



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00291**

(22) Data de depozit: **15/05/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2017 BOPI nr. **11/2017**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"**
DIN CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• **LEOPOLD NICOLAE, STR.ALMAȘULUI,**
NR.5, AP.13, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **NANOPARTICULE DE ARGINT ACOPERITE CU IONI
DE CLOR, PROCEDU DE PREPARARE ȘI UTILIZARE
A ACESTORA CA SUBSTRAT PENTRU AMPLIFICAREA
RADIAȚIEI ÎMPRĂȘTIATE RAMAN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor utilizate ca substrat pentru amplificarea radiației împrăștiată Raman. Procedeu conform invenției constă în aceea că se aduc în reacție apă, clorură de sodiu, hidroxid de sodiu, nitrat de argint, eventual peroxid de hidrogen, pentru o sinteză accelerată, în prezența radiației luminoase din domeniul spectral ultraviolet sau vizibil,

rezultând sinteza unei soluții coloidale de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor, stabilă în timp, în care peste 90% dintre nanoparticule au o dimensiune de 5...80 nm.

Revendicări: 4
Figuri: 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor, procedeu de preparare și utilizarea acestora ca substrat pentru amplificarea radiației împrăștiată Raman

Invenția se referă la un procedeu de sinteză de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor prin fotoconversia clorurii de argint în nanoparticule de argint metalic, în lipsa oricărui agent de reducere organic sau agent de stabilizare organic (surfactant organic). Prepararea nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor se face în prezența radiației luminoase din domeniul spectral ultraviolet (UV) sau vizibil (Vis). Prin adăugarea de peroxid de hidrogen la mixtura de reacție se obține o sinteza accelerată a nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor. Nanoparticulele de argint obținute sunt stabilizate electrostatic de ionii de clor adsorbiți la suprafața acestora. Soluția coloidală formată din nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor este stabilă în timp, păstrându-și proprietățile după mai multe luni de zile de stocare. Dimensiunea nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor din soluția coloidală este polidispersă, majoritatea nanoparticulelor (peste 90%) având dimensiunea între 5-80 nm. O aplicație particulară a nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor constă în folosirea acestora ca substrat pentru amplificarea împrăștierii Raman (efectul surface-enhanced Raman scattering - SERS) a moleculelor aflate în imediata vecinătate a suprafeței de argint, moleculele adsorbite prezentând un semnal SERS intens. Lipsa unui surfactant organic și prezența doar a ionilor de clor adsorbiți la suprafața nanoparticulelor de argint, conferă acestora proprietatea unei suprafețe metalice curate din punct de vedere spectroscopic SERS, banda SERS caracteristică vibrației Cl-Ag fiind vizibilă în jurul valorii de 240 cm^{-1} , zonă în care majoritatea moleculelor organice nu prezintă benzi de vibrație active Raman. Prezența clorului la suprafața metalică facilitează adsorbția moleculelor de investigat la suprafața metalică, moleculele adsorbite prezentând un spectru SERS foarte intens, cu o amplificare mare față de spectrul Raman convențional înregistrat în aceleași condiții experimentale.

Datorită proprietăților lor optice, conductoare, și antibacteriene, nanoparticulele de argint sunt utilizate în numeroase tehnologii și sunt de asemenea încorporate într-o gamă largă de produse de consum:

Aplicații pentru diagnostic: nanoparticulele de argint sunt utilizate în biosenzori și teste rapide de detecție.

Aplicații antibacteriene: datorită proprietăților lor antibacteriene, nanoparticule de argint sunt încorporate în îmbrăcăminte, încălțăminte, vopsele, pansamente, aparate, produse cosmetice sau materiale plastice.

Aplicații conductive: nanoparticule de argint sunt utilizate în cerneluri conductoare și integrate în compozite pentru a spori conductivitatea termică și electrică.

Aplicații optice: nanoparticule de argint sunt utilizate în mod eficient pentru îmbunătățirea eficienței spectroscopiilor optice, în mod particular fluorescență amplificată de metal (metal-enhanced fluorescence - MEF) și Raman amplificat de suprafețe nanometrice (surface-enhanced Raman scattering - SERS).

Cel mai uzual substrat SERS, folosit pentru amplificarea semnalului Raman, este coloidul de argint, obținut prin reducerea ionilor Ag^+ cu citrat, propus de Lee și Meisel în 1982 [1]. Cu toate că procedura de preparare necesită condiții de fierbere, este cel mai preferat substrat SERS datorită ratei mari de succes la sinteză. Un alt coloid, de asemenea utilizat frecvent ca substrat SERS este coloidul de argint redus cu borohidrura [2], sau, mai recent, coloidul de argint redus cu hidroxilamină [3].

Este cunoscut efectul de activare al coloizilor de argint cu ioni de clor, acest efect contribuind semnificativ la creșterea intensității SERS provenite de la moleculele adsorbite (moleculele analit) [4]. În conformitate cu modelul adatom propus de Otto și colaboratorii, [5, 6] chemisorbția analitului are loc doar în anumite poziții active, specifice, ale suprafeței metalice, iar semnalul SERS este generat în principal de aceste specii minoritare, formate de moleculele adsorbite la aceste site-uri de suprafață. Muniz-Miranda și colaboratorii explică spectrele SERS pe baza acestui model, și indică faptul că efectul SERS se bazează pe prezența ionilor de Ag^+ pe suprafața metalică, indusă de anioni puternic adsorbit, cum ar fi Cl^- , în site-uri SERS active pe suprafața nanoparticulelor de argint [7].

Când amplificarea Raman este explicată în termenii teoriei electromagnetice, ionilor de clor le este atribuit un efect de agregare. Agregarea nanoparticulelor duce la apariția a așa numite hot-spoturi, adică zone în care câmpul electromagnetic este puternic amplificat.

În concluzie, adăugarea de ioni de clor la soluția coloidală de nanoparticule are o contribuție favorabilă pentru amplificarea împrăștierii Raman: facilitează adsorbția moleculelor analit la suprafața de argint și, la concentrații mai mari de ioni de clor, agregarea nanoparticulelor de argint.

Dezavantajul soluțiilor coloidale convenționale de argint constă în faptul că, în anumite condiții experimentale (de exemplu în prezența ionilor Ag^+ [8]), se înregistrează, odată cu spectrul SERS al analitului, benzi SERS datorate agentului organic de reducere sau surfactantului organic, benzi ce se suprapun deseori cu benzile analitului, generând confuzii la interpretarea spectrelor.

Scopul invenției constă în obținerea unei suprafețe metalice curate din punct de vedere spectroscopic SERS, cu o afinitate mare pentru adsorbția moleculelor analit la suprafața metalică și de asemenea generarea unui semnal SERS mai intens comparativ cel obținut folosind nanoparticule de argint obținute în mod convențional (de exemplu obținute prin reducerea ionilor Ag^+ cu citrat).

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în eliminarea totală a reducătorului organic și a surfactantului organic din soluția coloidală de nanoparticule de argint, obținută în urma unui proces de sinteză chimică. Suprafața nanoparticulelor din soluția coloidală este acoperită cu ioni de clor, ce prezintă afinitate prin sarcina negativă pentru o serie largă de molecule, facilitând astfel înregistrarea semnalului SERS al moleculelor de investigat (molecule analit) aflate în imediata vecinătate a suprafeței metalice. Ionii de argint adsorbiți la suprafața nanoparticulelor de argint generează o singură bandă jurul valorii 240 cm^{-1} , atribuită vibrației Ag-Cl. Această bandă se află în afara regiunii spectrale în care se observă principalele benzi Raman ale structurilor organice. De asemenea, prin lipsa unui agent de reducere sau surfactant organic la sinteză, se elimină posibilitatea ca semnalul SERS investigat să provină de la agentul organic reducător sau surfactant. Astfel, la adăugarea analitului de interes la soluția coloidală de argint, obținută prin fotoconversia clorurii de argint în nanoparticule de argint metalic, benzile SERS înregistrate în domeniul spectral peste 300 cm^{-1} sunt datorate exclusiv analitului de interes.

Într-un alt aspect, prezența ionilor la suprafața nanoparticulelor de argint, facilitează o bună adsorbție a analitului de interes la suprafața de argint, sistemul nanoparticulă-moleculă generând un spectru SERS foarte intens, cu o amplificare mare față de spectrul Raman convențional, înregistrat în aceleași condiții experimentale.

În figurile anexate, care fac parte din prezenta invenție, sunt redate următoarele:

- Figura 1 ilustrează spectrele de absorbție din domeniul spectral UV și vizibil înregistrate de la probe culese din mixtura de reacție la diferite momente de timp, pe parcursul sintezei nanoparticulelor acoperite cu ioni de clor, prin expunere la lumină UV (metoda de preparare din Exemplul 1 de realizare a invenției). Momentele de timp indicate pe grafic reprezintă timpul scurs de la momentul începerii iradierii mixturii de reacție cu lumină UV.

- Figura 2 ilustrează spectrele de absorbție din domeniul spectral UV și vizibil înregistrate de la probe culese din mixtura de reacție la diferite momente de timp, pe parcursul sintezei nanoparticulelor acoperite cu ioni de clor, prin expunere la lumină din domeniul spectral vizibil folosind un bec comercial cu emisie policromatică, bazat pe tehnologie LED (metoda de preparare din Exemplul 2 de realizare a invenției). Momentele de timp indicate pe grafic



reprezintă timpul scurs de la momentul începerii iradierii mixturii de reacție cu lumină din domeniul spectral vizibil.

- Figura 3 ilustrează spectrele de absorbție din domeniul spectral UV și vizibil înregistrate de la probe culese din mixtura de reacție la diferite momente de timp, pe parcursul sintezei nanoparticulelor acoperite cu ioni de clor, prin adăugarea de peroxid de hidrogen la mixtura de reacție, pentru accelerarea reacției de sinteză și expunere la lumină din domeniul spectral vizibil folosind un bec cu emisie policromatică, bazat pe tehnologie LED (metoda de preparare din Exemplul 3 de realizare a invenției). Spectrul de sus (marcat în figură: după 10 min expunere la lumina Vis) prezintă spectrul de absorbție a soluției coloidale după 10 minute de expunere la lumină din domeniul spectral Vis. Spectrul de jos (marcat în figură: după 5h pastrare) prezintă spectrul de absorbție al soluției coloidale expuse 10 minute la lumină Vis și păstrate 5 ore la temperatura camerei.

- Figura 4 prezintă o fotografie a soluției coloidale formată din nanoparticule acoperite cu ioni de clor într-un recipient de plastic, în care a fost preparat și, de asemenea, două imagini de microscopie electronică în transmisie (TEM) ale nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor, sugestive pentru dispersia în dimensiune și forma lor geometrică.

-Figura 5 ilustrează proprietatea nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor de a amplifica semnalul Raman (excitare laser 532 nm) al moleculei test albastru de metil la concentrația 10^{-7} M. Spectrul SERS de sus în figură (marcat în figură: Cl-AgNPs expunere UV) al albastrului de metil a fost obținut folosind ca substrat nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor preparate după Exemplul 1 de realizare a invenției. Spectrul SERS din mijloc (marcat în figură: Cl-AgNPs expunere Vis) a fost obținut folosind ca substrat nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor preparate după Exemplul 2 de realizare a invenției. Spectrul SERS de jos (marcat în figură: Cl-AgNPs expunere Vis + H_2O_2) a fost obținut folosind ca substrat nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor preparate după Exemplul 3 de realizare a invenției.

-Figura 6 ilustrează proprietatea nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor de a amplifica semnalul Raman (excitare laser 532 nm) al moleculei test Nile Blue la concentrațiile 10^{-7} M (spectrul SERS din mijloc în figură, etichetat: Nile Blue 10^{-7} M) și 10^{-6} M (spectrul SERS de sus în figură, etichetat: Nile Blue 10^{-6} M). Spectrul de jos (etichetat: solutia coloidala, spectru blanc) prezintă exemplificativ un spectru Raman al coloidului format din nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor.

Se prezintă în continuare trei exemple concrete, nelimitative, de realizare a invenției.

Exemplul 1 (iradiere cu lumina UV). Pentru prepararea soluției coloidale de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor se adaugă la 20 ml de apă, 0.2 ml de clorură de sodiu 1 M

și 0.1 ml soluție NaOH 1%. Apoi, amestecul se expune, sub agitare, la lumina provenită de la o lampă UV cu emisie la 254 nm. După 20 de secunde, se adăugat rapid 1.5 ml de soluție de nitrat de argint 10^{-3} M la amestecul expus în continuare la lumină UV și aflat sub agitare. Amestecul se colorează maro deschis, indicând formarea unei soluții coloidale de argint. Figura 1 prezintă spectrele de absorbție înregistrate de la probe din mixtura de reacție, culese la diferite momente de timp, în timpul sintezei.

După 5 minute de iradiere UV se observă banda plasmonică de argint, ce indică formarea de nanoparticule de argint (Figura 1). Intensitatea benzii plasmonice crește în timp (Figura 1), iar după 20 de minute creșterea intensității benzii plasmonice nu mai este semnificativă.

Exemplul 2 (iradiere cu lumina Vis). Pentru prepararea soluției coloidale de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor, se toarnă 40 ml apă într-un pahar de 100 ml. Următorii reagenți se adăugă în cantitățile, concentrațiile și ordinea menționată: 400 μ l clorură de sodiu 1 M, 300 μ l hidroxid de sodiu 1%, 400 μ l nitrat de argint 0.1 M. După adăugarea reagenților, paharul este expus la lumină, provenită de la o veioză de birou convențională echipată cu un bec LED comercial (12 W, 6400 K lumină rece, 960 lm), sub agitare. Figura 2 prezintă două spectre de absorbție înregistrate de la probe din mixtura de reacție, culese în timpul sintezei.

După 5 minute de iradiere cu lumină din domeniul spectral Vis, provenită de la becul LED se observă banda plasmonică de argint, ce indică formarea de nanoparticule de argint (Figura 2). Intensitatea benzii plasmonice crește în timp, iar după 60 de minute creșterea intensității benzii plasmonice nu mai este semnificativă. Se observă că o expunere de 35 de minute la lumină a mixturii de reacție este suficientă pentru a obține un coloid de argint cu o bandă plasmonică foarte bine definită și intensă (Figura 2), ce conferă coloidului proprietatea de amplificare a semnalului Raman.

Exemplul 3 (sinteză accelerată prin adaos de peroxid de hidrogen). Pentru prepararea soluției coloidale de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor, se toarnă 40 ml apă într-un pahar de 100 ml. Următorii reagenți sunt adăugați în cantitățile, concentrațiile și ordinea menționată: 400 μ l clorură de sodiu 1 M, 300 μ l hidroxid de sodiu 1%, 20 μ l peroxid de hidrogen 10%, 400 μ l nitrat de argint 0.1 M. După adăugarea reagenților paharul este expus la lumină, provenită de la o veioză de birou convențională echipată cu bec LED comercial (12 W, 6400 K cold light, 960 lm), sub agitare, pentru 10 minute. Apoi, mixtura de reacție este păstrată la temperatura camerei, reacția de formare a nanoparticulelor de argint

acoperite cu ioni de clor continuând în orele următoare. După 10 ore de stocare la temperatura camerei, proprietățile soluției coloidale de argint nu se mai modifică în mod semnificativ. Figura 3 prezintă două spectre de absorbție înregistrate de la probe din mixtura de reacție, culese în timpul formării coloidului.

După 10 minute de expunere la lumină se observă prezența benzii plasmonice cu un maxim în jurul valorii de 428 nm, indicând prezența nanoparticulelor de argint în soluția coloidală (Figura 3). Se observă că o stocare de 5 ore a coloidului de argint la temperatura camerei este suficientă pentru a obține un coloid de argint cu o bandă plasmonică foarte bine definită și intensă (Figura 3), conferind coloidului proprietatea de amplificare a semnalului Raman. După 10 h de păstrare a coloidului de argint la temperatura camerei, poziția maximului benzii plasmonice nu se mai modifică în mod semnificativ.

Spectrele de absorbție UV-Vis din Figura 1, Figura 2 și Figura 3 ilustrează formarea nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor prin fotoconversie din particule de clorură de argint (AgCl). Prin adăugarea de nitrat de argint și clorură de sodiu la amestecul de reacție, se formează un precipitat de clorură de argint ce poate fi observat cu ochiul liber. Prezența particulelor (precipitatului) AgCl în soluție este evidențiată și în spectrele UV-Vis din Figurile 1-3 prin banda de absorbție intensă în jurul valorii 260 nm (261, 265 respectiv 267 nm).

În timpul expunerii la lumină, intensitatea benzii din jurul valorii 260 nm scade pe măsură ce se formează nanoparticule de argint, în timp ce intensitatea benzii plasmonice de argint din jurul valorii 428 nm crește. Prin absorbția unui foton, o particulă AgCl generează un electron și un gol, iar ulterior un electron fotogenerat se combină cu un ion Ag^+ , pentru a forma un atom Ag^0 . Prin absorbția repetată de fotoni, sunt formate grupuri de atomi de argint într-o particulă AgCl [9]. Astfel, clusterelor de atomi de argint vor crește în timpul expunerii la lumină, formând în cele din urmă o nanoparticulă de argint, pe care ionii de clor o acoperă adsorbând la suprafața nanoparticulei. Nanoparticula de argint acoperită cu ioni de clor se va desprinde apoi de particula AgCl. Acest proces repetitiv duce la formarea unei soluții coloidale stabile, compusă din nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor.

În cadrul procedurii de sinteză a nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor, descrise în Exemplul 3 de realizare a invenției, adăugarea peroxidului de hidrogen la amestecul de reacție accelerează procesul de reducere a argintului.

Așa cum este descris în exemplele 1 și 2 pentru realizarea invenției, formarea unei soluții coloidale de argint stabile se formează și în absența peroxidului de hidrogen. Prin adăugarea peroxidului de hidrogen la amestecul de reacție, însă, se obține o creștere a vitezei de formare a nanoparticulelor de aproximativ patru ori. În orice caz, prezența luminii este

determinantă pentru reducerea Ag^+ , utilizând reactivii menționați. Fără expunere la lumină, nu s-a putut obține o soluție coloidală stabilă formată din nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor.

Soluția coloidală de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor are o culoare gri-marou, caracteristică coloizilor de argint (Figura 4) și este formată din nanoparticule polidisperse în ceea ce privește dimensiunea acestora, majoritatea (peste 90%) nanoparticulelor având dimensiunea între 5-80 nm. Figura 4 prezintă o fotografie a coloidului format din nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor, precum și două imagini sugestive de microscopie electronică în transmisie (TEM). Culoarea coloidului format din nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor este una gri-marou, caracteristică soluțiilor coloidale de argint. Imaginile TEM din Figura 4 prezintă exemplificativ dispersia nanoparticulelor în mărime, de la 5 nm la 80 nm, precum și varietatea de forme geometrice a nanoparticulelor: sfere, elipsoizi, roduri, triunghiuri, poligoane. Nanoparticulele prezentate în Figura 4 au fost preparate după metodologia descrisă în Exemplul 3 de realizare a invenției.

Proprietatea de amplificare a semnalului Raman a nanoparticulelor de argint acoperite cu ioni de clor este exemplificată folosind ca analit albastru de metil (Număr CAS: 122965-43-9) și Nile Blue (Număr CAS: 2381-85-3).

Figura 5 prezintă spectrele SERS ale albastrului de metil cu concentrația de 10^{-7} M folosind ca substrat de amplificare Raman nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor preparate după metodologia descrisă în: Exemplul 1 de realizare a invenției (spectrul de sus în figură), Exemplul 2 de realizare a invenției (spectrul din mijloc) și Exemplul 3 de realizare a invenției (spectrul de jos). Excitarea s-a efectuat cu laser ce emite la 532 nm.

Spectrele SERS ale albastrului de metil prezintă benzi bine rezolvate, chiar dacă concentrația de 10^{-7} M a analitului este una foarte mică. Spectrul Raman convențional folosind ca probă soluția de albastru de metil la concentrația de 10^{-7} M nu a putut fi înregistrat, folosind aceleași condiții experimentale ca și pentru spectroscopia SERS, datorită concentrației mult prea mici a analitului.

În mod analog, Figura 6 prezintă spectre SERS ale substanței Nile Blue la concentrațiile 10^{-7} M (spectrul din mijloc în figură) și 10^{-6} M (spectrul de sus), folosind ca substrat nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor preparate după Exemplul 3 de realizare a invenției.

Spectrele SERS ale substanței Nile Blue prezintă benzi bine rezolvate, chiar dacă concentrația de 10^{-7} M sau 10^{-6} M a analitului este una foarte mică. Nu s-au putut înregistra spectre Raman convenționale pentru molecula Nile Blue, în aceleași condiții experimentale ca și pentru spectroscopia SERS, folosind ca probă soluții de Nile Blue la concentrațiile de 10^{-7} sau 10^{-6} M.

Prezența ionilor de clor la suprafața nanoparticulelor de argint este evidențiată exemplificativ prin banda SERS din jurul valorii 240 cm^{-1} , atribuită vibrației Ag-Cl, așa cum se observă în spectrul de jos în Figura 6. Soluția coloidală de argint din spectrul de jos din Figura 6 a fost preparată după metodologia descrisă în Exemplul 3 de realizare a invenției.

Referințe bibliografice

1. Lee P.C. and D. Meisel, *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*. The Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(17): p. 3391-3395.
2. Creighton J.A., C.G. Blatchford, and M.G. Albrecht, *Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1979. **75**(0): p. 790-798.
3. Leopold N. and B. Lendl, *A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(24): p. 5723-5727.
4. Muniz-Miranda M., M. Pagliai, G. Cardini, V. Schettino, *Role of surface metal clusters in SERS spectra of ligands adsorbed on Ag colloidal nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(3): p. 762-767.
5. Billmann J., G. Kovacs, and A. Otto, *Enhanced Raman effect from cyanide adsorbed on a silver electrode*. Surface Science, 1980. **92**(1): p. 153-173.
6. Otto A., I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, *Surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992. **4**(5): p. 1143-1212.
7. Muniz-Miranda M. and G. Sbrana, *Evidence for surface Ag⁺ complex formation by an anion-induced effect in the SER spectra of phthalazine adsorbed on silver sols*. Journal of Raman Spectroscopy, 1996. **27**(2): p. 105-110.
8. Leopold N., B. Lendl, *On-column silver substrate synthesis and surface-enhanced Raman detection in capillary electrophoresis*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010. **396**(6): p. 2341-2348.
9. Wang P., B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, J. Wei, M.H. Whangbo, *Ag@AgCl: A highly efficient and stable photocatalyst active under visible light*. Angewandte Chemie - International Edition, 2008. **47**(41): p. 7931-7933.

REVEDICĂRI

1. Soluție coloidală de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor, caracterizată prin aceea că nanoparticulele au dimensiunea cuprinsă între 5-80 nm și sunt obținute în lipsa oricărui agent de reducere organic sau surfactant organic.

2. Procedeu de preparare a soluției coloidale de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor definită în revendicarea 1, caracterizată prin aceea că se aduc în reacție apă, clorură de sodiu, hidroxid de sodiu, nitrat de argint și expunere la lumină monocromatică sau policromatică din domeniul spectral ultraviolet sau vizibil.

3. Procedeu accelerat de preparare a soluției coloidale de nanoparticule de argint acoperite cu ioni de clor definită în revendicarea 1, caracterizată prin aceea că se aduc în reacție apă, clorură de sodiu, hidroxid de sodiu, peroxid de hidrogen, nitrat de argint și expunere la lumină monocromatică sau policromatică din domeniul spectral UV sau vizibil.

4. Nanoparticule de argint cu dimensiunea cuprinsă între 5-80 nm, acoperite cu ioni de clor, caracterizate prin aceea că amplifică împrăștierea Raman pentru moleculele adsorbite la suprafața metalică sau aflate în proxima vecinătate a nanoparticulelor, obținându-se astfel un semnal SERS intens al moleculelor.

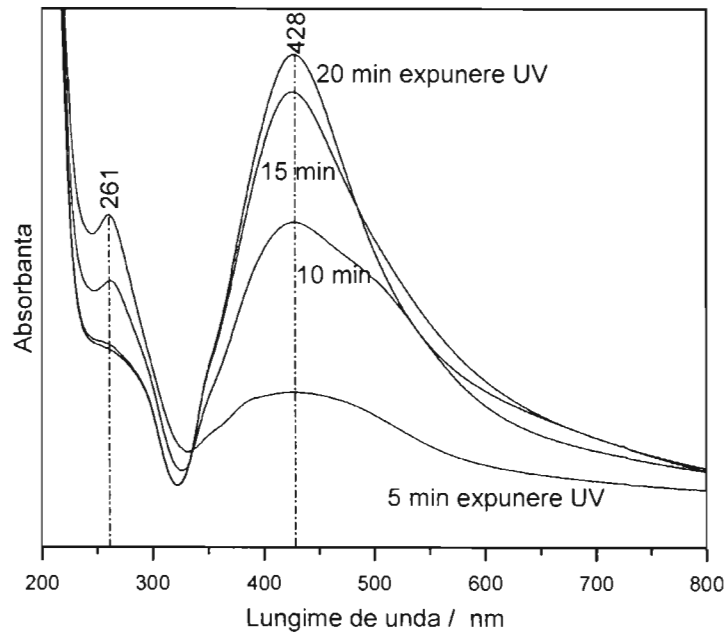


Figura 1.

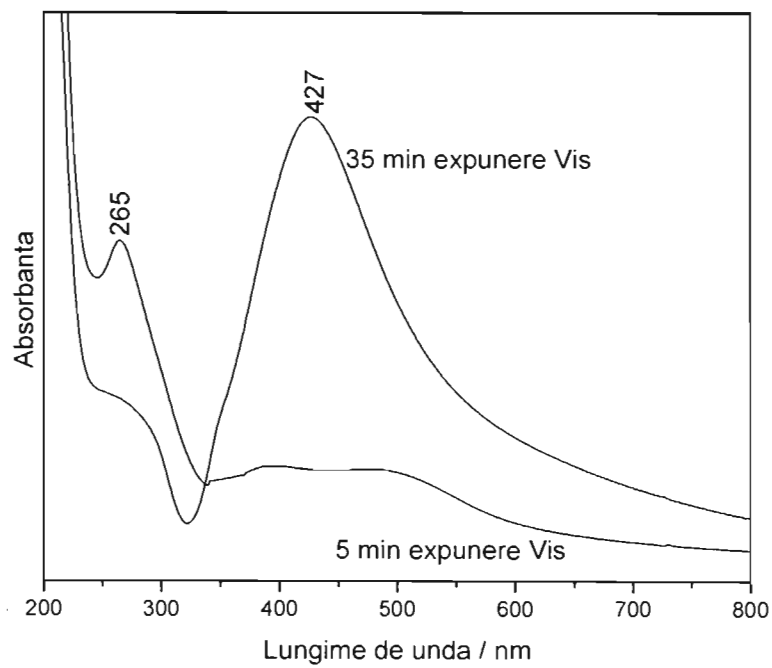


Figura 2.

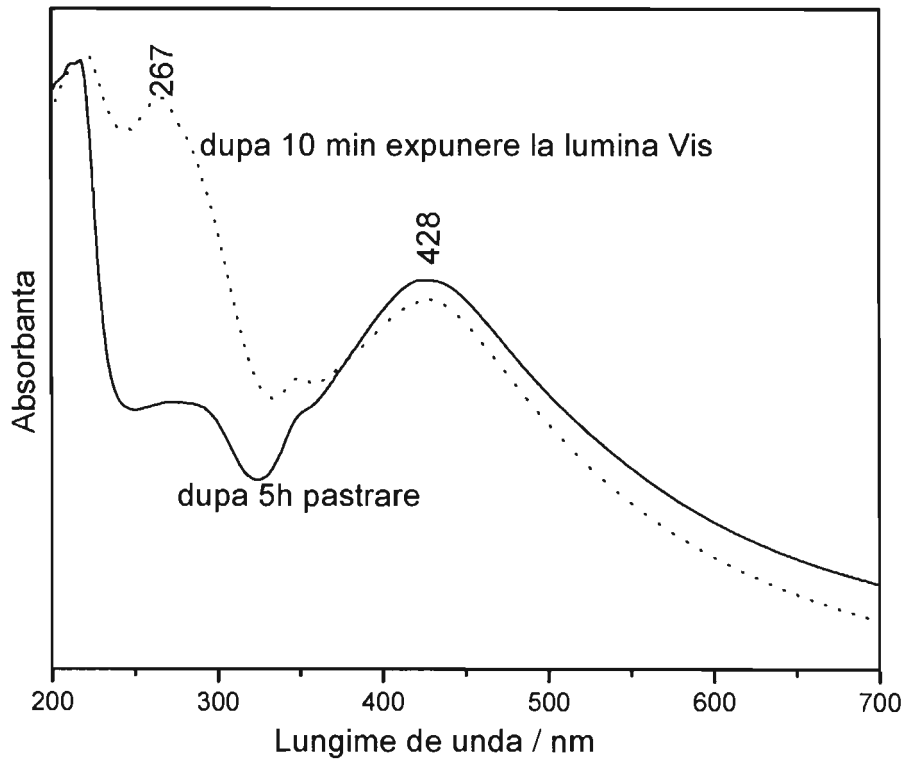


Figura 3.



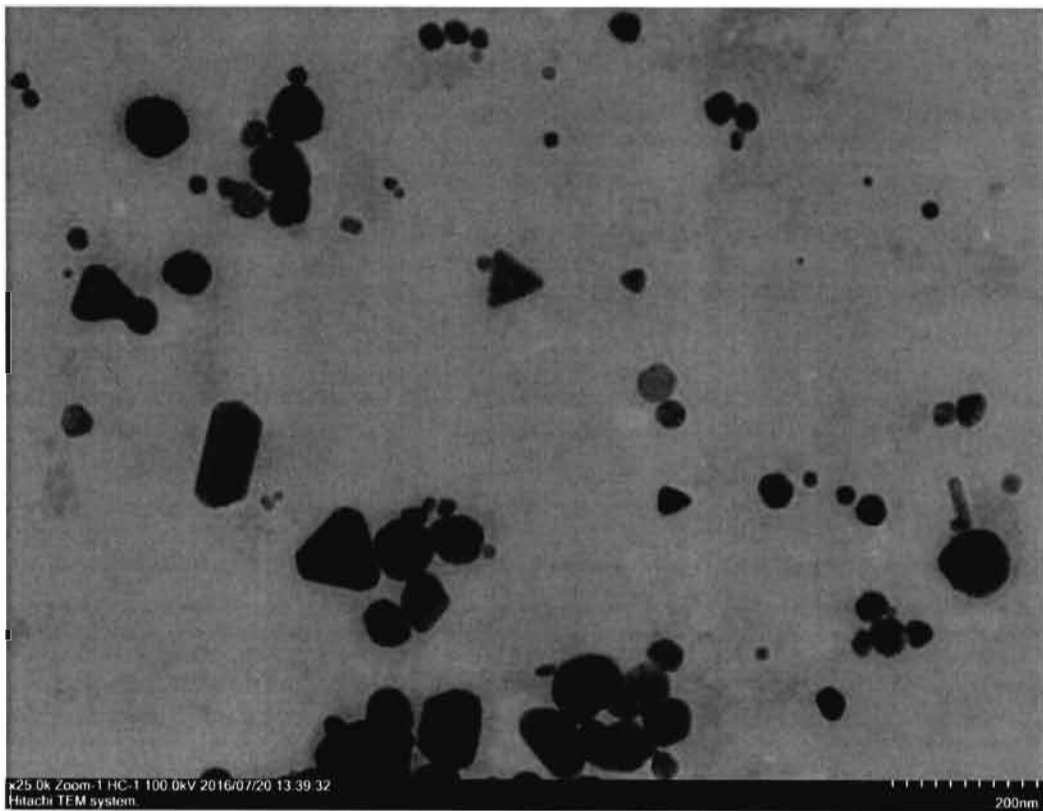
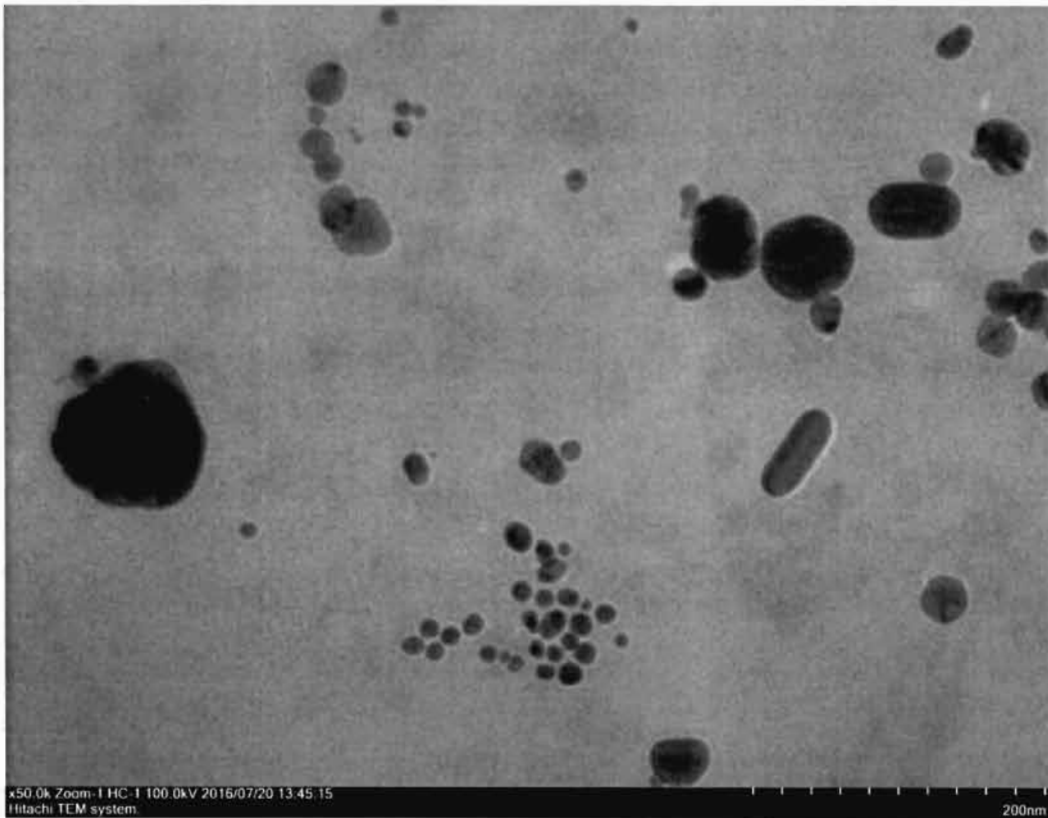


Figura 4.

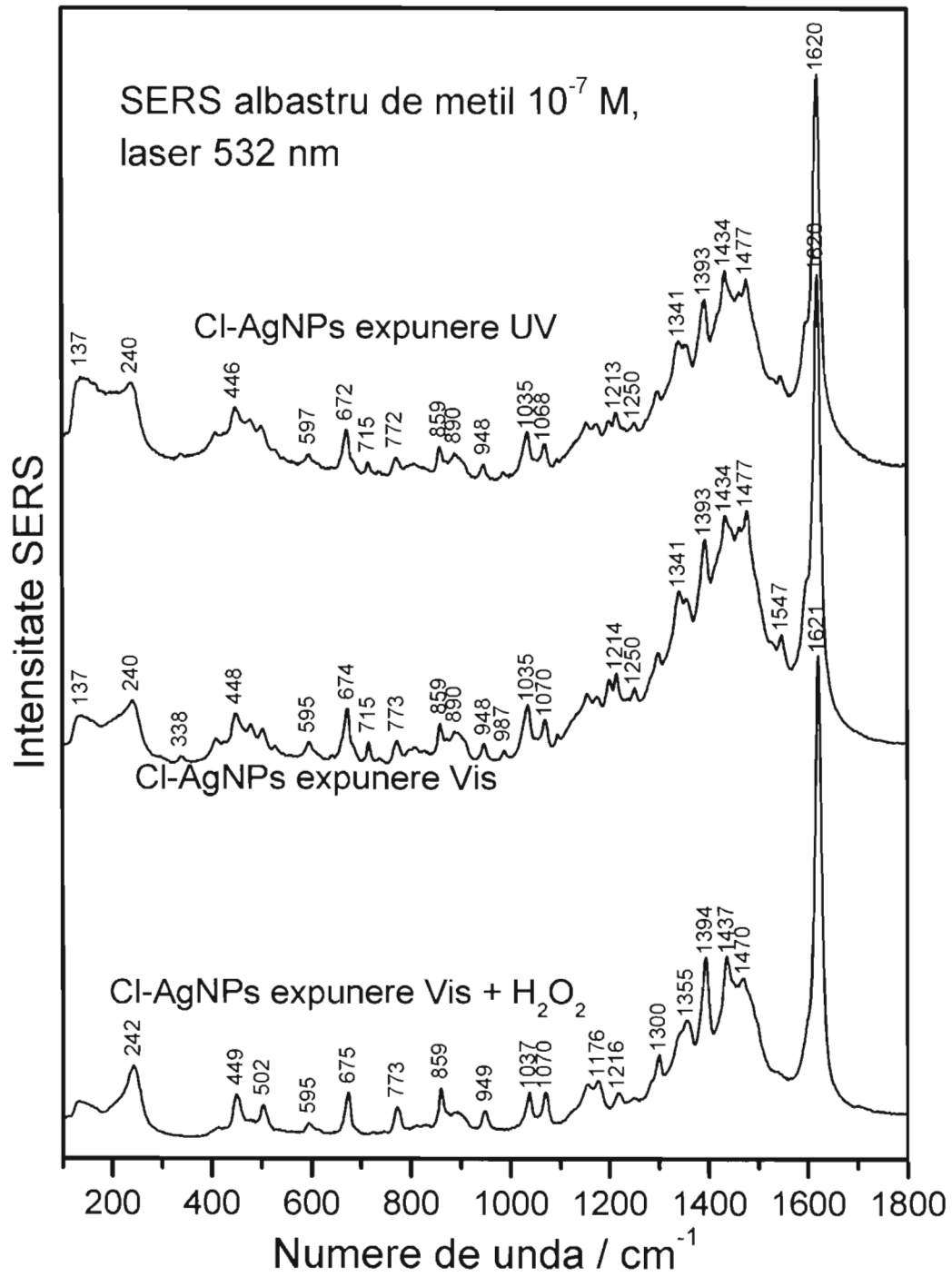


Figura 5.

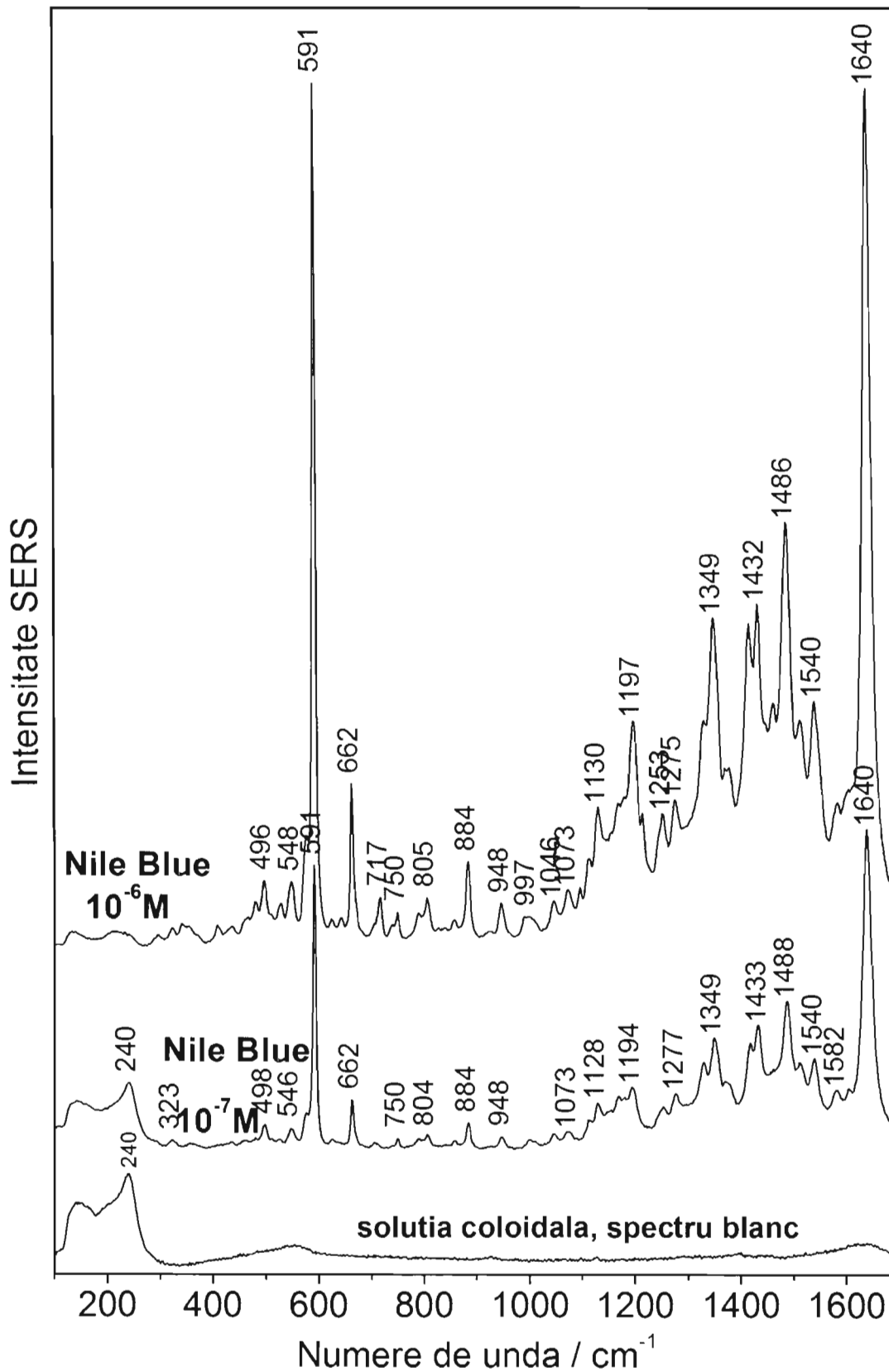


Figura 6.