodnym przez redukcję w warunkach bez-tlenowych chlorku kobaltu przy zastosowaniu borowodorku sodu w obecności cytrynianu sodu, o (ii) otrzymaną w etapie (i) zawieszinę nanocząstek kobaltu pozostawia się do całkowitej hydrolizy bromowodorku sodu, a następnie
    - (iii) otrzymane w punkcie (ii) nanocząstki kobaltu poddaje się działaniu kwasu chlorozłotowego przez zmieszanie roztworu nanocząstek kobaltu z punktu (ii) z roztworem wodnym kwasu chlorozłotowego z wytworzeniem pustych w środku nanocząstek Au, przy czym liczba jonów  $\text{AuCl}_4^-$  wynosi mniej niż 2/3 liczby moli metalicznego kobaltu,
  - (b) pokrywania pustych w środku nanocząstek złota otrzymanych w etapie (a) nanometrową warstwą krzemionki przez dodawanie do roztworu nanocząstek Au otrzymanych w etapie (a) wodnego roztworu alkoksylanu, ewentualnie podstawionego grupą aminoalkilową, a następnie dodawanie roztworu krzemianu sodu o stężeniu o stężeniu 0,1–100 mM i o wartości pH w zakresie 7–13, otrzymanego przez dodanie do wody roztworu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , i roztworu HCl, przy czym etap ten prowadzi się przez 3–5 dni w temperaturze pokojowej w warunkach ciągłego mieszania, oraz
  - c) oczyszczania z nadmiaru krzemionki pustych w środku nanocząstek złota pokrytych nanometrową warstwą krzemionki przez kilkukrotne odwirowywanie roztworu otrzymanego w etapie (b), zlewanie supernatantu znad zwirowanych nanocząstek i ponowne zawieszenie nanocząstek w wodzie.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkilosanem jest 3-aminopropylotrimetoksylan.
3. Zastosowanie nanocząstek otrzymanych sposobem określonym w zastrz. 1 albo 2 jako nanorezonatorów w metodzie *SHINERS*.

## Rysunki

Fig. 1

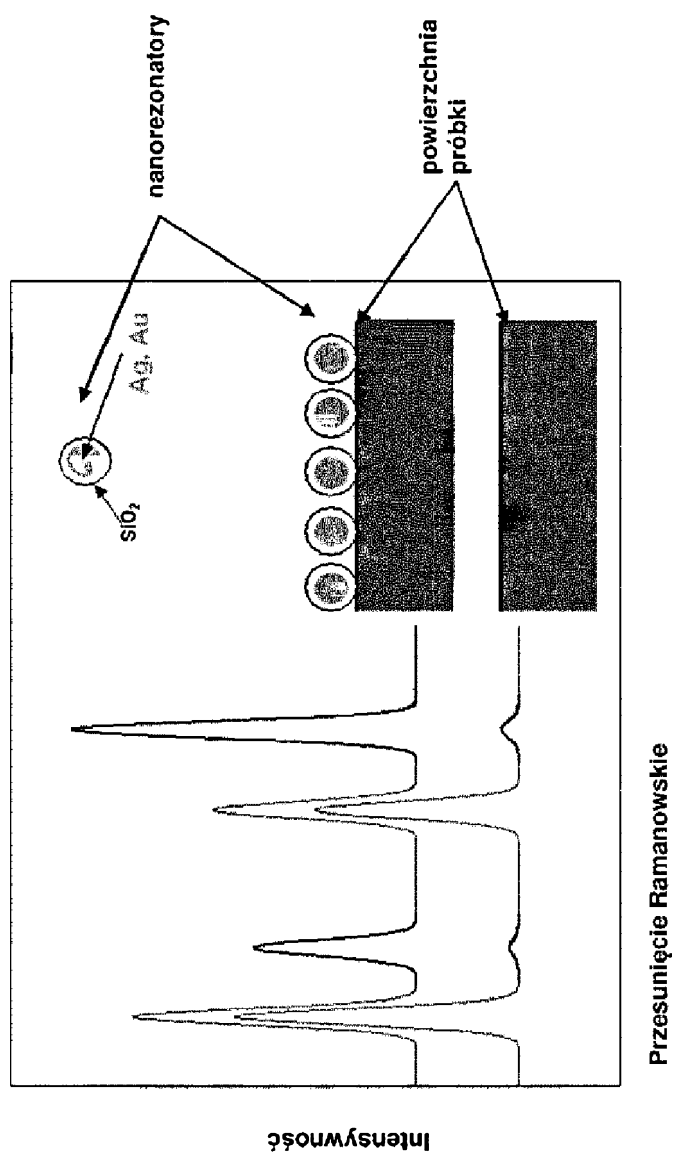
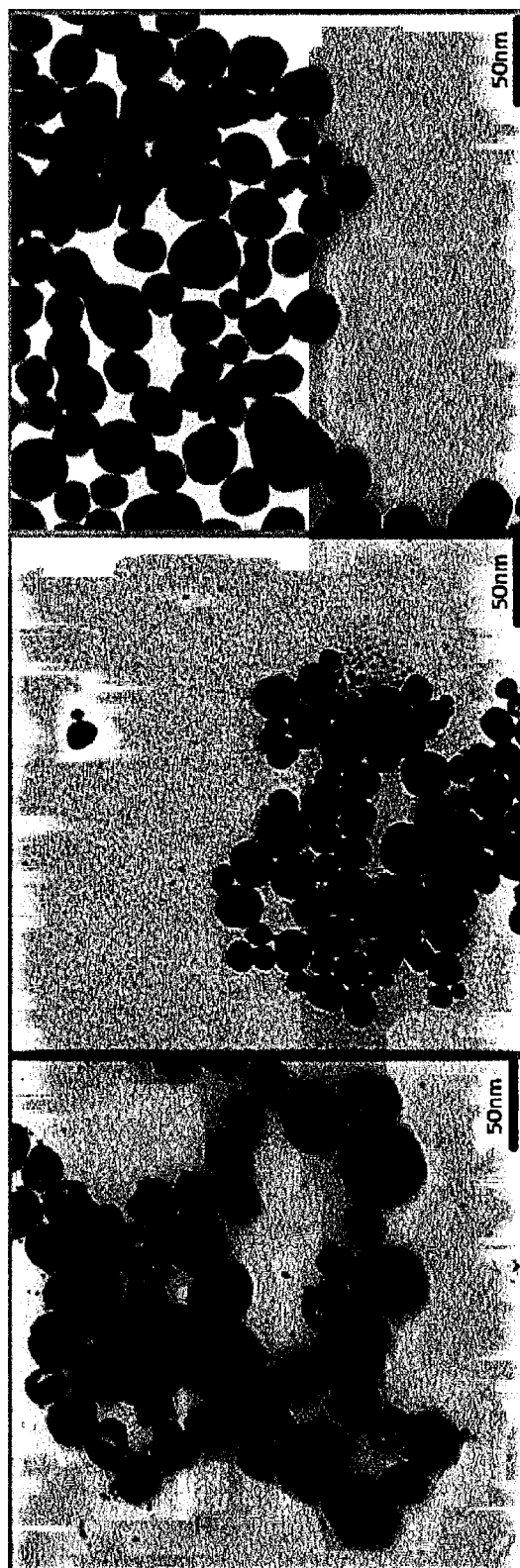


Fig. 2

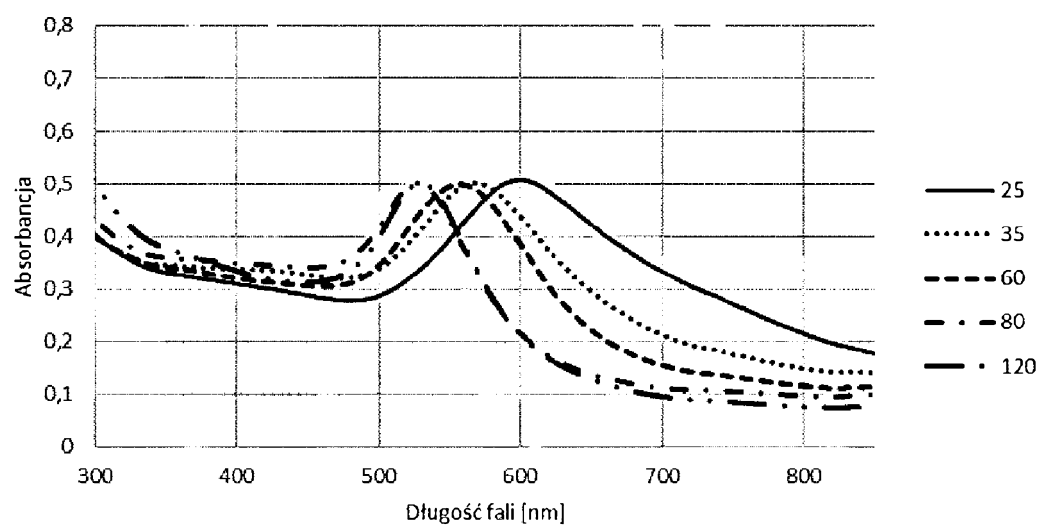


(c)

(b)

(a)

Fig. 3



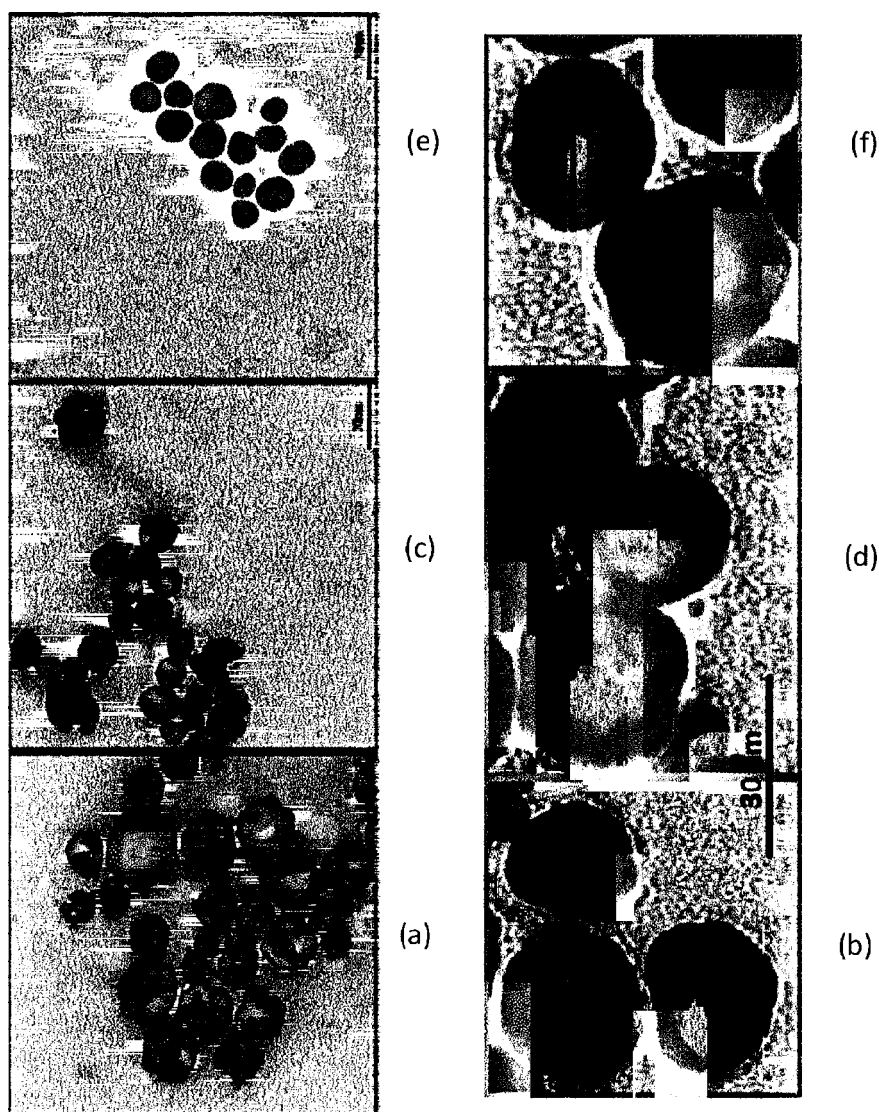
**Fig. 4**

Fig. 5

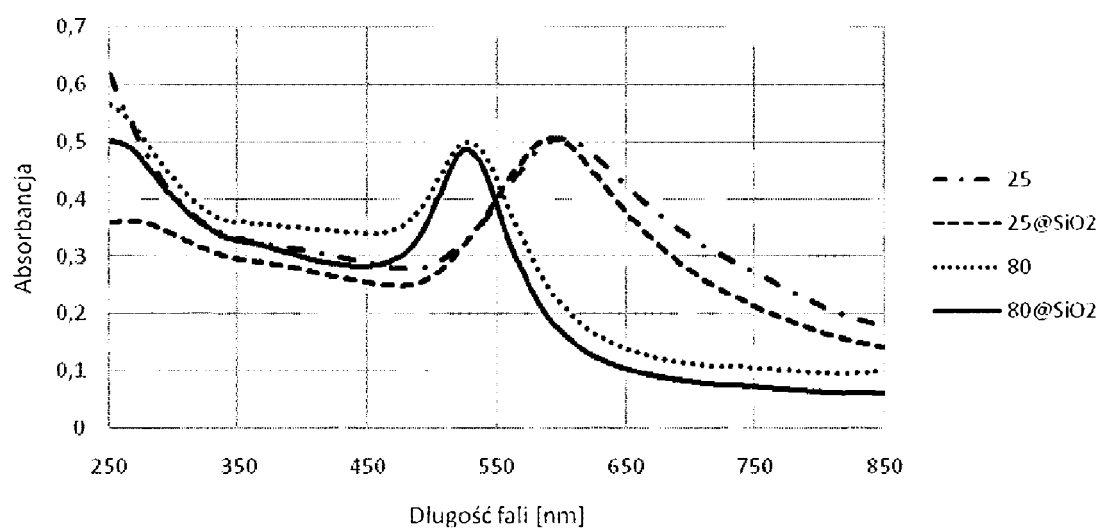


Fig. 6

