UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI Přírodovědecká fakulta Katedra fyzikální chemie

STUDIUM PŘÍPRAVY NANOČÁSTIC STŘÍBRA VE SMĚSNÉM PROSTŘEDÍ VODA – ORGANICKÉ ROZPOUŠTĚDLO

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce: Studijní obor: Kateřina Jachanová Ekochemie

Vedoucí bakalářské práce:

Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2010

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. s využitím uvedených pramenů literatury.

V Olomouci dne

.....

Kateřina Jachanová

Poděkování

Především bych chtěla poděkovat Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za jeho velmi cenné rady a poznatky, které mi poskytoval, a za odborné vedení při vypracování mé bakalářské práce.

Obsah

1.	Úvod 6
2.	Teoretická část
	2.1. Koloidní chemie7
	2.1.1. Dělení koloidních soustav
	2.1.2. Charakterizace koloidních disperzí9
	2.2. Vlastnosti koloidně disperzních soustav10
	2.2.1. Kinetické vlastnosti koloidních soustav 10
	2.2.1.1. Brownův pohyb10
	2.2.1.2. Difúze10
	2.2.1.3. Sedimentace
	2.2.1.4. Osmotický tlak 12
	2.2.2. Reologické vlastnosti koloidních soustav13
	2.2.2.1. Viskozita kapalin13
	2.2.2.2. Viskozita koloidních soustav s kapalným disperzním prostředím13
	2.2.2.3. Měření viskozity15
	2.2.3. Elektrické vlastnosti koloidních soustav17
	2.2.3.1. Elektrická dvojvrstva17
	2.2.3.2. Elektrokinetické jevy18
	2.2.4. Optické vlastnosti koloidních soustav19
	2.2.4.1. Absorpce záření 19
	2.2.4.2. Rozptyl světla
	2.3. Stabilita koloidních částic
	2.4. Příprava koloidních soustav
	2.4.1. Dispergační metody22
	2.4.2. Kondenzační metody
3.	Experimentální část
	3.1. Chemikálie
	3.2. Přístroje a zařízení
	3.3. Příprava nanočástic stříbra ve směsném prostředí voda - organické
	rozpouštědlo25
	3.4. Měření viskozity roztoku rozpouštědel

4.	Výsledky	a diskuze	
	4.1. Směs	né prostředí	
	4.1.1.	Viskozita roztoků	
	4.1.2.	Vliv směsného pro	na přípravu nanočástic stříbra27
	4.2. Směst	né prostředí	29
	4.2.1.	Viskozita roztoků	29
	4.2.2.	Vliv směsného pro	ostředí
	n	a přípravu nanočást	ic stříbra
	4.3. Směs	né prostředí	
	4.3.1.	Viskozita roztoků	
	4.3.2.	Vliv směsného p	rostředí na přípravu nanočástic
	S	tříbra	
	4.4. Směst	né prostředí	35
	4.4.1.	Viskozita roztoků	35
	4.4.2.	Vliv směsného	prostředí stabilizovaného
		na	přípravu nanočástic stříbra
	4.5. Směs	né prostředí	
	4.5.1.	Viskozita roztoků	
	4.5.2.	Vliv směsného pro	ostředí na přípravu nanočástic stříbra39
	4.6. Směs	né prostředí	41
	4.6.1.	Viskozita roztoků	41
	4.6.2.	Vliv směsného pro	ostředí
	n	a přípravu nanočást	ic stříbra 41
	4.7. Porov	nání vlivu směsnéh	o prostředí na přípravu nanočástic stříbra
5.	Závěr		
6.	Summary		
7.	Literatura		

1. Úvod

Vznik koloidní chemie jako samostatné oblasti chemických věd je datován do šedesátých let 19. století [1]. Ovšem s technikami koloidní chemie či dokonce nanotechnologie se můžeme setkat při výrobě skla již ve starém Římě (Lykurgovy poháry, obrázek 1), v pozdějších dobách se uplatnily částice kovů pro metalízový efekt při výrobě glazované keramiky [2].



Obrázek 1: Lykurgovy poháry. na denním světle mají poháry barvu zelenou (a), při osvětlení zevnitř jsou zbarveny červeně (b) [3].

Již dlouhá staletí byly také známy a využívány baktericidní vlastnosti stříbra (házení stříbrných mincí do vody). Dnes víme, že nanočástice stříbra mají vysoce toxické účinky pro bakterie, ale i pro houby a kvasinky [3]. Objev penicilinu na nějaký čas odsunul zájem o antibakteriální vlastnosti stříbra do pozadí, díky masivnímu nástupu penicilinových antibiotik. Avšak schopnost bakterií odolávat účinkům těchto antibiotik zpětně vede k dalším výzkumům stříbra a jeho antibakteriálních vlastností i z hlediska možnosti jeho použití v medicínské praxi. Ovšem i tu je třeba být obezřetný, protože předávkování stříbrem způsobuje nemoc známou jako argyrie [4].

Nanočástice stříbra tak představují aplikačně zajímavý materiál nanotechnologického věku, a proto se cílem této bakalářské práce stalo studium přípravy nanočástic stříbra ve směsném prostředí voda – organické rozpouštědlo, protože takové prostředí představuje zajímavé možnosti případného budoucího využití připravených nanočástic v praxi.

2. Teoretická část

Samostatný termín "koloid", látka podobná klihu (latinsky kolla), navrhl Thomas Graham [1, 5]. Britský chemik, který jako první v roce 1861 popsal suspenzi obsahující částice o rozměrech řádu zlomku mikrometrů a nazval ji koloidním systémem [2].

Koloidní chemie zaujímá v mnoha oblastech vědy významné místo, souvisí s molekulární fyzikou, chemií a fyzikou pevných látek, hydrodynamikou atd. Nachází uplatnění jak ve výzkumu, tak v průmyslových odvětvích - například při ochraně životního prostředí v případě znečištění ovzduší a vod koloidními částicemi, při výrobě stavebních materiálů, detergenčních procesech, v potravinářském průmyslu, při výrobě léčiv, barev atd. - a stala se rovněž jedním z pilířů současných nanotechnologií [1].

2.1 Koloidní chemie

Současná koloidní chemie studuje vlastnosti látek v disperzním stavu a povrchové jevy v disperzních soustavách [1].

Podle stupně disperzity se disperzní soustavy člení do tří základních skupin, a to na hrubé disperze, koloidní disperze a analytické disperze [6]. Disperzní soustavy jsou složeny ze dvou základních částí – disperzního prostředí (dispergens) a disperzní fáze (dispersum). Hranicí mezi prostředím a částicemi dispergované fáze je fázové rozhraní [7].

Koloidní chemie zahrnuje soustavy s rozměry částic přibližně od několika nanometrů (10^{-9} m) po zlomky mikrometru (10^{-6} m), tedy mimo rozlišovací schopnost optických mikroskopů [1].

2.1.1 Dělení koloidních soustav

Koloidní soustavy lze dělit na základě skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí za standardních podmínek (tabulka 1) [1, 7].

disperzní prostředí	disperzní fáze	koloidní soustavy	příklad
	plynná	netvoří koloid	-
plynné	kapalná	aerosol	mlhy
	pevná	aerosol	prachy, prášky
	plynná	pěna	vroucí kapalina
kapalné	kapalná	emulze	mléko, latexy
	pevná	lyosol	pasty
	plynná	tuhá pěna	pěnový beton, pěnové plasty
pevné	kapalná	tuhá emulze	vlhké zeminy, půdy
	pevná	tuhý lyosol	horniny, plastické hmoty

Tabulka 1: Dvoufázové disperzní soustavy v různých skupenských stavech

Jak uvedené příklady těchto jevů ukazují, o disperzním stavu lze hovořit jako o nejrozšířenějším stavu látky v přírodě, v chemické technologii, v životním prostředí, v průmyslu i zemědělství [1].

Další dělení koloidních soustav je možné podle způsobu vzniku a stálosti koloidních soustav, vycházející z interakcí mezi molekulami disperzní fáze a disperzního prostředí, a to na koloidy lyofobní a lyofilní. Mezi oběma typy soustav nelze stanovit přesné rozhraní (uvažujeme existenci spektra přechodných soustav) [1, 5].

Lyofobní koloidy jsou obvykle tvořeny anorganickými látkami. K jejich přípravě je potřeba energie, čili nevznikají samovolně a bez dodatečné stabilizace nejsou termodynamicky stabilní [7, 6]. Zpravidla je nutná stabilizace proti koagulaci (je nevratná), tedy proti seskupování do větších micel a sedimentaci [6, 5]. Tato skupina zahrnuje všechny aerosoly, soly, pěny, emulze atp. [1].

Lyofilní koloidy se často označují jako koloidní roztoky, které vznikají samovolně a z hlediska termodynamiky jsou stabilní [1, 7]. Některé po delší době stáním rosolovatí (kyselé mléko) [6]. Nejčastější lyofilní koloidy, se kterými se můžeme setkat, jsou tvořeny vysokomolekulárními látkami [5].

Existují i tzv. asociativní koloidy, které vznikají asociací molekul povrchově aktivních látek (krátce tenzidy) za vzniku micel. Tyto koloidní soustavy jsou termodynamicky stabilní a používají se pro regulaci stability nejrůznějších disperzních soustav (mléko) [1, 7].

Podle tvaru dispergovaných částic můžeme soustavy rozdělit na korpuskulárně, laminárně a fibrilárně disperzní. Korpuskulární částice mají přibližně stejné rozměry ve všech třech prostorových směrech. Laminární částice mají tvar destiček nebo lamel, přičemž dva rozměry převládají nad třetím. Fibrilární částice jsou tvaru tyčinek nebo vláken, převládá jen jeden rozměr [5].

2.1.2 Charakterizace koloidních disperzí

Význam koloidně disperzních soustav pro praxi spočívá především v jejich unikátních fyzikálně chemických vlastnostech. Pro koloidně disperzní soustavy je charakteristický mezifázový povrch a s ním související povrchové jevy, které probíhají na fázovém rozhraní [1, 7].

Monodisperzní koloidní soustavy, jejichž částice mají stejnou velikost, jsou velmi vzácné. Častěji se však setkáváme s polydisperzními soustavami, jejichž velikost částic je různá. Pro popis zastoupení různě velikých částic užíváme tzv. distribuční funkci, jejímž grafickým vyjádřením je distribuční křivka (obrázek 2). Nejvhodnější distribuční funkcí je asymetrická lognormální distribuční funkce f_i :

$$f_i(\ln d_i) = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d - \ln \overline{d_g}}{\ln \sigma_g}\right)^2\right]$$
(1)

kde d_i je velikost částice, d_g je geometrický průměr této velikosti a σ_g jeho odchylka [7].



Obrázek 2: Distribuční křivka koloidní soustavy zobrazující 19 frakcí různě velikých částic [7]

2.2 Vlastnosti koloidně disperzních soustav

2.2.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

Dostatečně malé částice disperzní fáze se zapojují do tepelného pohybu, což podmiňuje jevy v disperzních soustavách charakteristické pro roztoky molekul, jako jsou difúze nebo osmóza. Oblast koloidní chemie dosáhla již na počátku 20. stol. značného rozvoje (Einstein, Smoluchowský) a dala tak základy novým oblastem fyziky a fyzikální chemie [1].

V současné koloidní chemii nachází výzkum kinetických vlastností využití při analýze stupně disperzity a rozdělení částic disperzní fáze podle jejich rozměrů [1].

2.2.1.1 Brownův pohyb

Pro koloidní částice v disperzním prostředí je charakteristický chaotický pohyb, tzv. Brownův pohyb. Ten je způsoben molekulami disperzního prostředí, které narážejí do částic vlivem tepelného pohybu. Čím jsou částice menší a čím je vyšší teplota, tím je pohyb intenzivnější. Zatímco u hrubých disperzí jej lze pozorovat pouhým okem nebo mikroskopem, u koloidních disperzí ultramikroskopem [7, 5].

Pod mikroskopem pozoroval poprvé v roce 1827 zrnka rostlinného pylu suspendovaná ve vodě botanik Robert Brown. Podobnými výzkumy ověřil, že chaotický pohyb částic se dá pozorovat vždy nezávisle na povaze látky při dostatečně velkém rozmělnění [1].

Koloidní částice se chováním podobají molekulám. Střední rychlost, střední kvadratická rychlost a střední energie jsou veličiny, pro které platí stejné vzorce jako pro molekuly ideálního plynu. Všechny závisejí na teplotě. Další jevy související s tepelným Brownovým pohybem jsou difúze, viskozita, sedimentace a osmotický tlak [5].

2.2.1.2 Difúze

Směr difúze je vždy z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí o nižší koncentraci, tedy ve směru koncentračního gradientu, který je základní hnací silou difundující látky. Jedná se o snahu vyrovnat koncentraci v celém systému.

Zákon difúze formuloval v roce 1855 A. E. Fick, známý jako první Fickův zákon:

$$\frac{dn}{dt} = -SD\frac{dc}{dx}$$
(2)

kde dn/dt je látkové množství difundující látky v čase, *S* je plocha kolmá na směr difúze, *D* je difúzní koeficient a dc/dx je koncentrační gradient [1, 7].

Jestliže se koncentrační gradient s časem nemění, jedná se o stacionární difúzi. Pro měření difúzního koeficientu se v praxi používá metod založených na studiu nestacionární difúze, kdy se koncentrační gradient s časem mění [1, 7].

Einstein v roce 1908 odvodil vztah, známý jako Einsteinova rovnice, umožňující na základě stanovení difúzního koeficientu koloidních částic vypočítat jejich rozměr a dále pak určit Avogadrovu konstantu:

$$D = \frac{kT}{B} \tag{3}$$

kde k je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota a B je koeficient tření, pro který platí Stokesova rovnice (kulové částice):

$$B = 6\pi\eta r \tag{4}$$

kde η je viskozita prostředí [1, 7].

V čase Δt urazí částice pohybující se vlivem difúze určitou vzdálenost, která se nazývá střední posuv částice $\overline{\Delta}$ (obrázek 3), pro který platí:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{kT_{\Delta}t}{3\pi\eta r}}$$
⁽⁵⁾

kde veličiny mají stejný význam jako u předchozích rovnic (3) a (4) [7].



Obrázek 3: Posuv koloidní částice vlivem Brownova pohybu [8]

2.2.1.3 Sedimentace

Částice disperzní fáze podléhají gravitačnímu působení. Je-li hustota ρ větší než hustota disperzního prostředí ρ_0 , klesají částice ke dnu. Naopak, pokud je jejich hustota ρ menší, plavou na povrchu. Částice sedimentují určitou rychlostí a v momentě, kdy se jejich koncentrace v jednotlivých vrstvách s časem nemění, nastává sedimentační rovnováha. Pro zvýšení rychlosti sedimentace a ustavení sedimentační rovnováhy se využívá ultracentrifugy. Slabá gravitační síla je nahrazena silou odstředivou, lze tak docílit sedimentace i těch nejmenších koloidních částic. Sedimentace závisí tedy na gravitaci, vztlaku, mezipovrchových silách a na tepelném Brownově pohybu [7, 5].

2.2.1.4 Osmotický tlak

Membrána (z latinského slova membrana = pergamen) je trojrozměrná fáze, která odděluje další dvě fáze. Zpravidla funguje jako selektivní bariéra, jejíž pomocí je možno separovat žádoucí složku ze směsi. Nejčastěji je koloidního charakteru. Její propustnost je dána strukturou a nábojem částic [5].

Jestliže propouští membrána jednotlivé složky s takovým poměrem rychlostí, jakým difundují v původním prostředí, jedná se o tzv. diafragmu. Pakliže se tento poměr mění, jedná se o membránu polopropustnou neboli semipermeabilní [5].

Při snaze vyrovnat chemické potenciály a různé koncentrace roztoků, které se stýkají přes polopropustnou membránu, nastává děj, který se nazývá osmóza. Průchod je dovolen pouze molekulám rozpouštědla, hnací silou je osmotický tlak. Velikost osmotického tlaku π v pravých roztocích je vyjádřena van t Hortovou rovnicí:

$$\pi = cRT$$

(6)

kde c je molární koncentrace, R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota [7].

Osmotických měření lze využít k určení molární hmotnosti makromolekulárních látek, ke stanovení velikosti dispergovaných částic, ale také k separaci koloidů od nízkomolekulárních látek. Na principu osmózy se uplatňují separační metody dialýza, elektrodialýza, ultrafiltrace a elektrofiltrace [7].

2.2.2 Reologické vlastnosti koloidních soustav

Reologie je nauka o toku látek. V širším pojetí je to věda, která studuje tvarové změny látek působením vnějších sil [9].

Podle způsobu chování rozdělujeme tělesa na plastická, viskoelastická a elastická. Newtonský tok a Hookeovská elasticita jsou mezní případy reologického chování. Většina těles jsou viskoelastické povahy, jejich odezva na působení vnějších sil je kombinací viskózních a elastických projevů [7, 9].

2.2.2.1 Viskozita kapalin

Přitažlivé mezimolekulové síly kapaliny se projevují v odporu, který brzdí pohyb kapaliny při jejím průtoku trubicí. Tento odpor se nazývá vnitřní tření = viskozita [10]. Pokud se kapalina pohybuje ve vrstvách, nazýváme proudění jako laminární. Pokud při proudění vznikají víry, nazýváme jej turbulentní [7]. Velikost brzdné síly, která působí na vrstvičku kapaliny vzdálenou od stěny trubice dx a pohybuje se vůči ní rychlostí dv (obrázek 4), lze vyjádřit Newtonovým zákonem viskózního toku:

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \tag{7}$$

kde η je dynamický viskozitní koeficient, dv/dx je gradient rychlosti a *S* je plocha vrstvy, na kterou působí síla *F*. Hlavní jednotkou dynamického viskozitního koeficientu, zkráceně dynamické viskozity, je *Pa.s.* Inverzní hodnota dynamické viskozity se nazývá fluidita. Podíl dynamické viskozity a hustoty kapaliny se značí η_{kin} a nazývá se kinematická viskozita [10, 7].



Obrázek 4: Rychlostní profil uvnitř kapaliny proudící trubicí – laminární proudění [10]

2.2.2.2 Viskozita koloidních soustav s kapalným disperzním prostředím

Velké koloidní částice mění charakter proudění, viskozita roste – je vyšší než u čistých kapalin. Proto se užívá jiných vyjádření viskozity pro popis viskózního chování koloidních soustav:

- relativní viskozita η_{rel}
- specifická viskozita η_i
- inherentní viskozita η_{inh}
- redukovaná viskozita η_{red}
- vnitřní viskozita (limitní viskozitní číslo) [η] [7]

Viskozita kapalin výrazně závisí na teplotě, ale i na tlaku. Teplotní závislost má velký význam jak v technické praxi (maziva, doprava a míchání kapalin), tak ve výzkumné sféře (studium roztoků polymerů). Ze závislosti viskozity roztoků polymerů na jejich koncentraci lze určit průměrnou molekulovou hmotnost daného polymeru. Platí Houwinkův-Kuhnův-Markův vztah:

$$[\eta] = K \cdot M^a \tag{8}$$

kde $[\eta]$ je limitní viskozitní číslo, *K* a *a* jsou experimentálně určené koeficienty a *M* je průměrná molekulová hmotnost polymeru [10].

Einstein na základě hydrodynamických představ odvodil rovnici pro viskozitu zředěných disperzních systémů:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2, 5\varphi) \tag{9}$$

kde η_0 je viskozita disperzního prostředí a koncentrace je vyjádřena objemovým zlomkem φ . Rovnice vystihuje koncentrační závislost viskozity u systémů, jejichž částice jsou tuhé nedeformabilní koule bez elektrického náboje a kdy nedochází k vzájemným interakcím [7, 11]. Objem částice však může být větší než její objem v tzv. suchém stavu. Příčinou může být adsorpce polymerů na povrchu částice, vznik solvátového obalu nebo nabotnání disperzním prostředím [12].

Čisté kapaliny a pravé roztoky se chovají podle Newtonova zákona, nazývají se tedy newtonovské. Jestliže se mění viskozita se změnou působící síly, označují se takové kapaliny jako nenewtonovské. Mezi ně patří disperze výrazně asymetrických částic a koncentrované disperze [7].

U některých disperzních systémů lze pozorovat jev zvaný tixotropie (opačně reopexie). Při smykovém namáhání dochází za určitý čas k poklesu viskozity. Pokud ponecháme systém v klidu, viskozita dosáhne původní hodnoty [7].

2.2.2.3 Měření viskozity

Pro měření viskozity existují různé typy viskozimetrů, z nichž nejpoužívanější jsou pádové (kuličkové), průtokové (také kapilární), dále výtokové a rotační viskozimetry [10].

Rotační viskozimetry

U rotačních viskozimetrů (obrázek 5) se měří síla, jakou působí kapalina na kuželové či válcové těleso, které v ní rotuje [10]. Otáčivý moment se vnitřním třením kapaliny přenáší na válec, který je zavěšený na torzním vlákně. Po ustavení rovnováhy se měří úhel pootočení válce od původní polohy φ :

$$\varphi = \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\omega} \tag{10}$$

kde *K* je konstanta přístroje, ω je úhlová rychlost vnějšího válce a η je viskozita kapaliny [12].



Obrázek 5: Rotační viskozimetr Rheotest RN 4.1 [13]

Výtokové viskozimetry

U výtokových viskozimetrů se měří doba výtoku přesného objemu kapaliny z kalibrovaného otvoru v nádobě [10].

Průtokové viskozimetry

Průtokovými viskozimetry, využívající Poiseuilleova vztahu, se měří doba průtoku přesně určeného objemu kapaliny kapilárou vhodného průměru.

Pro průtok určitého objemu kapaliny V za čas t trubicí o délce l a poloměru r odvodil Poiseuille rovnici:

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot 1} \tag{11}$$

kde Δp je rozdíl tlaků na začátku a na konci trubice.

Představiteli této skupiny viskozimetrů jsou Ostwaldův a zdokonalený viskozimetr Ubbelohdeho (obrázek 6).



Obrázek 6: Ostwaldův viskozimetr [14]

Měření těmito viskozimetry je relativní. Vždy se srovnávají doby průtoku měřené kapaliny a kapaliny o známé viskozitě (nejčastěji voda). Hydrostatický tlak sloupce kapaliny je hnací silou průtoku kapaliny kapilárou. Musí se tedy při výpočtu uvážit i rozdílné hustoty měřených kapalin ρ_1 , ρ_2 [10].

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2}$$
(12)

Pádové viskozimetry

Jsou založeny na měření doby pádu kuličky ve viskózním prostředí. Pracují na základě Stokesovy rovnice a měření viskozity je rovněž relativní jako u průtokových viskozimetrů. Rovnicí popsal Stokes pohyb kulové částice o poloměru r v kapalině o viskozitě η rychlostí v [10]:

$$\mathbf{F} = 6\pi\eta\mathbf{r}\mathbf{v} \tag{13}$$

Neznámá viskozita se vypočítá z doby pádu kuličky t podle rovnice:

$$\eta = t \left(\rho_k - \rho \right) K \tag{14}$$

kde ρ_k je hustota materiálu kuličky, ρ je hustota měřené kapaliny a *K* je kuličková konstanta daná výrobcem. Do této skupiny viskozimetrů patří Höpplerův viskozimetr [10].

2.2.3. Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Přítomnost částic disperzní fáze a fázového rozhraní v disperzních soustavách udává charakter jejich elektrických vlastností a podmiňuje vznik tzv. elektrokinetických jevů [1].

2.2.3.1 Elektrická dvojvrstva

Na fázovém rozhraní se může utvořit dvojvrstva orientovaných částic, ve které dojde k prostorovému rozvrstvení nábojů, takže zde vzniká rozdíl elektrických potenciálů. Elektrická dvojvrstva se může vytvořit i na rozhraní částice-disperzní prostředí. Disociací některých funkčních skupin nebo adsorpcí malých iontů může koloidní částice získat náboj. Nabitý povrch částice pak přitahuje k sobě náboje opačného znaménka, přičemž vzniká elektrická dvojvrstva mezi povrchem částice a disperzním prostředím. Zpravidla dochází k zásadnímu ovlivnění vlastností disperzního systému (stabilita, koagulace sraženin apod.) [5].

První jednodušší model elektrické dvojvrstvy vypracoval Helmholtz. Podle něj si můžeme představit dvojvrstvu jako deskový kondenzátor. Jednu desku (vrstvu) tvoří ionty určující potenciál a druhou tvoří protiionty. Tato představa plně neodpovídala skutečnosti a byla proto doplněna [1, 7].

Další model vypracovali Goüy a Chapman. Podle nich je k první vrstvě iontů poután jen určitý počet protiiontů, zbylé ionty se nachází v tzv. difúzní vrstvě. Ionty se vlivem difúze pohybují a rozptylují se v celém objemu kapaliny, proto nemohou ionty na povrchu částice vázat ekvivalentní počet protiiontů v protivrstvě. Goüy a Chapman však nepočítali se skutečnými rozměry iontů, proto jejich představa selhávala [7].

Další teorii elektrické dvojvrstvy navrhl Stern (obrázek 7). Jeho model je nejblíže skutečnosti. K vnitřní vrstvě iontů jsou podle něj přitahovány elektrostatickými a adsorpčními silami ionty opačného znaménka. Vnitřní vrstva je tvořena ionty vázanými

na povrchu částice a ionty vázanými adsorpčními silami (tzv. Sternova vrstva). Ionty tvořící difúzní vrstvu jsou vázány elektrostatickými silami [7, 11].



Obrázek 7: Sternův model elektrické dvojvrstvy [7]

2.2.3.2 Elektrokinetické jevy

Jestliže dochází k relativnímu pohybu fáze s elektrickou dvojvrstvou vůči roztoku, ocitá se elektrická dvojvrstva v oblasti rychlostního gradientu a rozdělí se. Vznikají dvě části s nábojem opačného znaménka, avšak o stejné absolutní velikosti. Část náleží ke kapalině, část ulpívá na tuhé látce. Rozhraní rozdělení dvojvrstvy se nazývá pohybové rozhraní a potenciál existující v tomto místě elektrokinetický potenciál (zeta potenciál ζ) [11]. Zeta potenciál je nerovnovážná veličina, která závisí na rychlosti relativního pohybu částic vzhledem k prostředí, koncentraci a druhu disperzní fáze, teplotě soustavy a u elektrody také na jejím potenciálu. Uplatňuje se v elektrokinetických jevech [5].

Mezi elektrokinetické jevy patří elektroforéza, sedimentační potenciál, elektroosmóza a potenciál proudění [7]. Lze je rozdělit na dvě skupiny – buď je relativní pohyb obou fází způsoben vnější mechanickou silou a sekundárně tak vzniká elektrické pole, nebo je pohyb způsoben vnějším elektrickým polem a vzniká síla mechanická [5].

V případě elektroforézy je do kapalného disperzního systému zavedeno pomocí dvou inertních elektrod stejnosměrné elektrické pole, mající za následek pohyb nabitých koloidních částic. Elektroforézu lze využít pro kvalitativní i kvantitativní analýzu - k preparačním účelům či k odhadu hmotnosti micel. Podle nosiče kapalné fáze ji můžeme rozdělit na gelovou, papírovou a klasickou. Modernější varianta elektroforézy je

izotachoforéza, která je vhodná k analýze velmi zředěných roztoků iontů. Mezi technické aplikace elektroforézy patří například čištění kaolinu, čištění léčivých sér nebo vytváření tenkých a homogenních vrstev na kovech, dřevu i látkách [5]. Je často využívána jak ve výzkumu, tak v lékařství [11].

Inverzním jevem k elektroforéze je sedimentační potenciál. Vzniká při sedimentaci částic s elektrickou dvojvrstvou v disperzním prostředí v odstředivém nebo gravitačním poli. Způsobuje značné efekty především v přírodě, v elektrochemické praxi význam nemá [5].

Dalším kinetickým jevem je elektroosmóza. Jev, kdy působením vnějšího elektrického pole dojde k pohybu kapalné disperzní fáze, disperzní prostředí je tvořeno nepohyblivou tuhou fází [7]. Elektroosmóza se v praxi využívá k odvodňování (ve stavebnictví k vysoušení vlhkých stěn) [5].

Inverzním jevem k elektroosmóze je potenciál proudění [5]. Je to rozdíl elektrických potenciálů mezi oběma konci kapiláry, vzniká protlačováním kapaliny kapilárou vlivem vnější mechanické síly [7, 5]. Vzniká například při protékání přírodních vod zemskou kůrou nebo u větších vodopádů. Měření tohoto potenciálu slouží geofyzikům při průzkumu surovinových zdrojů. Lze se s ním setkat i v medicíně při proudění krve v kapilárách organizmů (podmiňuje vznik jednoho z píků elektrokardiogramu) [11].

2.2.4 Optické vlastnosti koloidních soustav

Při průchodu světelného paprsku disperzním systémem se jeho intenzita zmenšuje v důsledku pravé absorpce a rozptylu světla na částicích systému. Závisí na charakteru disperzního systému a na vlnové délce světla, který z těchto jevů bude převládat [7, 12].

2.2.4.1 Absorpce záření

Látka absorbuje elektromagnetické záření, přičemž se mění energetické stavy valenčních a vazebných elektronů. Vnitřní energie molekul roste a mění se na tepelnou. Absorpci záření vyjadřujeme pomocí veličiny absorbance Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \tag{15}$$

kde *A* je absorbance, *I* je intenzita prošlého záření látkou, I_0 je intenzita dopadajícího světla na látku, ε je absorpční koeficient, *c* je koncentrace látky a *d* je tloušťka vrstvy (kyvety), kterou prochází paprsek [7].

2.2.4.2 Rozptyl světla

Při průchodu libovolným prostředím dochází k rozptylu světla (s výjimkou vakua). Homogenní prostředí (plyny, kapaliny) rozptylují jen nepatrnou část dopadajících paprsků. U hrubých a koloidních disperzí je rozptyl světla mnohem intenzivnější. Rozptyl světla u koloidních soustav, způsobený odrazem, ohybem, lomem či polarizací světla na částicích disperzní fáze, se nazývá opalescence [5].

Paprsek procházející disperzním prostředím má tvar kužele. Protože rozptyl světla poprvé pozoroval John Tyndall, nazývá se tento jev Tyndallův jev (obrázek 8).



Tyndallův jev

Obrázek 8: Tyndallův jev na obloze [15]

Na principu Tyndallova jevu funguje ultramikroskop. Můžeme jím pozorovat pouze ohybový jev, nikoli skutečný obraz částic – tedy jejich velikost a tvar. Tyto vlastnosti můžeme sledovat elektronovým mikroskopem s rozlišením až na 0,1 nm [5]. Další možností je použití mikroskopu atomárních sil, založený na odpudivých a přitažlivých interakcích mezi atomy [7].

Intenzita rozptýleného světla závisí na vlnové délce, úhlu pozorování, koncentraci, tvaru, rozměrech, molekulové hmotnosti a indexu lomu částic disperzní fáze [5].

Více než dlouhovlnné se rozptyluje na malých částicích krátkovlnné záření, což můžeme pozorovat na zbarvení oblohy. Ve dne se nám jeví jako modrá, při západu slunce červená. I zbarvení některých živočichů je dáno rozptylovými jevy, kombinovanými s interferencí. Kombinací primárních rozptylů a následných interferencí dostaneme opět bílé, rozptýlené sluneční světlo [5].

Mírou úhrnné energie, která se při průchodu paprsku světla vrstvou suspenze rozptýlí do všech stran od původního paprsku, je turbidita [7]. Je závislá na vlnové délce, teplotě, velikosti, tvaru a koncentraci částic disperzní fáze. Analytická metoda měření turbidity se nazývá turbidimetrie. Pokud měříme rozptyl pod úhlem (zpravidla) 90 stupňů, nazývá se tato metoda nefelometrie [5].

Svou teorii o rozptylu světla na základě popisu elektromagnetické teorie světla vypracoval v roce 1871 Lord Rayleigh. Vlivem oscilujícího elektromagnetického pole se molekuly polarizují a vznikají indukované oscilující dipóly. V jejich okolí vzniká elektrické pole, které se šíří různými směry jako vlnění. Teorie platí pro kulové částice (d = $\lambda/20$) neabsorbující světlo v plynném prostředí. Na základě těchto poznatků odvodil Rayleigh rovnici pro intenzitu světla rozptýleného částicí:

$$\frac{I_p(\theta)}{I_0} = \frac{\pi^2 \cdot \alpha_p^2 \cdot F(\theta)}{\varepsilon_0^2 \cdot r^2 \cdot \lambda^4}$$
(16)

kde $I_p(\theta)$ je intenzita světla rozptýleného jednou částicí pod úhlem θ , I_0 celková intenzita dopadajícího primárního záření, α_p polarizovatelnost částice, ε_0 permitivita vakua, λ vlnová délka primárního i rozptýleného světla, r vzdálenost detektoru měřícího intenzitu od zdroje rozptýleného světla, $F(\theta)$ je funkce úhlu pozorování [7, 16].

Použitím laseru (zdroje koherentního záření) dochází k interferenci rozptýleného záření v určitých směrech. Tento efekt se nazývá dynamický rozptyl světla (DLS). Princip DLS je založený na měření kolísání intenzity rozptýleného záření okolo průměrné hodnoty. Kolísání je způsobené difúzním pohybem částic. Z časového průběhu kolísání intenzity lze měřit rychlost pohybu částice prostředím a následně určit její rozměr [7].

2.3 Stabilita koloidních částic

Fázové rozhraní koloidních soustav má velkou plochu a tedy i velkou energii. Přechod do stavu o nižší energii je přirozený. Pokud má být tedy soustava stabilní, musí existovat dostatečná energetická bariéra, která brání spojování částic [7, 11]. Částice se vlivem přitažlivých sil v místě dotyku spojují – agregují a následně díky vyšší hmotnosti sedimentují. Existují dvě možnosti jak stabilizovat koloid – sterická stabilizace a stabilizace elektrickou dvojvrstvou [11].

Pokud se k sobě přibližují dva stejně nabité povrchy, částice se navzájem odpuzují a k agregaci nedojde. Tento způsob stabilizace se nazývá elektrostatická stabilizace [12].

Sterickou stabilizaci zajišťuje vrstva molekul, které jsou schopny dostatečně silné adsorpce na povrchu částic a zároveň jsou rozpustné v disperzním prostředí. Lyofobní částice získají lyofilní povrch, stanou se stabilními, neagregují [11]. Ke stabilizaci se používají makromolekuly (blokové kopolymery) či povrchově aktivní látky [12].

2.4 Příprava koloidních soustav

Obecně se používají dva způsoby metod přípravy, a to metody dispergační a metody kondenzační. Pokud se částice připravují pomocí mechanických nebo fyzikálněchemických postupů z větších částic hrubě disperzního podílu, jedná se o metody dispergační. Pokud se při přípravě využívá chemických reakcí, kdy koloidní soustavy vznikají spojováním z analyticky disperzních soustav, jedná se o metody kondenzační [7].

2.4.1 Dispergační metody

Zpravidla se nepoužívají pro přípravu kovových nanočástic, s výjimkou laserové ablace a elektrického rozprašování [17].

Laserová ablace

Je to snadno proveditelná a univerzální metoda, při níž nehrozí riziko kontaminace se zbytkovými chemickými látkami. Působením laserového paprsku dochází k rozrušování makroskopických materiálů (fólií). Nanočástice stříbra připravené touto metodou jsou velmi čisté a lze je proto využít pro studie v oblasti SERS. Velikost částic se pohybuje v řádu desítek nanometrů a je závislá na intenzitě použitého laseru, vlnové délce, délce ozařování a přítomnosti aditiv (např. chloridové ionty) [17].

Mletí

K přípravě částic mletím se užívá kulových mlýnů. Koule v kulových mlýnech zpravidla zaujímají 30–40 % celkového objemu. Při mletí však dochází ke kontaminaci částic materiálem koulí. Tato metoda je ovšem nepoužitelná pro přípravu koloidních částic, resp. nanočástic kovů [7].

Rozmělňování ultrazvukem

Tuto metodu lze použít u málo pevných materiálů. Vlivem ultrazvuku s frekvencí nad 20000 Hz, který v látkách vyvolává periodické stlačování a roztahování, vznikají tlaky, které mají za následek vznik trhlin a dále rozpad na částice koloidních rozměrů [7].

2.4.2 Kondenzační metody

Kondenzační metody využívají nejčastěji chemických postupů, méně fyzikálních postupů. Nejvíce se nanočástice kovů připravují redukcí jejich iontů v roztoku [7].

Borohydridová metoda

Tuto metodu použili jako první Creighton, Blatchford a Albrecht. Dusičnan stříbrný (AgNO₃) byl redukován silným redukčním činidlem tetrahydridoboritanem sodným (Na[BH₄]) ve vodném prostředí. Velikost připravených nanočástic se pak pohybuje mezi 5 a 20 nm, což odpovídá absorpčnímu maximu v UV/VIS spektru u vlnové délky cca 400 nm. Změnou poměru Na[BH₄]/AgNO₃ lze dosáhnout změn ve vlastnostech nanočástic (velikost, povrchový náboj). Metoda je nevhodná pro některé aplikace kvůli adsorpci boritanu na povrch nanočástic [17].

Citrátová metoda

Další metodou je redukce dusičnanu stříbrného citrátovým aniontem, kterou studovali Lee a Maisel. Velikost připravených nanočástic se pohybuje od 30 do 120 nm, absorpční pík odpovídá hodnotě cca 420 nm. Redukční proces je dokončen po jedné hodině vaření této směsi [17].

Upravená Tollensova metoda

Při této metodě je dusičnan stříbrný redukován sacharidem za přítomnosti amoniaku. Sacharidem může být glukóza, galaktóza či maltóza nebo laktóza. Velikost částic se pohybuje mezi 25 a 450 nm a je závislá na koncentraci amoniaku. Do reakčního systému je přidáván hydroxid sodný - zahajuje redukci a reakční doba trvá několik minut. Metoda je šetrná k životnímu prostředí, protože nevyužívá toxických chemikálií [18].

Biologické metody

Také extrakty z organismů mohou sloužit jako redukční činidla. Existuje mnoho publikací, které popisují úspěšné syntézy pomocí bioorganických sloučenin, jako jsou enzymy, proteiny, aminokyseliny nebo vitamíny.

Příkladem je extrakt z jednobuněčných zelených řas Chlorella vulgaris, kdy redukcí Ag⁺ iontů vznikají nanočástice stříbra ve tvaru destiček.

Reakcí vodného dusičnanu stříbrného s extraktem z listů okrasných rostlin Pelargonium graveolens vznikají nanočástice stříbra po 24 hodinách. Zahřátím reakční směsi může být doba reakce zkrácena na 2 hodiny.

Jako další redukční činidla lze uvést kyselinu olejovou, glutathion nebo například vitamín E [19].

Redukce působením γ záření

Koloidy platiny, paladia, zlata a stříbra se připravují z jejich solí rozpuštěných ve vodě a organickém rozpouštědle (acetone/2-propanol) v přítomnosti stabilizátoru polyvinylpyrrolidonu. Roztok se nechá za účelem odstranění kyslíku probublávat dusíkem a poté je ozařován γ zářením. Velikost částic je od 15 do 35 nm [20].

Redukce působením UV záření

Metoda je založena na ozařování roztoku chloristanu stříbrného UV-zářením o vlnové délce 253,7 nm v přítomnosti stabilizátoru (polyvinylpyrrolidon, karboxymethylcelulosa, želatina) [21].

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Pro přípravu nanočástic stříbra byly použity následující chemikálie: dusičnan stříbrný (p.a., Tamda), amoniak (p.a., vodný roztok, min 25% (v/v), Lachema), hydroxid sodný (p.a., Lach-ner), aceton (p.a., Lachema), ethylenglykol (p.a., Lachema), dioxan (p.a., Lachema), želatina (p.a., Loba Feinchemie). Jako redukční činidlo byla použita D - maltosa monohydrát (p.a., Sigma-Aldrich).

3.2 Přístroje a zařízení

Měření velikosti částic byla prováděna na přístroji Zeta Potential Analyzer Zeta Plus od firmy Brookhaven Instruments Corporation (USA), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla. UV/VIS spektra byla měřena na jednopaprskovém spektrofotometru Specord S 600 od firmy Analytic Jena. K měření velikosti částic byl také použit elektronový mikroskop Jeol JEM 2010, kterým byly pořízeny snímky transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

3.3 Příprava nanočástic stříbra ve směsném prostředí voda – organické rozpouštědlo

Nanočástice byly připraveny v kádince o objemu 25 ml redukcí komplexního kationtu $[Ag(NH_3)_2]^+$ maltózou ve směsném prostředí voda – organické rozpouštědlo, přičemž směsné prostředí bylo tvořeno různými koncentračními poměry obou složek. Průběh redukce amoniakálního komplexu byl zkoumán v 10 %, 20 %, 30 % a 40 % roztoku organického rozpouštědla (jsou uvedena hmotnostní procenta rozpouštědla ve vodě), konkrétně acetonu, ethylenglykolu a dioxanu. Příprava byla provedena smícháním:

5 ml 0,005 mol.dm⁻³ AgNO₃ (10 – x) ml H2O 5 ml 0,025 mol.dm⁻³ NH₃ x ml rozpouštědla 5 ml 0,05 mol.dm⁻³ maltózy a 0,24 mol.dm⁻³ NaOH Jednotlivé reakční složky byly přidávány do kádinky umístěné na elektromagnetické míchačce v pořadí: AgNO₃, voda, NH₃, rozpouštědlo a na závěr maltóza společně s NaOH. Doba míchání roztoku byla cca 5 minut.

Měření byla prováděna za laboratorní teploty (25 °C). Před každým experimentem bylo nutné očistit kádinku, míchadlo a kyvetu ve zředěné kyselině dusičné (1:1).

U připravených roztoků byly proměřeny velikosti částic a změřena UV/VIS spektra vždy po namíchání, druhý den a za týden. Vzorky byly odebrány rovněž pro TEM analýzu.

Při měření spekter byla použita křemenná kyveta. Vždy bylo odebráno 300 μl roztoku koloidní disperze, která byla v kyvetě 10× zředěna destilovanou vodou.

3.4. Měření viskozity roztoků rozpouštědel

Pro měření viskozity roztoků acetonu, ethylenglykolu i dioxanu byl použit kapilární Ubbelohdeho viskozimetr. Měřila se doba průtoku viskozimetrem daného objemu kapaliny. Roztoky byly temperovány na 25 °C a následně měřeny. Měření bylo vždy dvakrát opakováno. Výsledné hodnoty viskozit byly vypočteny podle rovnice (12), kde srovnávací kapalinou byla destilovaná voda (tabelované hodnoty: $\eta = 0,8903$ mPa.s, $\rho = 997$ g/dm³).

4. Výsledky a diskuze

Pozornost byla věnována především velikosti vzniklých nanočástic stříbra a jejich polydisperzitě, připravených upravenou redukční metodou podle modifikovaného Tollensova postupu ve směsném prostředí voda - organické rozpouštědlo. Bylo proto nutné proměřit i viskozitu daných roztoků rozpouštědel ve vodě.

















































5. Závěr

Cílem bakalářské práce byla příprava a studium velikosti a polydisperzity nanočástic stříbra ve směsném prostředí voda – organické rozpouštědlo pro různé koncentrační poměry obou složek. Charakteristika nanočástic byla experimentálně stanovena měřením jejich velikosti, UV/VIS spekter, TEM snímky.

Nanočástice stříbra byly připraveny upravenou redukční metodou podle modifikovaného Tollensova postupu, která spočívá v redukci komplexního kationtu [Ag(NH₃)₂]⁺ maltózou. V experimentech byla použita tři organická rozpouštědla –

Vždy byly připraveny dvě řady koloidních disperzí.

Výsledky ukazují, že přípravou nanočástic stříbra ve směsném prostředí voda – organické rozpouštědlo je možné získat nanočástice pravidelné velikosti a tvaru (TEM snímek Obr. 30),

, kde lze připravit časově stabilní disperzi nanočástic stříbra jen v systému do 10 obj. % rozpouštědla, při vyšších koncentracích dochází k rychlé agregaci, pozorovatelné nejpozději do druhého dne od přípravy. Nárůst či pokles polydisperzity se liší dle jednotlivých rozpouštědel. Velikost částic zpravidla roste. Zde tvoří výjimku prostředí

, kdy velikost částic s rostoucí koncentrací klesá po hranici 40 obj. % rozpouštědla, poté narůstá pravděpodobně důsledkem agregace částic. Připravené nanočástice stříbra měly zpravidla velikost v rozmezí cca 30 až 100 nm ve všech případech

6. Summary

Purpose of this work was to prepare and study the size and polydisperzity nanoparticles of silver in the mixed medium of water - organic solvent for different concentration ratios of both components. Characteristics of nanoparticles has been experimentally determined by measuring their size, UV / VIS spectroscopy, TEM images.

Silver nanoparticles were prepared by a modified reduction method as modified Tollens procedure which consists in reducing the complex cation $[Ag(NH_3)_2]^+$ by maltose. The experiments were used three organic solvents -

Always be prepared two sets of colloidal dispersions. In the second case, the silver nanoparticles

The results show that the preparation of nanoparticles of silver in the mixed medium of water - organic solvent can be obtained nanoparticles of the periodic size and shape (TEM image Pic. 30), this is true for - both

. The exception is , where you can prepare a time-stable dispersion of silver nanoparticles in the system only up to 10% by volume of solvent, high concentrations leads to rapid aggregation, detectable by the second day of preparation. Increase or decrease polydisperzity vary according to the solvent. Particle size generally increases. There is an exception medium in the course , when particle size decreases with increasing concentration up to the limit of 40 vol% solvent, and then increases probably due to aggregation of particles. Prepared nanoparticles of silver were generally in the range of size about 30-100 nm in all cases

7. Literatura

[1] E. D. Ščukin, A. V. Percov, E. A. Amelinovová, *Koloidní chemie*, Academia, Praha, 1990

[2] stránky VŠB TU Ostrava, staženo 4. března 2010:

http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano_historie.pdf

[3] Z. Hájková, *Velká věda o malých věcech: Nanotechnologie*, staženo 5. března 2010: http://web.natur.cuni.cz/studiumchemie/materialy/Zdenka_Hajkova/vyukovy_text.pdf ,

[4] L. Kvítek, A. Panáček, J. Soukupová, Journal of Physical Chemistry C 2008, 112, 5825-5834

[5] K. Komers, Základy koloidní chemie, Pardubice, 1996

[6] N. Kašíková, Z. Marek, A. Sovová, J. Tulach, *Analytická a koloidní chemie*, Vysoká škola zemědělská v Praze, Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1971

 [7] L. Kvítek, A. Panáček, Základy koloidní chemie, Vydavatelství univerzity Palackého v Olomouci, Olomouc 2007

[8] stránky vydavatelství VŠCHT, staženo 4. dubna 2010:

http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/stredni_posuv.html

[9] B. Meissner, V. Zilvar, Fyzika polymerů – Struktura a vlastnosti polymerních materiálů, Praha, 1987

[10] T. Nevěčná a kol., *Cvičení z fyzikální chemie 1*, Vydavatelství Univerzity Palackého,Olomouc, 1996

[11] J. Novák a kol. : Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz, VŠCHT Praha,
2008

[12] L. Bartovská, M. Šišková, Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT Praha, 2005

[13] stránky výrobce, staženo 27.března 2010: http://www.zasteny.cz/laboratorni-

pristroje-pomucky-a-vybaveni/viskozimetry-rheotest-medingen/rotacni-viskozimetr-

rheotest-rn-41/313

[14] stránky výrobce, staženo 13. dubna 2010:

http://www.phywe.cz/material/M0310200.php

[15] staženo 26.dubna 2010: http://www.fotoaparat.cz/g/08/02/06/491436_33202.jpg

[16] J. Pouchlý, Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, VŠCHT Praha, 2008

[17] L. Kvítek, R. Prucek, *Journal of Materials Science 2005*, Springer, 2005, on-line verze: http://springerlink.com artikle no.: s10853-005-0789-2

[18] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, Journal of Physical Chemistry B 2006, 110 16248-16253

[19] V. K. Sharma, R.A. Yngard, Y. Lin, *Advances in Colloid and Interface Science 2009*, 145, 83-96

[20] S.-H. Choi, Y.-P. Zhang, A. Gopalan, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.* Eng. Aspekt 2005, 256, 165-170

[21] S. Kapoor, Langmuir, 1998, 14, 1021-1025