

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

STUDIUM PŘÍPRAVY ORGANIZOVANÝCH SOUBORŮ
NANOČÁSTIC STŘÍBRA

Autor práce: Alexandra Müllerová

Studijní obor: Ekochemie

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

OLOMOUC 2011

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a veškeré literární prameny použité v této práci jsem uvedla v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne:

.....

Alexandra Müllerová

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc za jeho cenné rady a vedení v průběhu celé naší spolupráce. Také bych ráda poděkovala Mgr. Kláře Šafářové za pořízení snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu. V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu při mém studiu.

Bibliografické údaje

Autor: Müllerová Alexandra

Název Práce: Studium přípravy organizovaných souborů nanočástic stříbra

Typ práce: Bakalářská

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Rok obhajoby: 2011

Pracoviště: Katedra Fyzikální chemie, UP v Olomouci

Abstrakt: Cílem této bakalářské práce je studium tvorby dvourozměrných struktur s obsahem nanočástic stříbra pomocí Langmuir-Blodgettové techniky depozice tenkých filmů. Jako kapalná fáze pro utvoření Langmuirova filmu zde byla použita koloidní disperze stříbrných nanočástic. Langmuirův film byl tvořen rozličnými sloučeninami pro zjištění, které z amfifilních molekul PAL budou nejvhodnější pro depozici stříbrných nanočástic na hydrofilní substrát. Kromě depozice LB-filmů se v práci zabývám měřeními povrchových tlaků stearové kyseliny, jejího amidu a imidu, ale i dalších sloučenin jako je collodium nebo palmitová kyselina.

Klíčová slova: Langmuirovy filmy, Langmuir-Blodgettové filmy, nanostruktury, stříbrné nanočástice

Počet stran: 45

Jazyk: Český

Bibliographic identification

Author: Müllerová Alexandra

Title: Study of Method Preparation of Silver Nanoparticle Organized Assemblies

Type of Thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry, UP Olomouc

Supervisor: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

the Year of Presentation: 2011

Abstract: The goal of this bachelor thesis is studying of formation 2-dimensional nanostructures containing silver nanoparticles. For deposition of this films I used Langmuir-Blodgett technique. As a liquid subphase used for forming Langmuir films the colloidal solution of silver nanoparticles was used. Many different solutions was used for creating Langmuir layer to find out, which of amphiphile molecules of surfactants will be the best for deposition of silver nanoparticles onto hydrophilic substrate. Except deposition of LB-films I also deal with surface tension of stearic acid, their amide and imide, and some other solution like collodium or palmitic acid.

Keywords: Langmuir films, Langmuir–Blodgett films, nanostructures, silver nanoparticles

Nubber of Pages: 45

Language: Czech

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Teoretická část.....	9
2.1 Disperzní soustavy.....	9
2.2 Koloidní soustavy.....	9
2.2.1. Nanočástice a jejich vlastnosti.....	10
2.2.2. Lyosoly.....	10
2.3 Nanočástice kovů.....	11
2.3.1. Nanočástice železa.....	11
2.3.2 Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace.....	11
2.3.3 Nanočástice titanu.....	12
2.4 Organizované soubory nanočástic.....	12
2.4.1 Bezrozměrné nanostruktury.....	13
2.4.2 Jednorozměrné nanostruktury.....	13
2.4.3 Dvourozměrné nanostruktury.....	14
2.4.4 Trojrozměrné nanostruktury.....	15
2.5 Povrchové tenké filmy.....	15
2.5.1 Fázové rozhraní kapalina-vzduch.....	15
2.6 Tenké filmy na povrchu kapalin.....	18
2.6.1 Rozestírání nemísitelné kapaliny.....	18
2.6.2 Rozestírání nerozpustné pevné látky.....	19
2.6.3 Nerozpustné filmy na rozhraní voda/vzduch- Langmuirovy filmy.....	19
2.7 Tenké filmy na povrchu pevných látek – filmy Langmuir-Blodgettové.....	21
2.7.1 Historie LB-filmů.....	21
2.7.2 Depozice LB-filmů.....	21
2.7.3 Vlastnosti LB-filmů.....	23
2.7.4 Aplikace LB-filmů.....	24
2.8 Langmuir-Schafferovy (LS) filmy.....	24
3. Experimentální část.....	25
3.1 Chemikálie a instrumentální vybavení.....	25
3.2 Příprava koloidní disperze stříbrných nanočástic.....	25
3.3 Příprava roztoků PAL pro utváření Langmuirovy vrstvy.....	26
3.4 Pracovní postup pro měření izoterem.....	26

3.5 Pracovní postup při tvorbě LB filmů.....	27
4. Výsledky a diskuze.....	28
4.1 Měření povrchového tlaku a izoterem.....	28
4.2 Depozice LB-filmů.....	33
4.2.1 Depozice LB-filmů za použití aminu stearové kyseliny.....	34
4.2.2 Depozice LB-filmů za použití amidu stearové kyseliny.....	37
4.2.3 Depozice LB-filmů za použití collodia.....	38
5. Závěr.....	42
6. Summary.....	43
7. Seznam použité literatury.....	44

1. Úvod

Nanotechnologie je v současné době hojně používaný termín označující veškeré technologie pracující s materiály majícími velikost stavebních částic na úrovni 10^{-9} metru. Ale jak může něco tak malého přinést vědě a praxi užitek?

Odpověď nám poskytli již naši předkové, kteří od starověku znali některé z vlastností koloidních částic. Staří Číňané používali k psaní tuš, což byla koloidní disperze sazí. Ze starověku se dochovaly známé Lykurgovy poháry, kde posloužily koloidní částice kovů k obarvení skla. Pomocí solí zlata bylo možné barvit sklo a také i proslulý míšenský porcelán.

Asi v polovině 19. století se na koloidní roztoky zaměřili tehdejší myslitelé. Jejich skutečnou podstatu a plnohodnotné informace však bylo možno získat až s nástupem moderních analytických metod.

Díky unikátním vlastnostem, které vykazují částice o miniaturních rozměrech, nanočástice pronikly snad do všech odvětví průmyslu. Od antibakteriálních kosmetických přípravků po stříbrná nanovlákná obsažená ve sportovním prádle. Nanočástice železa mají výraznou sanační schopnost využitelnou u vod znečištěných halogenovanými uhlovodíky.

Ale nejen nanočástice jsou průmyslu a vědě k užítku. Stále více se pozornost stáčí k nanotechnologiím. Stavebními bloky nanotechnologií jsou soubory nanočástic organizované do vícerozměrných struktur. Připomeňme jen slibná uhlíková nanovlákná, která mohou zastoupit křemíkové vodiče v elektrotechnice, nebo soubory částic jako jsou tenké vrstvy, hojně používané k pokrytí materiálů a vytvoření antireflexních, antibakteriálních nebo lubrikačních vrstev.

Proto se cílem mé práce stalo studium tvorby dvoudimenzionálních organizovaných souborů nanočástic stříbra na povrchu pevné fáze za využití technologie tvorby povrchových vrstev podle Langmuira a Blodgettové (LB-filmy).^{1, 2, 3}

2. Teoretická část

2.1 Disperzní soustavy

Jedná se o soustavy tvořené disperzním prostředím, v němž je rozptýlen disperzní podíl. Dle počtu fází v systému rozdělujeme soustavy na heterogenní a homogenní. Heterogenní soustavy mají v systému obsaženy minimálně dvě fáze, z nichž jedna vystupuje jako disperzní prostředí a druhá jako disperzní podíl. Protože se zde stýkají dvě rozdílné fáze, najdeme mezi složkami systému fázové rozhraní.

Je-li soustava tvořena pouze jednou fází ale více složkami, jedná se o soustavu homogenní. Fázové rozhraní mezi složkami neexistuje a částice disperzního podílu nelze od disperzního prostředí opticky odlišit.

Dle velikosti částic jsou disperzní systémy rozděleny na tři typy, z nichž největší zájem v současnosti budí koloidní disperzní systémy, v nichž se velikost disperzních částic pohybuje v rozmezí od 10^{-9} do 10^{-6} m. Kromě těchto systémů existují analytické disperze s částicemi menšími než 10^{-9} m, a naopak soustavy s částicemi většími jako 10^{-6} m. Takové soustavy nazýváme hrubě disperzní.^{1, 4}

2.2 Koloidní soustavy

Koloidní soustavy patří mezi disperzní soustavy. Vzhledem k vlastnostem fáze a částic je můžeme zařadit mezi heterogenní soustavy. Jejich vlastnosti se odvíjejí od velikosti částic disperzní fáze, jejich povrchových vlastností, interakcí mezi částicemi, ale i od disperzního prostředí.

Tyto soustavy obsahují velké množství částic, které jsou vzhledem k částicím homogenních soustav dostatečně velké, aby jejich povrch ovlivnil vlastnosti celé soustavy. Jejich velikost se pohybuje od 1-1000 nm.

V místě styku povrchu částice s prostředím najdeme fázové rozhraní. Koloidní soustavy jsou charakteristické velkou plochou tohoto rozhraní. Ze všech částic v soustavě je asi 30% částic povrchových. Díky takto velikému fázovému rozhraní můžeme u těchto soustav pozorovat unikátní jevy, například rozptyl světla při interakci s elektromagnetickým zářením.^{1, 4}

2.2.1 Nanočástice a jejich vlastnosti

Nanočásticemi rozumíme částice pevné hmoty o velikosti 1-100 nm. Jako takové spadají mezi koloidní částice. Díky své velikosti vykazují naprosto specifické vlastnosti.

Velikost nanočástic lze vcelku spolehlivě stanovit pomocí metody dynamického rozptylu světla. Tato měření jsou prováděna na komerčně vyráběných přístrojích používajících jako zdroj záření laser.

Kromě měření velikosti částic nám při identifikaci nanočástic v disperzi může pomoci i absorpční spektrum. Charakter koloidní soustavy určí, bude-li převládat rozptyl světla nebo jeho absorpce. Při absorpci záření dochází ke změně energetického stavu valenčních elektronů a vnitřní energie systému se zvýší. Tato energie se následně přemění na energii tepelnou. Změny absorpce v závislosti na velikosti částic pozorujeme zejména u koloidních disperzí kovových prvků.

Dochází-li k rozptylu záření, neabsorbují molekuly kvanta energie s následnou změnou energetického stavu elektronů, ale vyzáří ji náhodně do různých směrů. Rozptyl světla pozoroval v 19. století Tyndall, od jehož jména je odvozen název tohoto jevu, Tyndallův jev.

Mezi další měření můžeme zařadit turbidimetrii, kdy se měří úhrnná energie, rozptýlená po průchodu paprsku přes suspenzi v kyvetě o jednotkové tloušťce.

Pro stanovení velikosti částic, ale i jiných parametrů, je využívána transmisní elektronová mikroskopie (TEM).^{4, 5, 6}

2.2.2 Lyosoly

Lyosoly, označované také jako lyofobní soly, jsou typem koloidního systému s kapalným disperzním prostředím a disperzní fází v tuhém skupenství. Tyto soustavy tvoří nejčastěji anorganické látky - kovy, oxidy, sulfidy. Mluvíme-li tedy o disperzi, například koloidního stříbra, myslíme tím právě lyofobní sol. Lyosoly mají sklony koagulovat, a proto je často nutné provést jejich stabilizaci. Ta může být sterická, kdy se do roztoku přidávají vhodné stabilizátory, které se adsorbují na povrch disperzních částic nebo elektrostatická, která stabilizuje systémy pomocí změn v elektrické dvojvrstvě.^{1, 4}

2.3 Nanočástice kovů

Nanočásticemi kovů jsou označovány částice disperzního podílu tvořené kovovými prvky. Nejčastěji jsou ze zlata, stříbra, železa, kadmia. Tyto částice disponují specifickými vlastnostmi, které závisí na jejich velikosti, tvaru, povrchové úpravě a stabilizaci. Kromě charakteristických magnetických a elektrických vlastností mají vysokou schopnost katalyzovat chemické reakce. Své uplatnění našly kovové nanočástice jak při konstrukci citlivých analytických zařízení, tak při katalýze mnohých reakcí, antibakteriálních úpravách různých povrchů či vylepšení analytických metod, jako bylo například zesílení signálu v Ramanově spektroskopii.^{1, 7, 8}

2.3.1 Nanočástice železa

Nanočástice tohoto kovu jsou připravovány z oxidů železa redukcí. Vzhledem ke svému širokému uplatnění v sanačních a čistících technologiích jsou vyráběny průmyslově a uvažuje se o jejich aplikaci na čistírnách odpadních vod. Díky svým malým rozměrům jsou velmi reaktivní a lehce pronikají například horninami, kde působí jako silné redukční činidlo. Jejich zřejmě nejvýznamnější vlastností je schopnost dehalogenovat chlorované kontaminanty půd a vod.

Železné nanočástice je možné připravit z ferrihydritu (hydrát oxidu železitého) nebo z již průmyslově zpracovaného čistého oxidu železitého a to redukcí v plynné fázi.

Tyto částice podléhají agregaci a proto je nutné je stabilizovat. Současné výzkumy stabilizace využívají emulze na bázi olejů.²

2.3.2 Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace

Tyto částice mají nejen katalytické a optické vlastnosti, ale především biologické. Našly své uplatnění jak ve zdravotnictví, stavebním nebo textilním průmyslu, tak i v každodenních potřebách lidí. Pozornost na sebe poutají díky svým baktericidním vlastnostem.

Již v historii se lidé obeznámili s baktericidními účinky stříbra nebo s jeho optickými vlastnostmi při barvení skla a keramiky. Později byly stříbrné halogenidy používány ve fotografickém průmyslu, kdy fotolýzou vznikala koloidní disperze stříbra na fotografickém filmu. Další historickou událostí, v níž vystupovaly stříbrné

nanočástice, bylo zesílení signálu u Ramanovy spektroskopie, kdy se do soustavy studované touto technikou přidaly stříbrné nanočástice. Tento jev se nazývá povrchem zesílený Ramanův rozptyl a umožňuje studovat byť jen jedinou molekulu vzorku naadsorbovanou na povrchu stříbrné nanočástice. Příprava těchto nanočástic je prováděna nejčastěji kondenzační metodou, při níž dochází k redukci rozpuštěné sloučeniny stříbra, která dává vzniknout koloidním částicím. Jako redukční činidlo lze použít různé sloučeniny. Některé postupy pro přípravu nanočástic se staly standardy. Například postup podle Creightona, Blatchforda a Albrechta používá jako redukční činidlo pro redukci AgNO_3 ve vodném prostředí tetrahydridoboritan sodný. Dalším postupem, podle Meisela a Lee je redukce stříbrné sloučeniny citrátovým aniontem. Mezi další redukční činidla patří peroxid vodíku, hydrazin a často i cukry.

Stříbrné nanočástice zdaleka nezůstávají objektem výzkumu jen v chemických a biologických laboratořích. Hojně se užívají v kosmetice, většinou v antibakteriálních mýdlech nebo antiperspirantech. Textilní vlákna pokrytá vrstvou nanostříbra se používají při výrobě ponožek a sportovního oblečení. Vzhledem k jejich baktericidním vlastnostem mohou tyto částice nahradit antibiotika, např. v obvazových materiálech používaných při léčbě těžkých popálenin. Používají se ale i v protiplísňových nátěrech nebo v kuchyňských spotřebičích.^{4, 5, 8, 9, 10}

2.3.3 Nanočástice titanu

Nanočástice tohoto prvku jsou tvořené oxidem titaničitým. U těchto částic opět najdeme baktericidní schopnosti, kromě toho se používají jako fotokatalyzátory (katalyzují chem. reakci po osvětlení UV zářením) a jejich tenká vrstva může být součástí senzorů nebo solárních panelů.¹¹

2.4 Organizované soubory nanočástic

Zorganizují-li se nanočástice do určitých souborů o různých tvarech, uspořádáních, vlastnostech a funkcích, mluví se zde o nanostrukturovaném materiálu neboli nanostrukturách. V těchto strukturách jsou základní stavební komponenty (nanočástice) vázány chemickými vazbami do kovalentních souborů. Nekovalentní interakce pak určují třírozměrnou strukturu a celkový tvar. Nanostruktury jsou základním stavebním

kamenem nanotechnologií. Nejčastěji se dělí na jednorozměrné, dvourozměrné a třírozměrné.³

2.4.1 Bezrozměrné nanostruktury

Tento název může být zavádějící, ale označuje samotné nanočástice nebo klastry (shluky atomů vázané nekovalentními vazbami, nejčastěji slabými vazebnými interakcemi, jako jsou van der Waalsovy nebo vodíkové vazby) vhodné například pro katalýzu.¹²

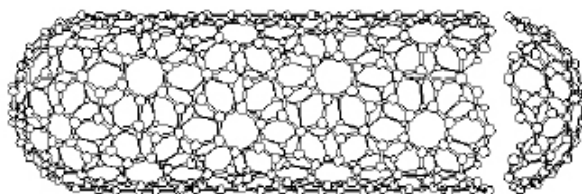
2.4.2 Jednorozměrné nanostruktury

Jedná se o nanostruktury s označením 1D, mající pouze jeden rozměr větší než 100 nm. Mezi tyto nanostruktury se řadí nanotyčinky (nanorods), nanopásky (nanobelts) ale i nanotrubičky (nanotubes). Rozdíl mezi nimi je dán jejich délkou a šířkou. Hrají významnou roli v mnohých odvětvích techniky, jako jsou elektronika, optoelektronika nebo elektrochemický průmysl. Často vystupují jako vodiče nebo polovodiče, ale také jako spojovací materiál.

Uhlíkové nanotrubičky jsou moderním materiálem se stále širším uplatněním. Díky jejich specifickým vlastnostem, jako jsou veliký povrch, vysoká elektronová vodivost, vysoká tepelná vodivost nebo nízká hustota, se uplatnily v celé řadě technologií. Do 750°C jsou inertní na vzduchu, v inertní atmosféře pak snesou asi dvojnásobnou teplotu. Elektrické a optické vlastnosti jsou ovlivněny prostředím, ve kterém se nanotrubičky nachází. Jsou velmi odolné vůči deformacím díky grafenovému základu, který je tvrdší nežli diamant.

Používají se hlavně jako polovodičové prvky - tranzistory, diody, LED diody, slouží také jako senzory v mikroskopii se skenující sondou (SPM). Dále je možné použít je jako katalyzátory a můžou také sloužit jako absorbenty, separátory plynů, senzory nebo jako vodiče v elektronice.

Nanotrubičky je možné rozdělit na jednostěnné a víceštěnné. Základem pro výrobu grafitové trubičky je grafen. Jedná se o jednovrstevné uspořádání atomů uhlíku do šestičlenných cyklů s hybridizací sp^2 . Jeho jednotlivé listy se stáčejí do trubiček tak, aby se v místě kontaktu obou okrajů koherentně spojily. Konce trubiček jsou pak zajištěny čepičkou, která je tvořena polovinou fullerenu odpovídající velikosti.^{3, 6, 13}



Obr. 1: Uhlíková nanotrubička s odděleným koncem tvořeným polovinou fullerenu. ¹⁴

2.4.3 Dvourozměrné nanostruktury

Příkladem dvourozměrných nanostruktur (2D nanostruktury) jsou vrstvy. Možnosti jejich přípravy jsou různé, ale vždy se jedná o rozptýlení molekul nebo atomů a jejich přilnutí na povrch vhodného substrátu (sklo, kov). Podle seřazení a přilnutí na povrch je možné vytvořit jednovrstevný film (monolayer) nebo vícevrstevný film (multilayer). Nejvýznamnějším atributem je tloušťka vrstvy, která je hlavním charakteristickým znakem filmu. Hodnoty tloušťky vrstvy spadají do nanorozměrů, a proto řadíme ultratenké filmy mezi nanostruktury.

Možnosti přípravy takového filmu jsou složité, protože vytvořená monovrstva nemusí být stabilní. Atomy na povrchu jsou vazebnými interakcemi s ostatními okolo stojícími atomy vtahovány dovnitř, a proto hledají atomy na povrchu způsob, jak vyrovnat na ně působící energie tak, aby svoji nestabilitu co možná nejvíce omezily. Proto se atomy shlukují do klastrů. To může znamenat, že vytvořený film nemusí být tvořen monovrstvou atomů, stále má však tloušťku odpovídající nanostrukturám.

Jedna z možností, jak ultratenký film připravit, je odpařením atomů či molekul a jejich následnou adhezí na povrch pevného materiálu. Další možností je rozpustit pevnou sloučeninu ve vhodném rozpouštědle, vytvořit roztok a nechat molekuly či nanočástice samy se navázat se na pevný materiál. To se však nestane samovolně. Je nutné je přimět, aby se navázaly na substrát. Tomuto ději se říká samoorganizace (self-assembly).

Tato technika umožňuje vytváření filmů z molekul v neuspořádaném stavu. Na rozdíl od běžné depozice je u self-assembly techniky možné přesně určit, kam se molekuly nebo nanočástice nadeponují, což je jedním z předních požadavků při syntéze ultratenkých filmů.

Jedním z příkladů takové techniky je technika Langmuir-Blodgettové k vytváření tenkých filmů, které bude věnována samostatná kapitola.

Další technika spadající do tohoto odvětví je SAM (self-assembly monolayer) technika. Nejčastěji jsou tyto vrstvy vázány na povrch ze zlata, a to pomocí thiolů. Takto vytvořené filmy mají velkou stabilitu díky vazbě síra-zlato. SAM monovrstvy na povrchu zlata jsou dobře prozkoumány a jejich vytvoření může být natolik organizované, že je možné pomocí SAM vrstvy na zlato psát. Této technice se říká dipp-pen nanolitography (DPN) a s její pomocí se dají vytvořit nanovrstvy v různém uspořádání a různě velkých rozměru.^{3, 6}

2.4.4 Trojrozměrné nanostuktury

Tak jsou označeny nanostruktury, jejichž základními stavebními kameny jsou právě jedno a dvourozměrné nanostruktury.

Tvoření takovýchto nanostruktur je velmi složité a provádí se několika technikami. Mezi nimi je použití laseru nebo chemická depozice výparu za použití soustředěného iontového paprsku (focused ions beam FIB) nebo elektronového paprsku (electron beam EB). Některé z daných metod se používají společně, jako FIB-CDV technika (focused ion beam – chemical vapor deposition) a jedná se o ukládání atomů a molekul na vhodný povrch v požadovaném tvaru.³

2.5 Povrchové tenké filmy

Jedná se o tenké monomolekulární vrstvičky molekul na površích pevných nebo kapalných látek. Je možné setkat se s kapalným filmem na pevném povrchu, jako je například kapilární kolona s kapalným adsorbentem. Větší pozornost však budeme věnovat filmům tvořených molekulami pevných látek na površích kapalin.¹

2.5.1 Fázové rozhraní kapalina – vzduch

Fázovým rozhraním se rozumí oblast styku dvou různých fází. V této oblasti dochází k radikální změně vlastností soustavy, ale i k jiným jevům, jako jsou mezifázové (povrchové) napětí, povrchový tlak, rozestírání, koheze, adheze, shromažďování molekul povrchově aktivních látek, tvorba micel atd.

- Povrchový tlak

Jedná se o rozdíl tlaku mezi povrchovým napětím čistého povrchu (γ_0) a mezi napětím povrchu, na němž je nanesen film (γ). Značí se písmenem π :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Povrchový tlak je možné měřit metodou podle Langmuira. Na vodní hladinu se zavěsí lehký plátek (Wilhelmyho platinový plíšek) tak, aby byl ponořen asi do poloviny své výšky pod hladinu, a povrchový film na něj během své kontrakce působí silami. Gravitační síla a povrchové napětí tlačí plíšek dolů, zatímco vztlak vody jej tlačí nahoru. Plíšek je zavěšen na Langmuirových elektrovahách.

Výpočet povrchového tlaku je poměrně obtížný a je nutné znát přesně rozměry a hustotu materiálu použitého pro výrobu plíšku pro měření. Kromě platiny je možné použít i skleněný měrný čtverec nebo i filtrační papír.

Při měření povrchového tlaku je nutné pracovat v čistotě, protože jakékoli znečištění hladiny se projeví na naměřených hodnotách.

Povrchový tlak je funkcí plochy pokryté filmem a v grafickém provedení je tato závislost znázorněna jako izoterma.^{1, 15}

- Povrchové napětí kapalin

Označované také jako mezifázové napětí na rozhraní kapalina/plyn. Číselně odpovídá povrchové energii a síle působící v rovině hladiny kapaliny. Každá molekula v objemu kapaliny je přitažlivými mezimolekulovými silami poutána do všech směrů. Molekuly na povrchu jsou však poutány pouze směrem do kapaliny. Tento jev způsobuje, že se povrch kapaliny snaží zaujímat co nejmenší plochu.

Povrchové napětí se označuje písmenem γ a jeho základní jednotkou je N.m^{-1} , častěji je však používán menší rozměr mN.m^{-1} .

Povrchové napětí je možno měřit mnoha způsoby. Nejběžnějšími jsou metody kapilární elevace a kapilární deprese, metoda vyvažování Wilhelmyho destičky nebo kapková metoda.¹

- Povrchově aktivní látky

Jinak nazývány také jako surfaktanty. Jedná se o látky, které jsou schopny se zkoncentrovat (adsorbovat) na fázovém rozhraní a značně snižují povrchové napětí. Molekula povrchově aktivní látky (PAL) se sestává ze dvou částí. První část musí být velmi afinní k rozpouštědлу a zaručovat tak rozpustnost dané látky v roztoku, druhá část je v daném rozpouštědle nerozpustná. Těmto molekulám říkáme amfipatické, nebo také amfifilní.

Podle disociace dělíme PAL na ionické a neionické. Dále pak dle disociovaného povrchově aktivního iontu na anionické, kationické a amfionické.

Anionické PAL při disociaci poskytují povrchově aktivní aniont. Jejich zástupcem jsou mýdla, tedy sodné a draselné soli vyšších mastných kyselin. COO^- skupina zaručí rozpustnost ve vodě, zatímco uhlovodíkový řetězec rozpustný není.

Kationické PAL poskytují povrchově aktivní kation a jejich příkladem může být octadecylamoniumchlorid.

U amfionických PAL záleží náboj iontu na pH roztoku. Mezi jejich zástupce patří aminokyseliny.

Díky svým hydrofilním i hydrofobním částem jsou molekuly PAL schopné se slučovat do útvarů zvaných micely. K tomuto sloučení dojde po překročení kritické micelární koncentrace (KMK), tedy nejnižší koncentrace PAL, od které se micely mohou začít formovat. Je-li koncentrace PAL nižší než KMK, tvoří pravé roztoky.

Micely se tvoří asociací hydrofobních částí molekul dovnitř kulovitého útvaru, hydrofilní části se orientují k molekulám vody směrem od středu. Ve vodném prostředí se uhlovodíkové řetězce soustředí dovnitř micely, zatímco hydrofilní části izolují molekuly vody od řetězců.

Tvar micel závisí na koncentraci PAL v roztoku, na teplotě roztoku a struktuře molekuly PAL. Je-li v roztoku dostatečný počet molekul PAL, micely netvoří kulovité útvary, nýbrž se shlukují do cylindrických útvarů, trubiček a lamel.

Schopnost micelárních roztoků PAL rozpouštět látky nerozpustné v čistém rozpouštědle se nazývá solubilizace. Rozpouštění nepolárních látek ve vodném prostředí probíhá uvnitř micely. Micely během uzavírání rozpouštěné látky zvětšují svoji hmotnost i objem.

Solubilizace se využívá při praní a čištění povrchů. Tomuto procesu se říká detergence. Molekuly PAL se naadsorbují na povrch nečistoty a změní tak povrchové

napětí mezi roztokem a nečistotou. Molekuly PAL obalí nečistotu, čímž změní její charakter z hydrofobního na hydrofilní a znemožní jí opětovnou adsorpci na povrch.^{1, 4, 15}



Obr. 2: Micela PAL. Modré části představují hydrofilní polární hlavičku molekuly, zelené části představují hydrofobní uhlíkové řetězce.¹⁶

2.6 Tenké filmy na povrchu kapalin

Nejčastější kapalinou pro rozprostírání tenkých filmů je voda. Ta má poměrně velkou povrchovou energii, kterou rozprostření filmu sníží. Povrchový film může být tvořený nerozpustnými molekulami jak kapalin, tak pevných látek.¹

2.6.1 Rozestírání nemísitelné kapaliny

Aby byla kapalina dobře rozptýlena po povrchu jiné nemísitelné kapaliny, musí splňovat základní podmínku. V rozestírané kapalině působí mezimolekulární přitažlivé síly, které charakterizuje kohezní práce (W_k). Kromě toho působí mezimolekulární síly mezi oběma kapalinami, jež jsou charakterizovány adhezní prací (W_a). Pro rozprostření kapaliny po povrchu jiné je třeba, aby rozdíl mezi těmito pracemi byl kladný, jak to popisuje Harkinsův rozestírací koeficient¹:

$$S_{A/B} = W_a - W_k$$

Z tohoto zákona lze odvodit, které kapaliny se budou rozestírat na kterých. Například u většiny organických látek s polárními skupinami nalezneme vysokou adhezi k vodě. Naproti tomu uhlovodíky, které jsou nepolární, mají adhezi malou, přesto jsou

schopny se na hladině vody rozestřít, díky malé kohezni energii. Voda již není schopná se rozestřít na povrchu organických rozpouštědel, díky své velké kohezni energii.

2.6.2 Rozestírání nerozpustné pevné látky

Není možné rozestřít nerozpustnou pevnou látku na kapalinu přímo. Je zapotřebí ji nejprve rozpustit ve vhodném rozpouštědle a tento roztok poté rozestřít na povrch kapaliny. Po odpaření rozpouštědla se vytvoří film nerozpustných molekul této látky plujících na hladině kapaliny.¹

2.6.3 Nerozpustné filmy na rozhraní voda/vzduch – Langmuirovy filmy

Filmy, tvořené nerozpustnými molekulami PAL plovoucími na hladině vody, se nazývají Langmuirovy filmy. Jedná se o zvláštní typ monomolekulární vrstvy tvořené amfifilními molekulami stlačenými k sobě. Hydrofilní části molekul směřují pod vodní hladinu, zatímco hydrofobní řetězce směřují nad hladinu.

Tyto filmy vytvářejí molekuly s uhlovodíkovým řetězcem o 12 a více atomech uhlíku. Delší uhlovodíkové řetězce, mající okolo 30 atomů uhlíku a více, nejsou vhodné pro vytvoření nerozpustné vrstvy díky jejich tendenci krystalizovat na povrchu kapaliny.

K vytváření Langmuirových filmů se používá speciální zařízení. Langmuirova vanička je vybavena jednou nebo dvěma bariérami, jejichž úkolem je zmenšovat vodní hladinu, na níž jsou rozptýlené molekuly pro tvorbu nerozpustné vrstvy. Voda je umístěna do vaničky, potažené speciální teflonovou vrstvou, kde vytvoří zakřivenou hladinu nad úrovní vaničky. Uprostřed vodní hladiny je umístěný Wilhelmyho plátek, zavěšený na Langmuirových vahách, pro měření povrchového tlaku.

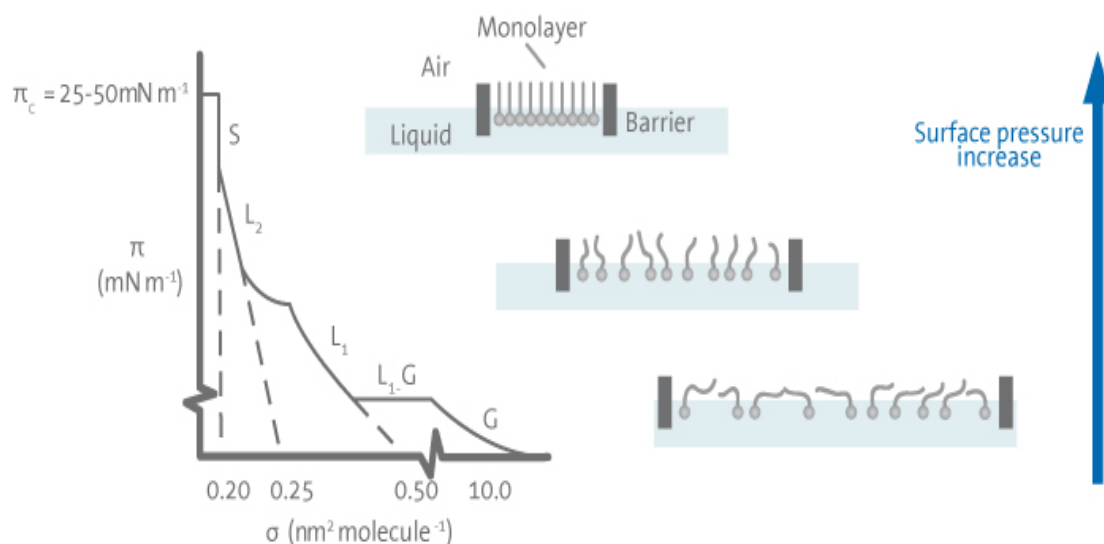
Molekuly, tvořící nerozpustnou vrstvu, musejí být rozpustné v organickém těkavém rozpouštědle a poté rozprostřeny na vodní hladinu v malých kapkách. Po odpaření rozpouštědla zůstanou na vodní hladině molekuly v neuspořádaném stavu.

Tyto molekuly plovoucí na velké ploše hladiny vody jsou od sebe vzdálené a působí na sebe minimálně. Každá z molekul je obklopena molekulami vody. Filmu v této fázi se říká plynný film. Při zmenšování plochy hladiny, a tedy nárůstu povrchového tlaku, se molekuly přibližují a dochází k jejich kondenzaci. Vzniká expandovaný kapalný film, kde má každá z molekul dostatek místa na to, aby se mohla pohybovat. Tloušťka filmu zde nedosahuje délky řetězce molekuly.

Dalším nárůstem povrchového tlaku a zmenšením plochy hladiny dochází ke kondenzaci kapalného filmu. Molekuly již na sebe působí mezimolekulárními interakcemi. Hydrofobní řetězce se orientují vzhůru a svírají s vodní hladinou stále větší úhel.

Při stálém stlačování hladiny se kapalný film mění v tuhý film. Molekuly jsou naskládány v těsné blízkosti vedle sebe a jejich řetězce směřují vzhůru, kolmo do hladiny, v úhlu cca 90°. Tloušťka pevného filmu odpovídá délce řetězce.

Při dalším zvyšování povrchového tlaku dochází ke zhroucení monomolekulární vrstvy. Molekuly se již nemají kam přesouvat a tak vytvoří micely na svém vlastním povrchu. Tyto micely jsou orientovány uhlovodíkovými řetězci ven a substitučními skupinami dovnitř.^{1, 15, 17}



Obr. 3: Izoterma Langmuirova filmu s ukázkami uspořádání molekul. Část izotermy označená písmenem G ukazuje film v plynné fázi. Úsek $L_1 G$ je znázorněním expandovaného kapalného filmu. Následný nárůst křivky L_1 a L_2 ukazuje kondenzaci filmu do kapalné fáze. Na vrcholu křivky označeným písmenem S dochází ke změně filmu na film v pevné fázi. Šipka v pravé části obrázku ukazuje směr nárůstu povrchového tlaku.¹⁸

2.7 Tenké filmy na povrchu pevných látek – filmy

Langmuir-Blodgettové

Tyto filmy vznikají přenosem Langmuirových filmů na povrch pevného substrátu za pomoci Langmuir-Blodgettové (dále jen LB) techniky. Mohou být tvořeny jednou i desítkami vrstev monomolekulárního filmu.¹

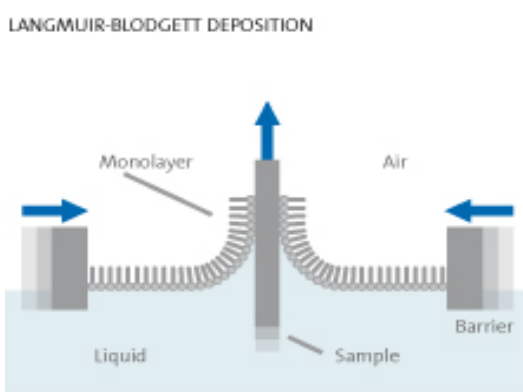
2.7.1 Historie LB-filmů

Jako první zkoumal tenké filmy plovoucí na hladině vodní plochy Irwing Langmuir a to koncem prvního desetiletí 20. století. Podařilo se mu jako prvnímu přenést tenký film tvořený mastnými kyselinami z vodní hladiny na povrch pevného tělesa. Dle jeho jména jsou tedy tenké filmy plovoucí na hladině kapalin nazývány Langmuirovy filmy.

Skutečnou podstatu přenesení filmu z hladiny na pevný povrch popsala až o několik let později Katherine Blodgettová. Z jejich výzkumu vznikla Langmuir-Blodgett technika pro depozice tenkých filmů.¹⁹

2.7.2 Depozice LB-filmů

Přenos Langmuirova filmu na pevný substrát je třeba provádět na speciálních zařízeních. Langmuirova vanička pro měření povrchového tlaku může být vybavena ramenem pro úchyt pevného substrátu a jeho namáčení, skrze Langmuirovu vrstvu, pod hladinu.



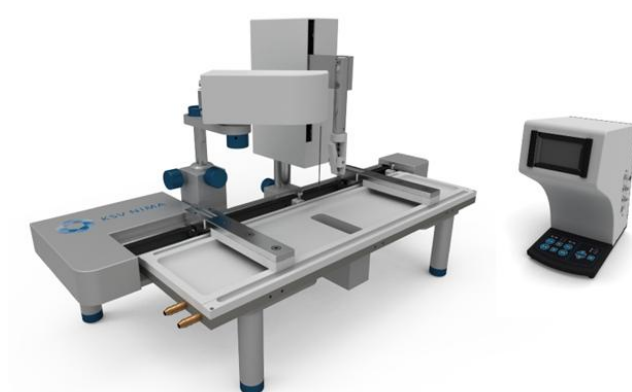
Obr. 4 : Depozice LB filmu na pevný substrát.¹⁸

Kromě již zmíněného ramene pro namáčení substrátu je vybavena prohlubní, do které se pevný substrát skrze hladinu ponoří.

Celý proces tvorby LB-filmů je řízen softwarem, který kontroluje jak rychlost stlačování hladiny s Langmuirovým filmem, tak i rychlost namáčení pevného substrátu a povrchový tlak.

Po upevnění substrátu do držáku na namáčecím rameni je tento substrát umístěn do výchozí pozice. Dle jeho vlastností může být umístěn pod hladinu, kdy se první vrstva vytvoří při vynoření substrátu. Další možností je umístit substrát nad hladinu a první vrstvu vytvořit při ponoření substrátu.

Po vytvoření monomolekulární pevné vrstvy dojde k ponoření substrátu pod hladinu (nebo nad hladinu), při němž se na substrát navážou amfifilní molekuly. Po odebrání molekul z povrchové vrstvy se sníží povrchový tlak. Pro depozici dalších vrstev je nutno tento tlak vyrovnat a obnovit monomolekulární vrstvu na celé hladině. K tomuto účelu poslouží stlačitelné bariéry, které ihned po zmenšení povrchového tlaku automaticky zmenší plochu hladinu, zvýší tak povrchový tlak a obnoví Langmuirovu vrstvu.^{15, 20}



Obr. 5: Langmuir-Blodgett deposition trough. Zařízení pro depozici LB filmů firmy KSV NIMA.²⁰

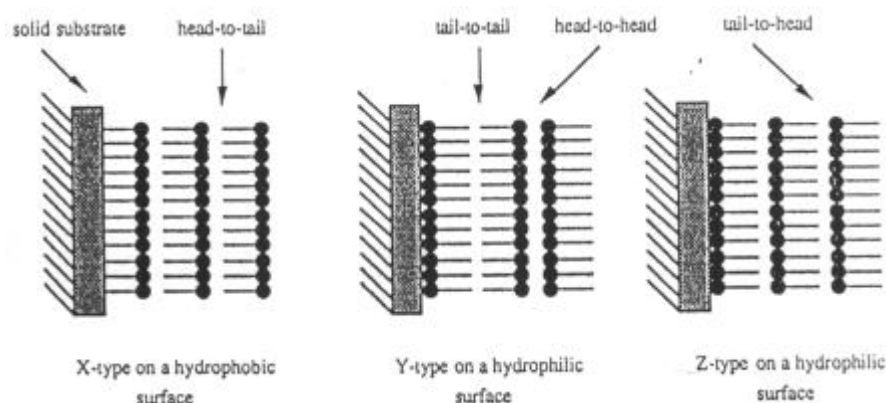
Navázání amfifilních molekul na substrát se řídí vlastnostmi substrátu.

U hydrofilních substrátů (např. sklo) dochází k navázání hydrofilních částí molekul na substrát, a je tedy nutné začít s depozicí vrstev vynořením substrátu skrze hladinu.

Disponuje-li substrát hydrofobními vlastnostmi, molekuly se na něj navazují hydrofobními řetězci a depozice začíná vnořením substrátu pod hladinu.

Z těchto důvodů vznikají různé LB-filmy, každý s odlišnou orientací molekul.

- U Y-typu LB-filmu dochází k depozici molekul na hydrofilní substrát a každá vrstva molekul je orientována zrcadlově. Sousedí spolu vždy hydrofilní hlavičky molekul nebo hydrofobní řetízky.
- X-typ LB-filmu je deponován na hydrofobní substrát a molekuly jsou orientovány souhlasně. Sousedí spolu vždy opačnou částí molekuly.
- LB-filmy se mohou vyskytovat ještě v Z-typu. Tento typ filmu je navázán na hydrofilní substrát a jeho molekuly jsou stejně jako u X-typu souhlasně orientovány.^{1,15,17}



Obr. 6: Typy LB filmů: X-typ, Y-typ, Z-typ.¹⁹

2.7.3 Vlastnosti LB-filmů

Vlastnosti LB-filmů se odvíjejí striktně od použitých amfifilních molekul tvořících Langmuirův film a také od substrátu, na který se tento film nanáší. Pro charakterizaci LB-filmů slouží optické metody, metody měření rezonance povrchového plasmonu (surface plasmon resonance), Augerova elektronová spektroskopie, cyklická voltametrie nebo elektronová spinová rezonance.

Měření optických a spektroskopických vlastností slouží k charakterizaci jednovrstevných i vícevrstevných filmů. Pomocí optických měření je možno určit například tloušťku vrstvy nebo orientaci molekul.

Základním spektroskopickým měřením pro charakterizaci tenké vrstvy je měření v oblasti IR za pomoci Fourierovy transformace (FTIR). Tato metoda je citlivá i na malé množství materiálu, kterým tenké vrstvy rozhodně jsou.

Kromě této metodiky lze využít i klasickou absorpční spektroskopii, především pro charakterizaci filmů s obsahem kovových prvků a opticky aktivních sloučenin.

Stabilita filmů je hlavním kritériem pro jejich aplikaci. LB-filmy mají malou termostabilitu. To je příčinou změny jejich vlastností po určitém čase. Tyto jevy mohou být eliminovány dobrým uskladněním substrátu s nanesenou LB-vrstvou, v suché a termicky stabilní atmosféře. Všeobecně jsou Y-typy LB-filmů stabilnější než typy Z a X.^{17, 21}

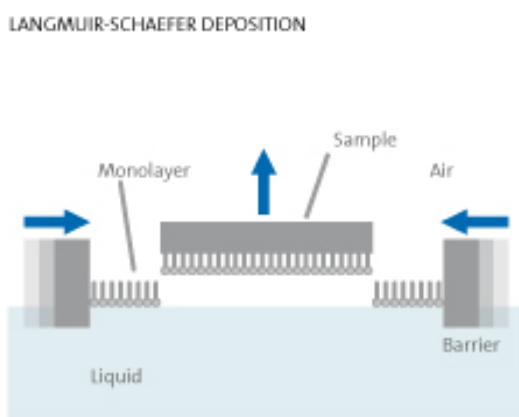
2.7.4 Aplikace LB-filmů

LB-filmy našly své uplatnění jako chemické senzory, povrchové senzory akustických vln nebo jako lubrikační vrstvy. Díky své stavbě, podobné s dvouvrstvou fosfolipidů jaká se vyskytuje u membrán buněk, slouží i jako biosenzory.

Je možné tyto vrstvy aplikovat na sklo a dodat mu například antireflexní vlastnost.¹⁷

2.8 Langmuir – Schaefferovy (LS) filmy

Jedná se také o filmy nerozpustných amfifilních molekul na pevném podkladu. Rozdíl mezi LS a LB-filmem je ve směru namáčení substrátu a tedy v navázání Langmuirova filmu. U LS metody dochází k vertikálnímu ponoření substrátu a navázání monomolekulárního filmu hydrofobními částmi molekul na substrát. Vznikají tak filmy typu X a to pouze na jedné straně substrátu.¹⁸



Obr. 7: Depozice Langmuir-Schaefferova filmu.¹⁸

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie a instrumentální vybavení

Chemikálie použité pro přípravu koloidních částic stříbra: dusičnan stříbrný AgNO_3 (Tamda p. a.), hydroxid sodný NaOH (Lach-Ner, p. a., mikroperly), amoniak NH_3 (Lach-Ner, p. a., vodný roztok 26% $\pm 1\%$), jako redukční činidlo byla použita D+ maltosa monohydrát (Sigma Aldrich).

Pro přípravu Langmuirových filmů byly použity tyto látky: palmitová kyselina (Lachema, 95-97%), stearová kyselina (Sigma Aldrich), amid stearové kyseliny (Výzkumný ústav tukového průmyslu), amin stearové kyseliny (Aldrich, 90%) a collodium (ČSL 4, 4% roztok). Jako těkavé organické rozpouštědlo byl použit metanol (Penta p. a.).

Směs Piranha pro čištění skel byla připravena smícháním peroxidu vodíku H_2O_2 (Penta p. a. 30%) a kyseliny sírové H_2SO_4 (Penta 96%, čistá) v poměru 1:3.

K úpravě koloidní disperze stříbrných nanočástic byl použit triethyltetraamin (Sigma Aldrich, 98%).

Z instrumentálního vybavení byl použit pro charakterizaci koloidní disperze nanočástic stříbra přístroj 90 Plus Particle Size Analyzer firmy Brookhaven Instruments Corporation a spektrometr Specord S 600 firmy Analytic Jena.

K vytváření Langmuirových filmů a depozici Langmuir-Blodgettové filmů byl použit přístroj KSV NIMA Mini Trough firmy KSV NIMA (Finland).

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

3.2 Příprava koloidní disperze stříbrných nanočástic

Příprava koloidní disperze byla provedena Tollensovou redukční metodou. Smícháním roztoků $0,005\text{M}$ AgNO_3 , destilované vody a $0,05\text{M}$ amoniaku byl připraven komplexní kation stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$. Společně s $0,05\text{M}$ roztokem NaOH pro úpravu pH byl přidán roztok $0,05\text{M}$ maltózy, která zde zastupovala redukční činidlo. Veškeré roztoky byly smíchány v poměru: 100ml $0,005\text{M}$ AgNO_3 , 200ml destilované vody, 100ml $0,05\text{M}$ NH_3 a 100ml roztoku $0,05\text{M}$ NaOH ve společném roztoku s $0,05\text{M}$ maltózou.

Takto připravených 500ml koloidní disperze nanočástic stříbra bylo, po změření velikosti částic a absorpčního spektra, uloženo do tmavé zásobní lahve.

3.3 Příprava roztoků PAL pro utváření Langmuirovy vrstvy

Jednotlivé látky byly rozpuštěny v těkavém organickém rozpouštědle (metanolu). Navážka byla převedena do odměrné baňky o objemu 10ml a po doplnění metanolem po rysku byla baňka umístěna na 5min do ultrazvukové lázně.

3.4 Pracovní postup pro měření izoterem

- Před použitím přístroje KSV NIMA Mini Trough bylo nutné provést důkladné očištění jak vaničky, tak i bariér. Oba tyto komponenty jsou potaženy hydrofobním teflonem a není možné je čistit kyselinami. Pro čištění byl proto použit etanol a destilovaná voda.
- Do vyčištěné vaničky přístroje KSV NIMA Mini Trough bylo nalito asi 55ml destilované vody. Tato voda byla navíc přečištěna spuštěním jezdců, a při jejich přibližování pomocí odsávačky byly odsávány veškeré případné nečistoty z vodní hladiny.
- Pro přesné měření povrchového tlaku Langmuirovými vahami bylo nutné důkladně očistit sondu vah (platinový plíšek) od veškerých nečistot na jeho povrchu. Čištění plíšku se provádělo jeho opálením nad plynovým kahanem do doby, než plíšek přešel do červené barvy. Následně se opláchnul destilovanou vodou a etanolem.
- Platinový plíšek byl zavěšen na váhy doprostřed vaničky a ponořen asi do poloviny své výšky pod vodní hladinu.
- Na hladinu byl nadávkován daný objem předem připravených roztoků studovaných látek ve vhodném rozpouštědle pomocí Hammlitonovy stříkačky nebo pomocí mikropipety. Kapičky byly opatrně spouštěny na hladinu tak, aby nedopadly přímo, ale aby se z dávkovače samy stáhly na vodní hladinu.
- Po vyčkání asi 20min na ustálení hladiny a odpaření rozpouštědla, během nichž byly nastaveny parametry měření do řídicího softwaru, bylo spuštěno měření.

3.5 Pracovní postup při tvorbě LB-filmů

- Do vaničky přístroje KSV NIMA Mini Trough bylo nalito 55 ml koloidní disperze stříbrných nanočástic.
- Pro přesné měření povrchového tlaku Langmuirovou metodou bylo nutné důkladně očistit platinový plíšek. Toto čištění bylo provedeno stejně jako u tvorby Langmuirových filmů.
- Sklíčka pro experiment byla vyčištěna v Piranha roztoku a opláchnuta destilovanou vodou. Poté byla vsazena do plastového držáku a upevněna na namáčecí rameno.
- Po upevnění sklíčka na místo a zavěšení Wilhelmyho platinové destičky na váhy bylo nutné nastavit přístroj do vhodné polohy pro máčení i měření povrchového tlaku. Pomocí šroubů byly máčecí a měřicí ramena přístroje nastaveny do poloh co nejblíže středu vaničky, současně však v takové poloze, aby se nedotýkaly. Sklíčko bylo upevněno tak, aby se zanořilo do obdélníkové namáčecí prohlubně.
- Ve všech prováděných experimentech byla formována vrstva typu X, takže sklíčko bylo ponořeno asi 16mm pod hladinu ale pozice namáčecího ramene nebyla vynulována.
- Po správném nastavení přístroje bylo možno nanést na hladinu koloidního roztoku roztok PAL či jiného roztoku amfifilních molekul, zředěného v organickém rozpouštědle (např. deriváty stearové kyseliny v metanolu nebo collodium v metanolu). Nyní bylo nutné počkat asi 20 minut na odpaření rozpouštědla a ustálení hladiny.
- Po nastavení přístroje a zadání příslušného povrchového tlaku, při kterém bude depozice probíhat, mohl být spuštěn experiment. Při dosažení požadovaného tlaku se jezdcí přestali přibližovat a v příkazovém okénku softwaru bylo nutné nastavit parametry namáčení, jako počet vrstev, prodleva mezi namáčením apod. Po dosažení požadovaného napětí bylo opět nutné 20min čekat na ustálení hladiny.
- Experiment byl po uplynutí požadované doby pro ustálení spuštěn a sklíčko se rychlostí asi 5mm/min zvedalo skrze tenký LB-film z nerozpustné látky.
- Po ukončení experimentu bylo nutné nechat sklíčko důkladně oschnout na vzduchu.

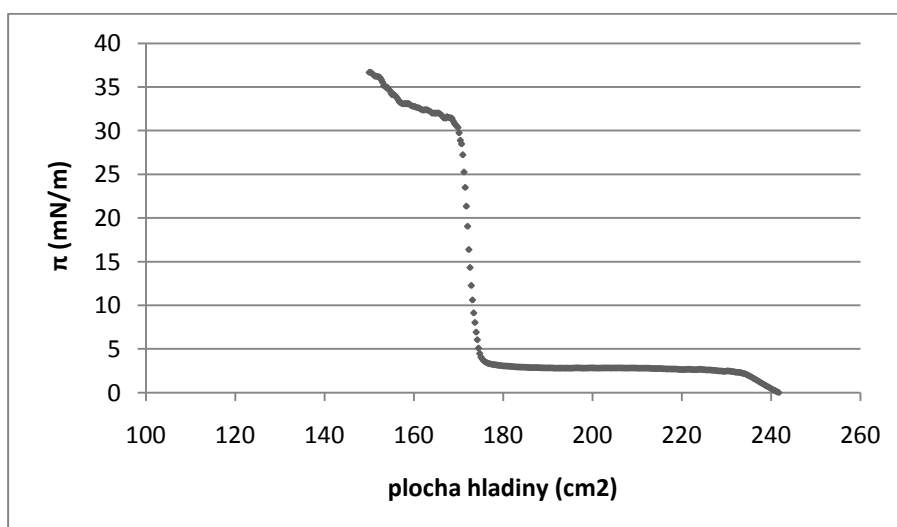
4. Výsledky a diskuze

4.1 Měření povrchového tlaku a izoterem

Primární studium izotermických závislostí tlaku povrchového filmu na jeho ploše bylo zaměřeno na pozorování rozdílného chování látek v povrchovém filmu za laboratorní teploty. Vybrané látky, jejichž povrchové filmy byly studovány, představovaly funkční izomery základní struktury s uhlíkovým řetězcem o délce C18 – amino derivát karboxylové kyseliny (amin stearové kyseliny), karboxylová kyselina (stearová kyselina) a amid karboxylové kyseliny (amid stearové kyseliny). Mimo tyto struktury byla dále studována karboxylová kyselina s délkou řetězce C16 (palmitová kyselina) a rovněž tak byl studován povrchový film vytvořený polymerem nerozpustným ve vodě – nitrocelulózou (collodium).

- **Amin stearové kyseliny**

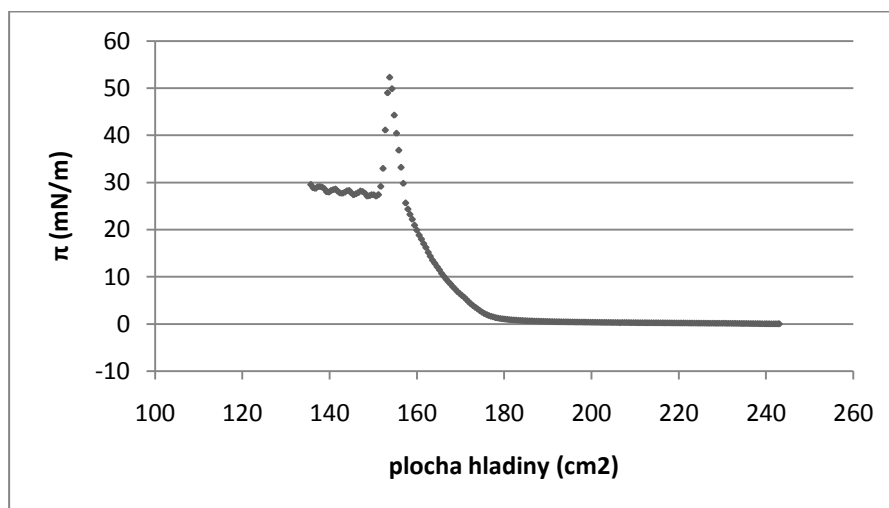
Amin stearové kyseliny byl rozpuštěn v metanolu za vzniku 0,12% roztoku. Na vodní hladinu bylo nanášeno 16 μl methanolického roztoku. Na ploše vodní hladiny o rozloze 175 cm^2 došlo ke kondenzaci filmu a povrchový tlak se prudce zvyšuje. Toto zvýšení tlaku by mohlo odpovídat kondenzaci filmu z kapalného do pevného skupenství. K přechodu filmu v pevnou fázi a zhroucení povrchové vrstvy dochází při vyšším povrchovém tlaku, okolo 32 mN/m , o čemž svědčí nepravidelný vzrůst tlaku povrchového filmu s dalším zmenšováním jeho plochy.



Obr. 8 : Graf izotermy povrchového filmu tvořeného aminem stearové kyseliny.

- **Stearová kyselina**

Jedná se o vyšší mastnou kyselinu s 18C. Tato kyselina byla rozpuštěna v metanolu a na vodní hladinu bylo nanášeno 16 μl 0,1% roztoku. Graf znázorňující izotermu této kyseliny ukazuje křivku zcela typickou pro mastné kyseliny. Při zvyšování povrchového tlaku prošla povrchová vrstva třemi skupenskými stavy. Před dosažením plochy o rozloze 188 cm^2 , odpovídající 1,1 mN/m povrchového tlaku, se povrchový film choval jako plynné skupenství, zatímco po dosažení plochy 188 cm^2 dochází ke kondenzaci filmu do kapalné fáze. Při dosažení 157 cm^2 plochy, což odpovídá povrchovému tlaku 23,2 mN/m , přechází film do pevné fáze. K jeho zhroucení a snížení povrchového tlaku došlo při 52,2 mN/m .



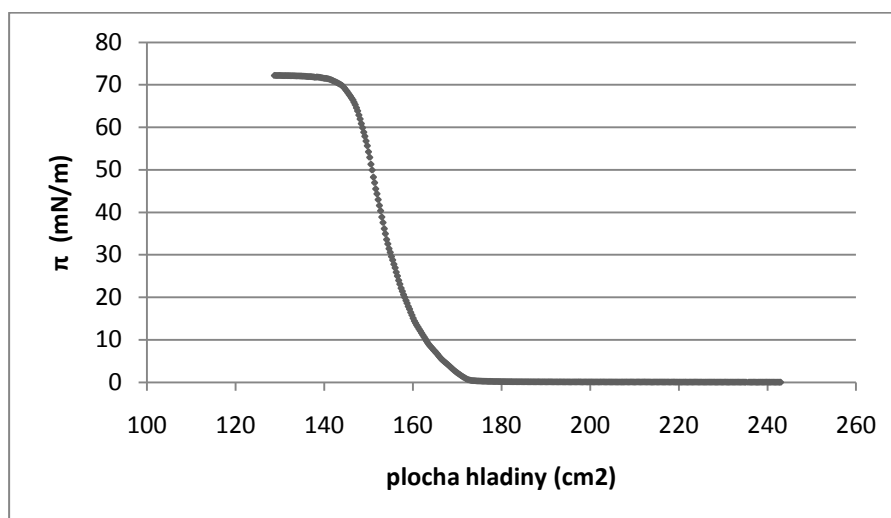
Obr. 9 : Graf izotermie povrchového filmu stearové kyseliny.

- **Amid stearové kyseliny**

Amidy karboxylových sloučenin jsou stálé a málo reaktivní. Vznikají náhradou vodíkového atomu amoniaku za acylovou skupinu. Amid stearové kyseliny byl rozpuštěn v metanolu za vzniku 5% roztoku. Tohoto roztoku bylo na vodní hladinu nadávkováno 16 μl .

Ke kondenzaci filmu došlo při zmenšení hladiny na 172 cm^2 . Po dosažení povrchového tlaku 72,3 mN/m došlo k opětovnému vyrovnání křivky. U tohoto experimentu nebylo dosaženo povrchového tlaku dostatečného pro přechod filmu do pevné vrstvy a jeho zhroucení, protože amid při vyšších koncentracích projevoval

tendenci smáčet teflonový povrch vaničky a docházelo tak k vylití kapalné fáze (vody) mimo vaničku.

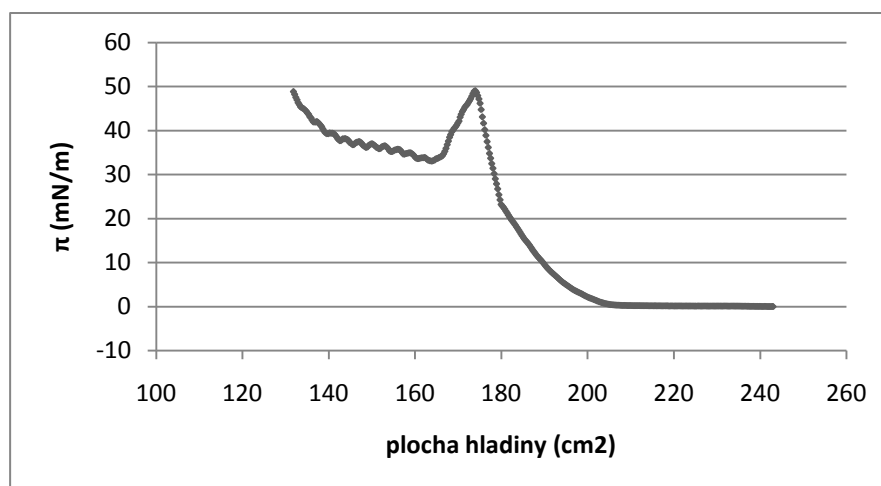


Obr. 10 : Graf izotermy povrchového filmu tvořeného amidem stearové kyseliny.

• Palmitová kyselina

Palmitová kyselina patří také mezi vyšší mastné kyseliny, ve své molekule má však jen 16C atomů. Stejně jako předešlé látky byla rozpuštěna v metanolu na 0,1% roztok. Na vodní hladinu bylo nadávkováno 16 μ l roztoku.

Jako film mastné kyseliny opět vykazuje přechod mezi třemi skupenskými stavy a vykresluje typickou křivku. Ke kondenzaci z plynné fáze do kapalné došlo při zmenšení plochy hladiny na 204 cm². K dalšímu skoku na křivce došlo při povrchovém tlaku 20,8 mN/m. Po dosažení tohoto tlaku se vrstva formovala do pevného skupenství. Při 49 mN/m došlo ke zhroucení vrstvy a snížení tlaku.



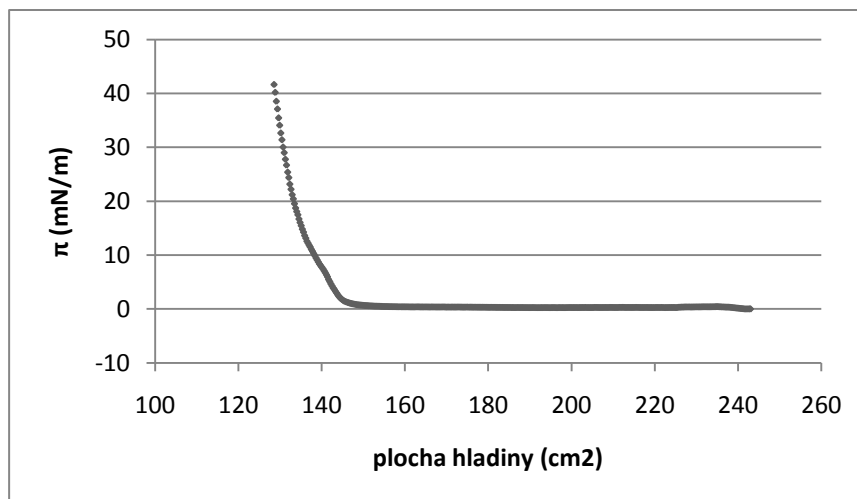
Obr. 11 : Graf izotermy povrchového filmu kyseliny palmitové.

• Collodium

Jedná se o rozpuštěnou nitrocelulózu v etheru a etanolu. Je to vazká kapalina, která velmi rychle tuhne na vzduchu. Po odpaření těkavého rozpouštědla se vytvoří polymerní film nerozpustný ve vodě. Collodium se používá v lékařství, jako 4% roztok a slouží jako krycí vrstva na rány nebo popáleniny. Při vyšších koncentracích je žíravý. Tato sloučenina je bezbarvá a je nutné ji uchovávat v chladu a v dobře uzavřené lahvi.

Collodium bylo pro měření povrchového tlaku naředěno na 1% metanolem. Vzhledem k jeho vlastnostem nebylo možné použít Hamiltonovu stříkačku k jeho nanesení na vodní hladinu, proto byl roztok nanesen pomocí mikropipety o objemu 10-100μl.

U filmu tvořeného 1% collodiem došlo ke kondenzaci filmu až při zmenšení plochy hladiny na 148,6cm². Při tomto experimentu nebylo dosaženo natolik vysokého povrchového tlaku, aby došlo ke zhroucení vrstvy.

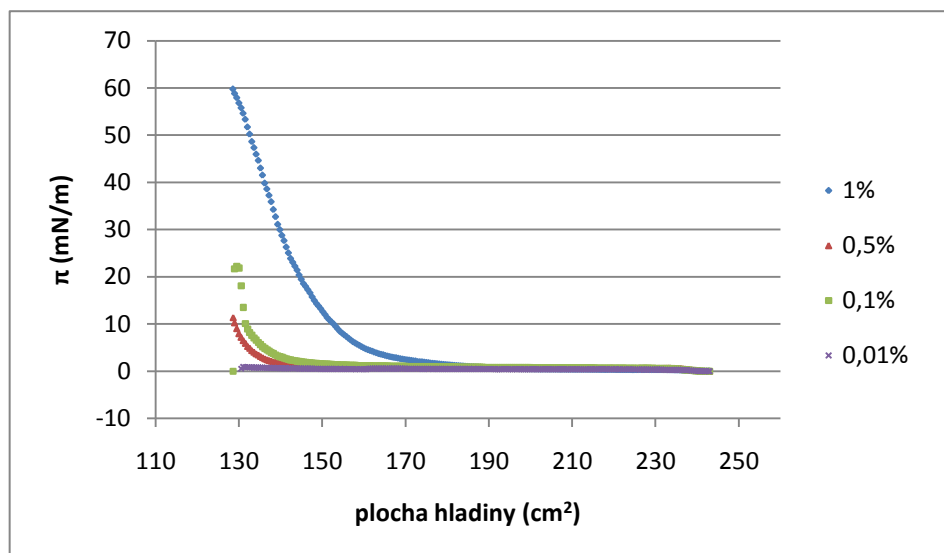


Obr. 12 : Graf izotermy povrchového filmu collodia.

• **Koncentrační závislost povrchových tlaků collodia**

Pro lepší představu, jak se povrchový film chová v závislosti na množství nadávkované látky, byla změřena koncentrační závislost 4 roztoků collodia o různé koncentraci. Pro každé měření byl nadávkovaný stejný objem roztoků - 16 μ l.

Izotermy roztoků collodia byly měřeny při koncentraci roztoků o 1%, 0,5%, 0,1% a 0,01%. Nejvyšší modrá křivka ukazuje izotermu 1% roztoku. Zde došlo ke kondenzaci molekul v Langmuirově filmu již při stlačení hladiny na plochu cca. 160 cm². Izotermy roztoků o koncentracích 0,5% a 0,1% jsou si velmi podobné a lze tedy říci, že rozdíl v koncentraci menší než 0,5% nehraje příliš významnou roli. Izoterma roztoku o koncentraci 0,01% nevykazuje žádný kondenzační skok na křivce a chová se téměř jako čistá voda. Koncentrace kolodia je tedy u tohoto měření již tak malá, že molekuly se po celou dobu stlačování hladiny chovají jako v plynném stavu a po celou dobu měření povrchový tlak filmu nepřesahuje 1 mN/m.



Obr. 13 : Graf izoterem povrchových filmů roztoků collodia o koncentraci 1%, 0,5%, 0,1% a 0,01%.

4.2 Depozice LB-filmů

U experimentů, při nichž se na sklíčko nanášely tenké LB-filmy s obsahem nanočástic stříbra, se místo vody jako podkladové fáze kapalného stavu použila koloidní disperze stříbrných nanočástic. Nanočástice v této disperzi měly velikost 32 nm. U některých experimentů byla tato disperze zředěna vodou na 1/10 původní koncentrace, což se ukázalo jako nevhodné, nebo byla modifikována triethyltetraaminem. Tato úprava je popsána u daného experimentu.

Jako substrát pro navázání LB-filmu bylo použito krycí mikroskopické sklíčko o rozměrech 20x20mm. Před použitím bylo sklíčko důkladně vyčištěno v Piranha roztoku a poté několikrát omyto destilovanou vodou. Po usušení sklíčka na vzduchu bylo sklíčko připravené pro experimentální navázání filmu. U experimentu s použitím collodia jako pevné fáze byla provedena modifikace sklíčka pomocí 3-aminopropyltriethoxysilanu (APTES). Tato modifikace je popsána přímo u daného experimentu.

Z předešlých měření povrchových tlaků byl přibližně odvozen „namáčecí tlak“. Jednalo se o povrchový tlak, kdy se povrch hladiny pokrytý Langmuirovým filmem již nezmenšoval, a za pomoci oscilace bariér byl udržován tento tlak konstantní. Po dosažení tohoto tlaku bylo nutno čekat asi 15min na ustálení Langmuirova filmu.

4.2.1 Depozice LB-filmu za použití aminu stearové kyseliny

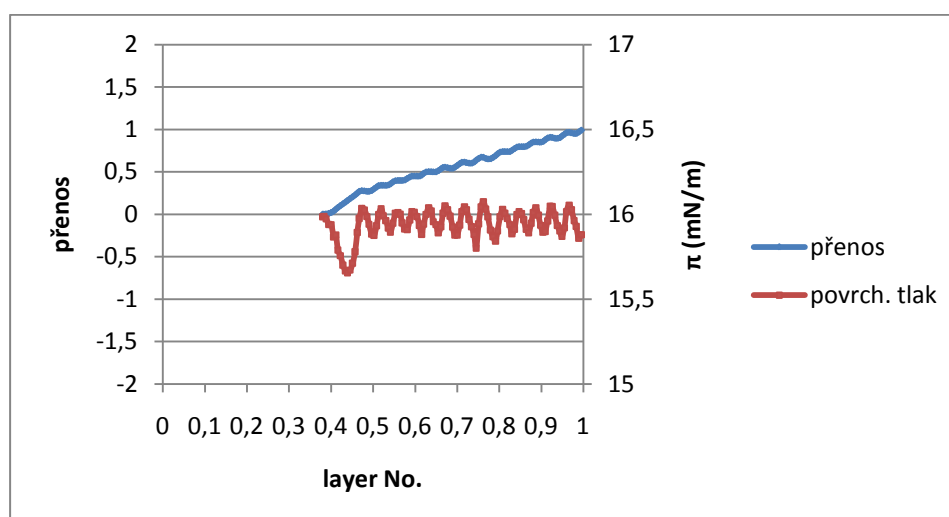
Langmuirův film byl vytvořen z molekul aminu stearové kyseliny. Po kontaktu 0,2% methanolického roztoku tohoto aminu s koloidní disperzí se po určité době vytvořilo na hladině kovově lesklé zrcátko. Toto zrcátko bylo přeneseno LB technikou na sklíčko.

Amin stearové kyseliny byl použit pro depozici jedné a tří vrstev LB-filmu, a pro depozici LB-filmu na sklíčko upravené pomocí APTES. Tato úprava byla provedena ponořením vyčištěných sklíček do 0,5% vodného roztoku APTES a následným umístěním těchto sklíček do elektrické sušárny po dobu 2 hodin při 50°C. Při depozici filmu na upravené sklíčko byl použit 0,1% methanolický roztok aminu stearové kyseliny.

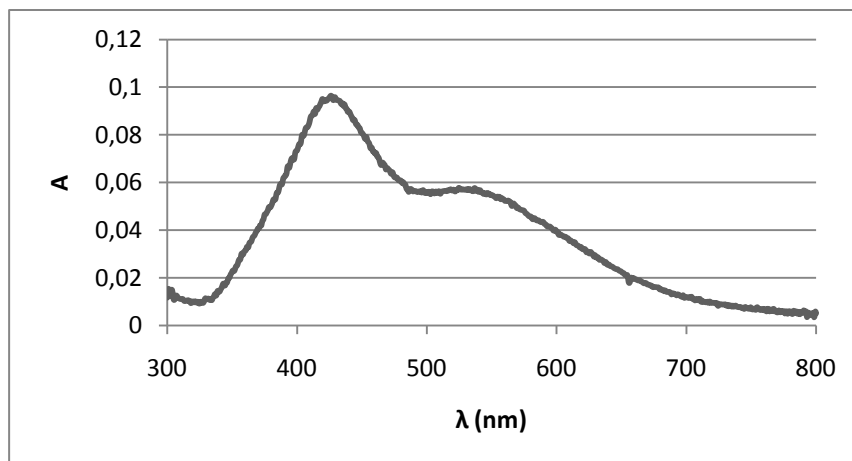
- **1 vrstva LB-filmu za použití aminu stearové kyseliny**

Povrchový tlak pro depozici byl nastaven na hodnotu 16 mN/m. V grafu je znázorněna oscilace bariér pro udržení tohoto tlaku a také přenos vrstvy na substrát. Přenos vrstvy nezačíná v nulovém bodě x-osy (layer No.) kvůli zmenšení povrchu skla uchycením do držáku.

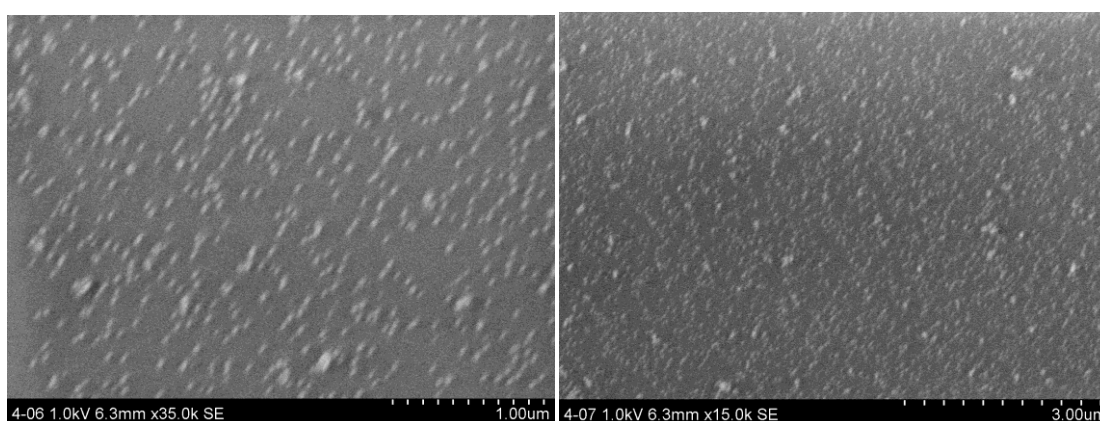
Amin stearové kyseliny se ukázal jako zřejmě nejvhodnější látka pro utvoření Langmuirova filmu a následnou depozici stříbrných nanočástic na hydrofilní substrát. Vrstva stříbrných nanočástic se zde nejvíce přiblížila požadované monovrstvě.



Obr. 14: Graf znázorňující depozici LB-filmu stearové kyseliny na sklo.



Obr. 15: Absorpční spektrum jednovrstevného LB-filmu připraveného depozicí Langmuirova filmu tvořeného aminem stearové kyseliny s obsahem nanočástic stříbra.

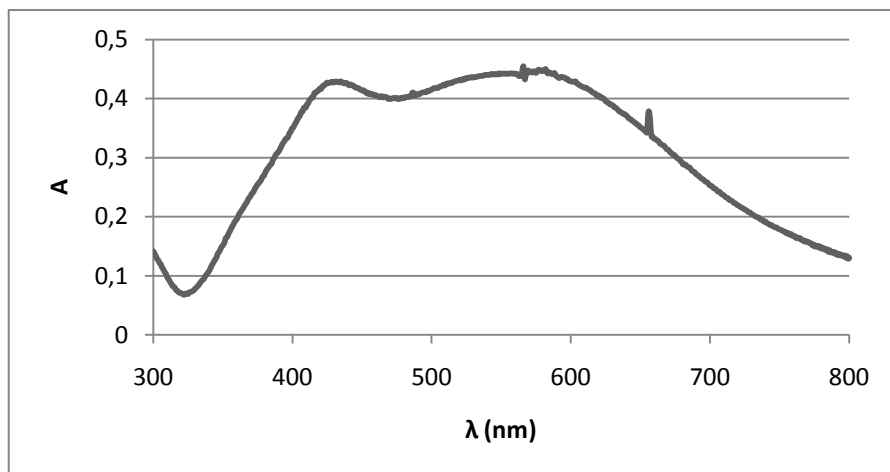


Obr. 16: Snímky pořízené metodou SEM jednovrstevného LB-filmu stříbrných nanočástic nanášených za pomoci aminu stearové kyseliny.

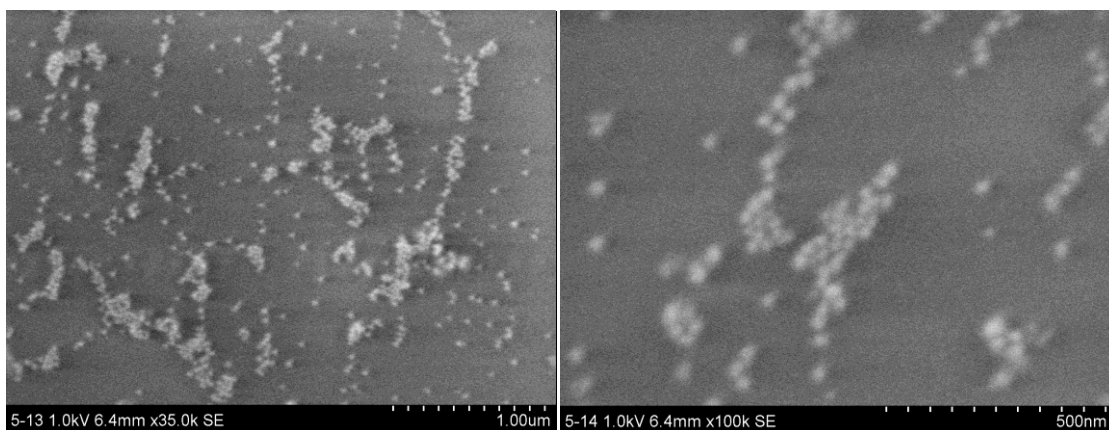
- **3 vrstvy LB-filmu za použití aminu stearové kyseliny**

Při depozici 3 vrstev byl povrchový tlak pro nanášení filmu opět nastaven na 16 mN/m. Depozice proběhla obdobně jako u nanášení 1 vrstvy (viz. obr. 14).

Monovrstva nanočástic zde nebyla vytvořena, nanočástice vytvořily shluky rozprostřené na celé ploše sklíčka. Díky 3 vrstvám naneseným na sklíčko jsou tyto shluky větší a zabírají větší plochu.



Obr. 17: Absorpční spektrum třivrstvého LB-filmu tvořeného stříbrným zrcátkem a aminem stearové kyseliny.

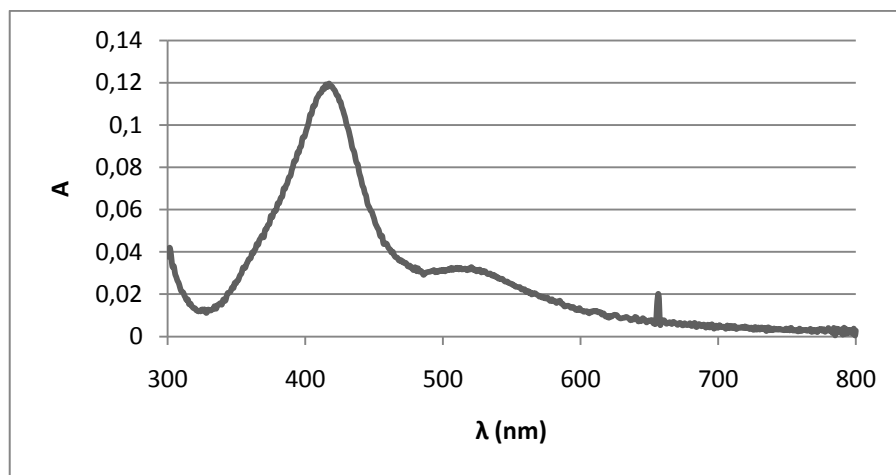


Obr. 18: Snímky pořízené metodou SEM třivrstvého LB-filmu stříbrných nanočástic nanášených za pomoci aminu stearové kyseliny.

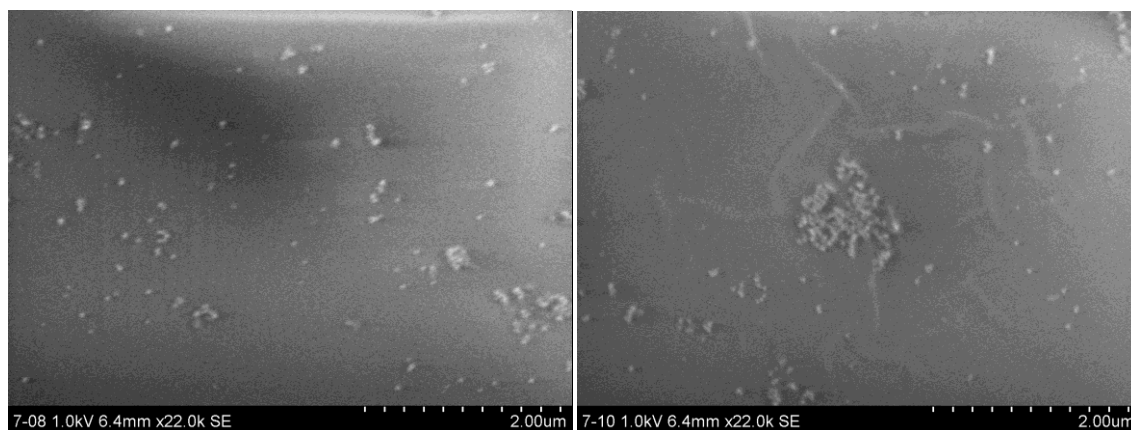
- **1 vrstva LB-filmu za použití aminu stearové kyseliny deponovaná na sklo upravené APTES**

Při depozici na upravené sklo pomocí APTESu byl použit méně koncentrovaný methanolický roztok aminu stearové kyseliny (0,1%), aby nedocházelo k tvorbě kovově lesklého zrcátka. Při ponoření upraveného skla do disperze stříbrných nanočástic docházelo v jeho okolí k agregaci a tvorbě černošedého zákalu. Depozice opět probíhala při tlaku 16mN/m podle daného schématu, jak je ukázáno na obrázku č. 14.

K vytvoření souvislé vrstvy stříbrných nanočástic zde nedošlo, vytvořily se opět shluky částic. Tyto shluky nebyly tvořeny tolika částicemi jako u jiných experimentů, byly menší a ze snímků je vidět, že mnohé nadeponované částice stojí zcela osamoceně.



Obr. 19: Absorpční spektrum jednovrstevného LB-filmu stříbrných nanočástic deponovaných za použití aminu stearové kyseliny na sklo upravené APTES.



Obr. 20: Snímky pořízené metodou SEM jednovrstevného LB-filmu stříbrných nanočástic nanášených za pomoci aminu stearové kyseliny na sklíčko upravené APTES.

4.2.2 Depozice LB-filmů za použití amidu stearové kyseliny

Amid stearové kyseliny se ukázal jako nevhodný pro vytvoření Langmuirova filmu. K depozici LB-filmu nesoucím stříbrné nanočástice zde nedocházelo.

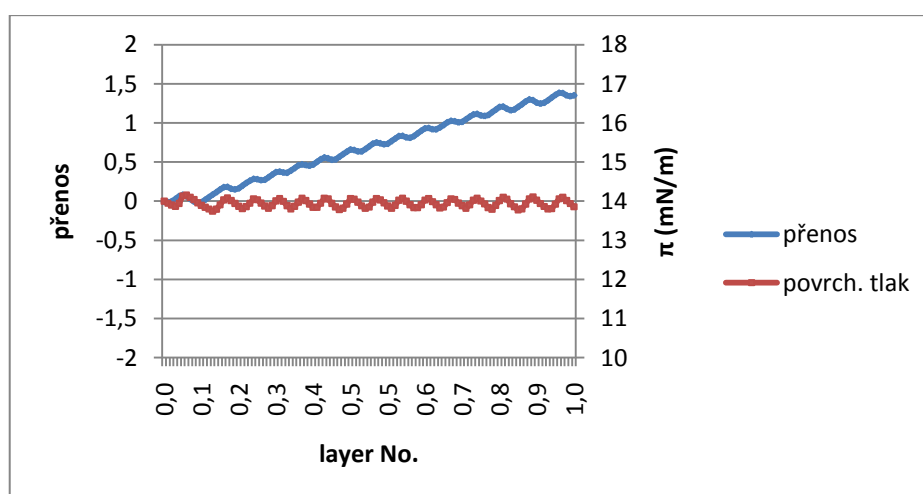
4.2.3 Depozice LB-filmů za použití collodia

Langmuirův film byl vytvořen za pomoci 1% methanolického roztoku collodia. Pomocí této sloučeniny byly nadeponovány jedna a tři vrstvy LB-filmu. Pro lepší přilnavost nanočástic stříbra na molekuly Langmuirova filmu byla disperze stříbrných nanočástic u jednoho experimentu upravena pomocí triethyltetraaminu (TETA). Tato úprava je popsána u příslušného experimentu.

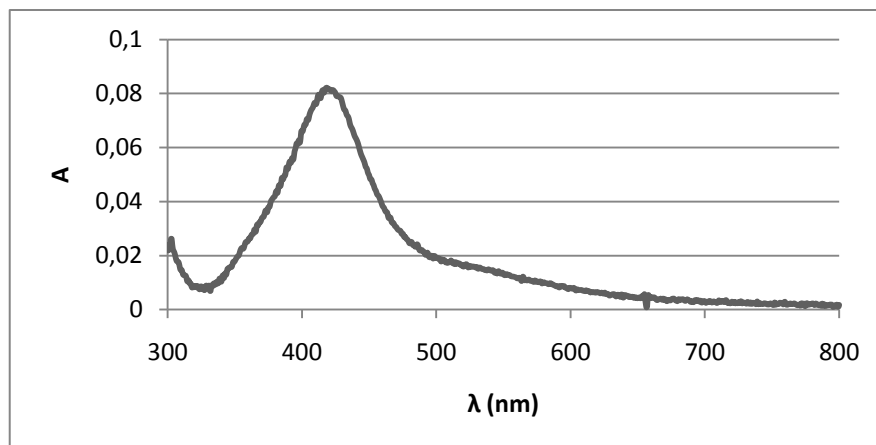
- **1 vrstva LB-filmu za použití collodia**

Povrchový tlak pro depozici byl nastaven na 14 mN/m. Přenos vrstvy začíná v nulovém bodě Layer No. díky nastavení softwaru na ignorování zmenšení plochy sklíčka způsobené úchytem do držáku. To se projevilo zvýšením hranice přenosu, který nekončí u 1,0 ale u 1,35.

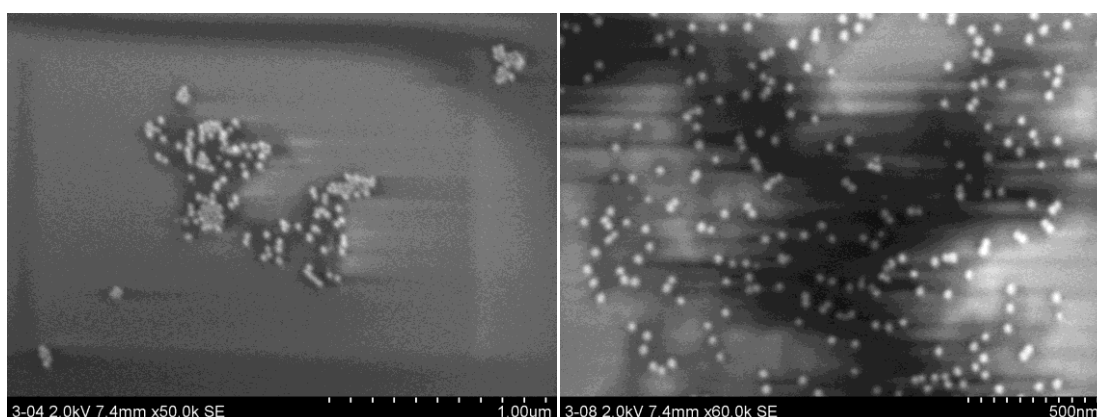
Monovrstva při tomto experimentu nebyla vytvořena, nanočástice vytvořily shluky na povrchu sklíčka. Prostor mezi shluky zůstal volný a ze snímků bylo patrné, že zde zřejmě nedošlo k depozici vzájemně oddělených částic bez jejich agregace.



Obr. 21: Graf znázorňující depozici 1 vrstvy LB-filmu collodia s obsahem nanočástic stříbra.



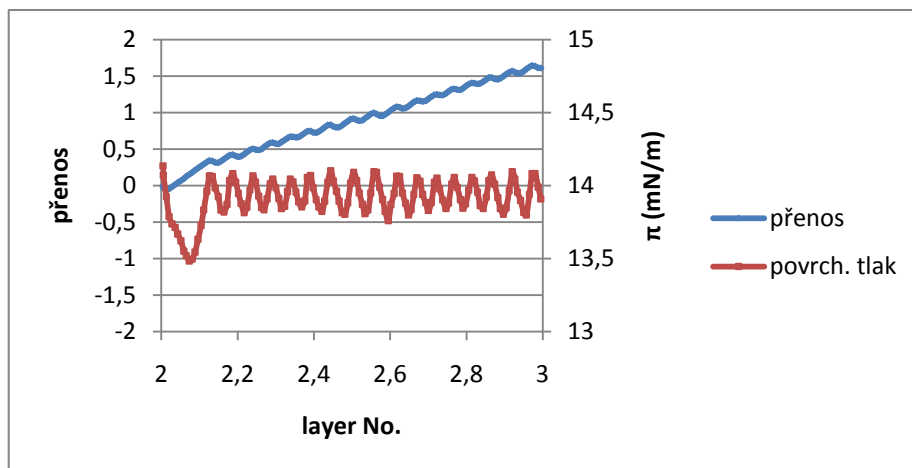
Obr. 22: Absorpční spektrum jednovrstevného LB-filmu collodia s obsahem nanočástic stříbra.



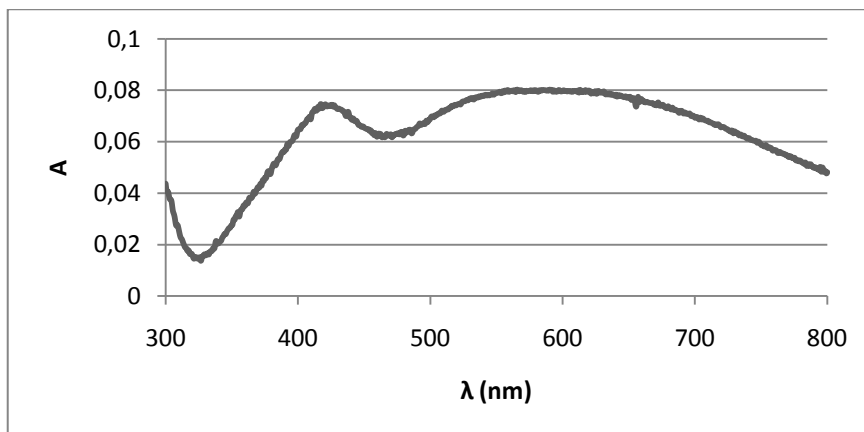
Obr. 23: Snímky pořízené metodou SEM jednovrstevného LB-filmu collodia s obsahem nanočástic stříbra.

• 3 vrstvy LB-filmu za použití collodia

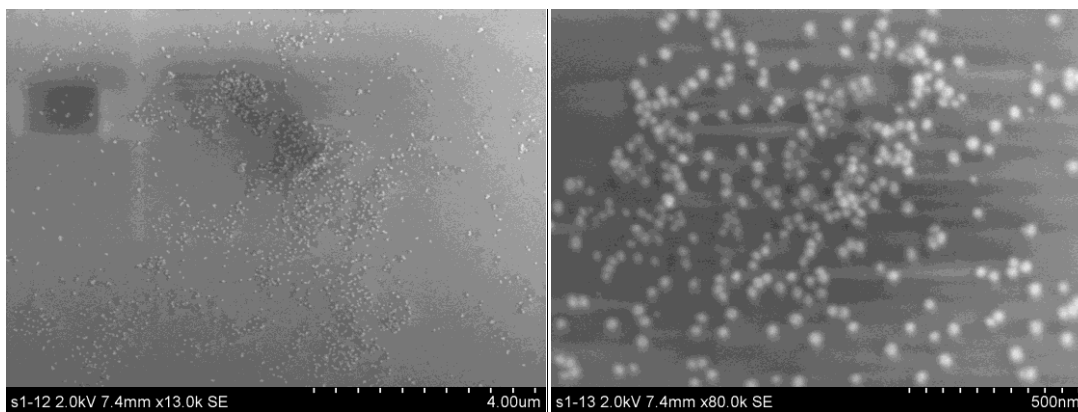
Při depozici 3 vrstev LB-filmu za použití collodia nedošlo k vytvoření monovrstvy, nanočástice opět vytvořily shluky, které však byly více rozptýlené, než u ostatních experimentů. Mnoho nanočástic zde stojí osamoceně, nadeponováno na volný prostor mezi shluky.



Obr. 24: Graf znázorňující depozici třetí vrstvy LB-filmu collodia. Kvůli nastavení softwaru k ignorování zmenšení plochy sklíčka úchytem dochází k přenosu až na 1,6 místo 1,0.



Obr. 25: Absorpční spektrum třívrstvého LB-filmu collodia s obsahem nanočástic stříbra.

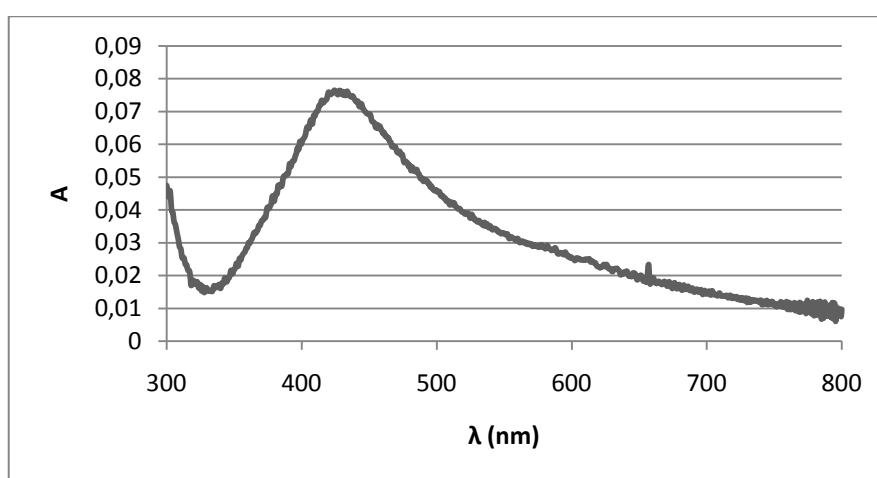


Obr. 26: Snímky pořízené metodou SEM třívrstvého LB-filmu collodia s obsahem nanočástic stříbra.

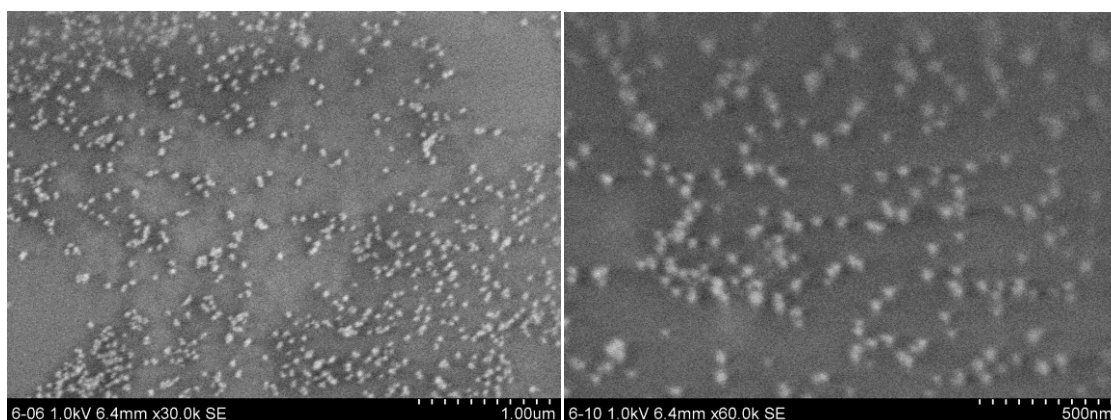
- **1 vrstva LB-filmu za použití collodia s upravenou disperzí stříbrných nanočástic**

Disperze stříbrných nanočástic byla upravena pomocí triethyltetraaminu (TETA), aby se zlepšilo přilnutí nanočástic na Langmuirův film tvořený collodiem. Úprava byla provedena nadávkováním TETA přímo do disperze za stálého míchání. Byl připraven 1% roztok TETA v koloidní disperzi. Depozice tohoto filmu probíhala při povrchovém tlaku 12 mN/m a její průběh byl obdobný, jako ukazuje graf na obr. 21.

Nanočástice se nadeponovaly, vzhledem k ostatním experimentům, poměrně rozptýleně. Nevytvořily se zde větší shluky, přesto však film nemá podobu monovrstvy.



Obr. 27: Absorpční spektrum jednovrstevného LB-filmu collodia s obsahem nanočástic stříbra deponovaných z disperze upravené pomocí TETA.



Obr. 28: Snímky pořízené metodou SEM jednovrstevného LB-filmu collodia s obsahem stříbrných nanočástic deponovaných z disperze upravené pomocí TETA.

5 Závěr

V této práci jsem se zabývala možností vytvořit monovrstvu stříbrných nanočástic pomocí Langmuir-Blodgettové techniky. Základním předpokladem bylo přilnutí nanočástic na uhlíkové řetězce molekul PAL a následné navázání těchto molekul na vhodný substrát.

Primárně jsem provedla studii tvorby Langmuirových filmů s pomocí vybraných PAL a polymerů. Hodnoty povrchových tlaků pro tvorbu pevných povrchových filmů těchto látek jsem pak následně využila pro tvorbu LB-filmů s obsahem nanočástic stříbra. Jako kapalnou fázi pro vytvoření LB-filmů jsem v tomto případě použila koloidní disperzi stříbrných nanočástic. Tuto disperzi jsem připravila Tollensovou redukční metodou a jako redukční činidlo jsem použila maltózu. Pro měření izoterem povrchového tlaku v závislosti na velikosti plochy jsem použila PAL s uhlíkovým řetězcem C18 - amino derivát stearové kyseliny, stearovou kyselinu, a amid stearové kyseliny. Dále byla studována palmitová kyselina s délkou řetězce C16 a povrchový film vytvořený nitrocelulózou (collodium). Tyto látky, kromě karboxylových kyselin, byly následně použity pro depozici nanočástic na hydrofilní substrát a vytvoření LB-filmu typu Y.

Na hladině koloidní disperze se každá z látek chovala jinak, například amin stearové kyseliny vytvářel kovově lesklé zrcátko. Takto vytvořený Langmuirův film se po depozici nejvíce přiblížil požadované monovrstvě, i když těsné blízkosti nanočástic zde nebylo dosaženo. Většina experimentů s použitím ostatních PAL pro vytvoření Langmuirova filmu končila shluknutím nanočástic do skupinek navázaných na substrátu v poměrně velkých rozestupech. Amid stearové kyseliny se ukázal jako nevhodný pro depozici LB-filmů - k depozici zde vůbec nedocházelo. Pro zlepšení depozice nanočástic stříbra v LB-vrstvě jsem testovala i modifikaci substrátu (sklo) pomocí APTES (silikonizace povrchu), ovšem tato úprava nevedla ke zlepšení depozice. Další testovanou úpravou byla modifikace koloidní disperze pomocí TETA (triethyltetraamin). Tato úprava se ukázala jako možné řešení pro zabránění depozice nanočástic do shluků. Za použití collodia se vrstva deponovaná z modifikované disperze ukázala opět o něco blíže požadované monovrstvě. Rozestupy mezi částicemi byly stále velké, avšak shluky nanočástic již nebyly natolik výrazné a striktně oddělené.

6 Summary

In this thesis I deal with possibility of creating silver nanoparticles monolayer using Langmuir-Blodgett technique. The basic presumption is the adhesion of silver nanoparticles onto carbon chains of surfactants molecules. Then I tried to deposit this molecule onto appropriate substrate.

First of all I performed a study of formation of Langmuir films using some specific surfactants and polymers. I used the value of surface pressure necessary for formation of solid state films in consecutive studies of creation LB-films containing silver nanoparticles. As a liquid subphase for creating Langmuir layers I used colloidal dispersion of silver nanoparticles. I prepared this dispersion by Tollense reduction method using maltose as a reduction agent. For measuring of isotherms I used surfactants with carbon chains C18 – amino derivative of stearic acid, stearic acid and amide of stearic acid. I also used surfactants with C16 – palmitic acid. Next, I measured film made of nitrocellulose (collodium). These substances were also used for deposition of nanoparticles and creation LB-films of Y type.

Every one of these substances had a different behavior on the surface of colloidal dispersion. The amine of stearic acid formed metal-shiny mirror. That was probably closest to the ideal monolayer. Others experiments using surfactants for creation of Langmuir layer weren't so ideal. Nanoparticles had assembled into long-distant clusters. Amide of stearic acid turned out to be inappropriate for creation of LB-films. To improve the deposition of silver nanoparticles in LB-layer, I also tested the modification of substrate (glass) by APTES. Alas, without any positive improve in deposition. Another tested modification was the modification of colloidal dispersion by TETA (triethylenetetraamine). This modification turned out to be a possible solution for denying of silver nanoparticles gathering into clusters. Using collodium, the thin layer deposited was getting closer to the required monolayer. The spacings between clusters were not as significant as in other experiments.

7 Seznam použité literatury

1. Bartovská L., Šišková M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Praha: vydavatelství VŠCHT. 2005
2. Klímková Š., Nosek J., Pluhař T., Černík M. Vlastnosti železných nanočástic. [online] In: *Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství. ODPADOVÉ FÓRUM 2009*. [cit. 2011-04-06] Available from: www.odpadoveforum.cz/OF2009/CD2009/TextyOF/623.pdf
3. *Handbook of nanotechnology* [CD-ROM] Bhushan B. (editor). 3rd edition. Berlin: Springer. 2010
4. Kvítek L., Panáček A. *Základy koloidní chemie*. Olomouc 2007
5. Kvítek L., Prucek R., Panáček A., Soukupová J. Nanočástice stříbra- příprava, vlastnosti a aplikace. [online] In: *Sborník konference NANOCON 2009*. Tanger, Ostrava 2009. [cit. 2011-03-02] Available from: <http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/008.pdf>
6. Enriquez. P. Erwin. *Nanochemistry*. [online] 2006. [cit. 2011-02-16] Available from: www.angelfire.com/pe/epephychem/enriquez_nanochemweversion.pdf
7. Rao C., Kulkarni G., Govindaraj A., Satishkumar B., John Thomas P. Metal nanoparticles, nanowires and carbon nanotubes. [online] In: *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 72, Nos. 1-2. IUPAC 2000. [cit. 2011-02-16] Available from: www.iupac.org/publications/pac/2000/7201/7201pdf/3_rao.pdf
8. Kvítek L. *Nanotechnologie dneška-koloidní stříbro*. [online] Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci [cit. 2011-03-09] Available from: www.fch.upol.cz/vyzkum/srozum/nanotechnologie.pdf
9. Evanoff D., Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays [online] In: *ChemPhysChem*. 12 edition. Weinheim: Willey-VCH. 2005. s. 1221-1231 [cit. 2011-05-02] Available from : <http://nathan.instras.com/ResearchProposalDB/doc-220.pdf>
10. *Silverex* [online] [cit. 2001-04-06]. Available from: www.silverexcom.cz
11. Rathouský J., Kalousek V. A novel „Bricks and Mortar“ of highly crystalline TiO₂ films. In: *Nanomateriály a fotokatalýza, sborník příspěvků*. [CR-ROM] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (vyd.), Praha 2009. s. 31-32
12. Hošek J. *Úvod do nanotechnologie*. Praha: nakladatelství ČVUT. 2010

13. Xia Y., Yang P. One-dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization and Application. [online] In: *Advanced Material*. 5. edition. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. s. 353-389 [cit. 2011-03-16] Available from :
<<http://www.me.berkeley.edu/~lwlin/me118/papers/paper7.pdf>>
14. *Carbon nanotubes structure* [online]. c 2005, [cit. 2011-03-06]. Available from:
<www.nanocompositech.com/carbon-nanotubes-structure.htm>
15. *LB software manual* [program CD/ROM]. Helsinki: KSV NIMA, [200-].
16. *Positron resech group* [online] c 2006. Last update 22. 7. 2005 [cit. 2011-03-06]
Available from: <http://www.stolaf.edu/academics/positron/micelle_theory.htm>
17. Osvaldo N., Oliviero J. Langmuir-Blodgett films – Properties and Possible Applications. [online] In: *Brazilian Journal of Physic*. 1992. [cit. 2011-03-27]
Available from: <www.sbfisica.org.br/bjp/download/v22/v22a12.pdf>
18. *Langmuir and Langmuir-Blodgett films* [online] [cit. 2011-04-06] Available from:
<www.ksvnima.com/langmuir-blodgett-trough>
19. *Langmuir and Langmuir-Blodgett films : What and how* [online]. Helsinki: KSV INSTRUMENTS LTD [200-]. [cit. 2011-03-27] Available from:
<www.lotoriel.com/files/downloads/ksv/en/langmuirblodgett_en01.pdf>
20. *Langmuir and Langmuir-Blodgett deposition trough* [online] [cit. 2011-03-06]
Available from: <<http://www.ksvnima.com/langmuir-and-langmuir-blodgett-troughs>>
21. Swalen J. Linear and nonlinear optical and spectroscopic properties of Langmuir-Blodgett films. In: *Langmuir-Blodgett films 3*. Mobius D. (editor). London: Elsevier. 1988. s. 197-208