

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Studium přípravy nanočástic oxidů a hydroxidů mědi

Jméno: Marie Ascherová

Studijní obor: Chemie – Biologie

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

Olomouc 2013

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Marie Ascherová
Název práce:	Studium přípravy nanočástic oxidů a hydroxidů mědi
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby:	2013
Abstrakt:	<p>Tématem této bakalářské práce je příprava koloidních částic mědi a jejich sloučenin. Tyto částice byly připravovány reakcí pentahydrátu síranu měďnatého s hydroxidem sodným a výsledné koloidy byly následně redukovány tetrahydridoboritanem sodným. V rámci provedených experimentů byl rovněž sledován vliv stabilizátorů (želatiny a polyakrylátu sodného) na velikost vznikajících koloidních částic. Připravené částice byly charakterizovány pomocí dynamického rozptylu světla (DLS), transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a UV-Vis absorpční spektroskopie.</p>
Klíčová slova:	nanočástice, koloidní částice, měď
Počet stran:	44
Počet příloh:	-
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Marie Ascherová

Title: Study of copper oxides and hydroxides nanoparticles preparation

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2013

Abstract: The topic of this work is the preparation of colloidal particles of copper and its compounds. These particles were prepared by reaction of copper sulphate pentahydrate with sodium hydroxide and the resulting colloids were subsequently reduced by sodium borohydride. In the experiments carried out was also observed effect stabilizers (gelatin and sodium polyacrylate) on size of the prepared colloidal particles. Prepared particles were characterized by dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscope (TEM) and the UV-Vis absorption spectroscopy.

Key words: nanoparticles, colloidal particles, copper

Number of pages: 44

Number of appendices: -

Language: czech

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Vlastnoruční podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce, doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc, za cenné rady a náměty, ale i za pomoc a čas, který mi věnoval při vypracování této práce. Rovněž děkuji Mgr. Kláře Šafářové, Ph.D. za pořízení snímků z elektronového mikroskopu.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1. Disperzní soustavy	9
2.1.1. Klasifikace disperzních soustav	9
2.1.2. Koloidní disperze	11
2.1.2.1. Rozdělení koloidně disperzních soustav	12
2.1.2.2. Kinetické vlastnosti disperzních soustav.....	13
2.1.2.2.1. Brownův pohyb	13
2.1.2.2.2. Difúze	14
2.1.2.2.3. Osmóza.....	14
2.1.2.2.4. Sedimentace	14
2.1.2.3. Optické vlastnosti disperzních soustav	15
2.1.2.3.1. Rozptyl světla	15
2.1.2.3.2. Absorpce záření.....	16
2.1.2.4. Stabilita disperzních systémů	16
2.1.2.5. Metody příprav disperzních systémů	17
2.1.2.6. Význam koloidních soustav	18
2.2. Nanomateriály a nanočástice.....	19
2.2.1. Nanotechnologie a využití v praxi	19
2.3. Příprava nanočástic mědi a jejich aplikace	20
2.3.1. Příprava nanočástic mědi	21
2.3.2. Stabilizace nanočástic mědi	21
3. PRAKTICKÁ ČÁST.....	22
3.1. Použité chemikálie	22
3.2. Použité přístroje a zařízení	22
3.3. Příprava koloidu hydroxidu měďnatého se želatinou.....	22
3.4. Příprava koloidu hydroxidu měďnatého s polyakrylátem sodným	24
3.5. Výsledky a diskuze.....	25
3.5.1. Koloid hydroxidu měďnatého se želatinou	25
3.5.2. Příprava koloidu hydroxidu měďnatého s polyakrylátem sodným	32

3.5.3. Srovnání koloidu hydroxidu měďnatého se želatinou a polyakrylátem sodným ..	38
4. ZÁVĚR.....	40
5. POUŽITÁ LITERATURA.....	41
6. SUMMARY	43

1. ÚVOD

Nanotechnologie sice patří k novým vědním disciplínám, ale některé její metody uměl člověk používat už mnohem dříve, aniž by si je uvědomoval.

Již ve starém Egyptě se můžeme setkat s barvením vlasů nanočásticemi PbS, pomocí kterých bylo dosahováno dlouhodobě stálého černého zbarvení. Například ve středověku používali skláři jako přísady prášky různých kovů a látek pro dosažení zajímavého barevného efektu skla. Jednalo se především o zlato, stříbro, síru a selen. Až mnohem později bylo zjištěno, že tyto látky se ve skle vyskytují ve formě nanokrystalů. Kovových nanokrystalů se též využívalo ve 13.–16. století pro vytvoření lesku glazované keramiky.¹

Za zakladatele koloidní chemie je považován Thomas Graham, který se zajímal o studium difuze různých látek pergamenovou membránou. A jeho závěr z tohoto studia plyne, že látky, které difundují, jsou schopné krystalizace – krystaloidy. Látky, které neochotně difundovaly a nebyly schopné krystalovat, pak nazval jako koloidy.

Největší rozmach koloidní chemie nastal až ve 20. století, kdy byly k dispozici pro přípravu a charakterizaci přesně definovaných koloidů různé přístroje jako je elektronový mikroskop, ultracentrifuga, metoda rozptylu světla a bylo tak umožněno reprodukovatelnost jednotlivých experimentů.

V dnešní době má koloidní chemie široké spektrum využití jako je farmacie, medicína, zemědělství, potravinářství (výroba sýrů, másla,...) a další.²

Nanočástice mědi lze díky jejich unikátním vlastnostem využít v mnoha oblastech lidské činnosti. Díky svým optickým a elektrickým vlastnostem a nízké ceně mědi se využívají v optických, či elektronických zařízeních a elektrických obvodech. Nanočástice mědi jsou také studovány vzhledem k jejich velkému potenciálnímu využití jakožto katalyzátorů či maziv.³

Cílem předložené bakalářské práce je studium přípravy nanočástic oxidů a hydroxidů a kovové mědi s různými typy stabilizátorů (želatina a polyakrylát sodný).

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Disperzní soustavy

Disperzní systémy obsahují alespoň dvě složky, přičemž jedna je rozptýlena ve druhé ve formě více nebo méně jemných částic. Rozptýlená složka se nazývá disperzní podíl, složka, jejíž spojitost zůstala zachována je disperzní prostředí.⁴

Obsahuje-li disperzní soustava dvě fáze, z nichž jedna tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí, pak nazýváme takovou soustavu heterogenní. V takovém případě mezi částicemi dispergované fáze a prostředím, které je obklopuje, existuje určitá hranice – fázové rozhraní.

Obsahuje-li disperzní soustava dvě složky a jen jednu fázi, tvoří jedna složka opět disperzní fázi a druhá disperzní prostředí. Takový systém je ale homogenní. Složka disperzní fáze je ve složce tvořící disperzní prostředí rozptýlena v tak drobných částicích (atomy, molekuly, ionty), že zde nelze uvažovat o rozhraní mezi těmito částicemi a disperzním prostředím.⁵

2.1.1. Klasifikace disperzních soustav

Existuje mnoho typů disperzních soustav, které jsou pro snadnější orientaci klasifikovány podle různých hledisek: podle velikosti částic, podle tvaru částic a podle interakcí mezi disperzním prostředím a disperzními částicemi.⁴

Na základě porovnání charakteristických vlastností jsou disperze rozdělovány podle velikosti částic na tři typy: analyticky disperzní systémy, systémy hrubě disperzní a koloidně disperzní systémy.²

Rozdělení disperzních systému a jejich základní vlastnosti jsou shrnuty ve schématu č. 1 a tabulce č. 1.

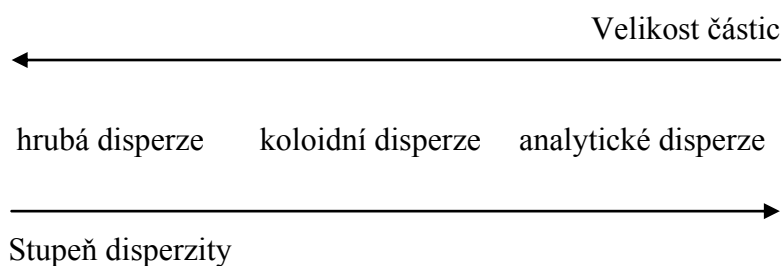


Schéma č. 1: Rozdělení disperzních soustav podle stupně disperzity a velikosti částic.

Tabulka č. 1: Dělení disperzních soustav podle vlastností ovlivněných stupněm disperzity.

Hrubá disperze	Koloidní disperze	Analytické disperze
<ul style="list-style-type: none"> - $500 \text{ nm} < d$ - jsou zachycovány papírovým filtrem - nedifundují a nevyvolávají osmotický tlak - vykonávají Brownův pohyb - jsou pozorovatelné mikroskopem - systém je silně polydisperzní 	<ul style="list-style-type: none"> - $1 < d < 500 \text{ nm}$ - procházejí papírovým filtrem, ale nepronikají membránami (nedialyzují) - jsou pozorovatelné v ultramikroskopu nebo v elektronovém - pomalu difundují - vykonávají intenzivní Brownův pohyb - systém je obvykle polydisperzní 	<ul style="list-style-type: none"> - $d < 1 \text{ nm}$ - nejsou pozorovatelné ani v elektronovém mikroskopu - snadno difundují a dialyzují - osmotický tlak je velký - vykonávají velmi intenzivní tepelný pohyb - molekuly nebo ionty mají jednotnou stavbu a velikost

Na základě znalostí o makromolekulách navrhl Staudinger dělení disperzí makromolekulárních látek podle počtu atomů v molekule. Hrubá disperze má částice, které obsahují více než 10^9 atomů. Koloidní disperze pak existuje s částicemi, které obsahují 10^3 až 10^9 atomů a analytická disperze má částice, které obsahují 2 až 10^3 atomů. ^{6,7}

Podle tvaru disperzních částic lze rozdělit disperzní soustavy na korpukulárně, laminárně a fibrilárně disperzní. U korpukulárních částic jsou rozměry ve všech třech prostorových směrech přibližně stejné. U laminárních částic převládají dva rozměry

nad třetím (tvorba destiček). Fibrilární částice jsou v jednom směru značně protažené, takže mají tvar tyčinek nebo vláken. ⁶

O skupenství heterogenních disperzí, pokud nejsou příliš koncentrované, rozhoduje skupenský stav spojitého prostředí. Tabulka č. 2 přehledně shrnuje klasifikaci koloidních disperzí a hrubých disperzí podle skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu spolu s názvy, používanými pro tyto systémy v koloidní chemii. ²

Tabulka č. 2: Přehled možných uspořádání heterogenních disperzních soustav.

disperzní prostředí	disperzní podíl	disperze	
		koloidní	hrubé
plynné	plynné	-	-
	kapalné	aerosoly (mlhy)	děšť, mlhy
	tuhé	aerosoly (dýmy)	prachy, dýmy
kapalné	plynné	pěny	bubliny, pěny
	kapalné	emulze	emulze
	tuhé	lyosoly	suspenze
tuhé	plynné	tuhé pěny	tuhé pěny, minerály s uzavřenými plyny
	kapalné	tuhé emulze	tuhé emulze, minerály s uzavřenými kapičkami
	tuhé	Tuhé soly	tuhé směsi, např. eutektika

2,8

2.1.2. Koloidní disperze

Koloidní disperze (koloidně disperzní soustavy, koloidní soustavy) jsou soustavy obsahující částice, které mají velikost od 10^{-6} do 10^{-9} m. Jsou významné díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem (např. závislost absorpce světla na velikosti částic). Specifické

chování koloidně disperzních soustav souvisí i s jejich velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází s disperzním prostředím.

S klesající velikostí částic roste plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, neboli s klesající velikostí částic roste podíl povrchových molekul stýkající se s disperzním prostředím oproti počtu molekul uvnitř dispergovaných částic. Specifické chování koloidních částic vyplývá z jejich malých rozměrů, tedy s jejich velice velkou plochou fázového rozhraní, kde se uplatňují povrchové jevy (např. adsorpce).⁵

Další vlastnosti koloidních disperzí (kinetické a optické vlastnosti) jsou popsány v následující kapitole.

2.1.2.1. Rozdělení koloidně disperzních soustav

Vzhledem k velké rozmanitosti je účelné rozdělovat koloidně disperzní systémy do tří skupin:

- Lyofobní disperze (koloidní disperze): jsou disperze (heterogenní systémy) s kapalným disperzním prostředím a tuhým disperzním podílem, tvořeným částicemi koloidních rozměrů, které jsou v daném disperzním prostředí nerozpustné. Podle toho, je-li disperzním prostředím vodná nebo organická fáze, mluvíme o hydrosolech nebo o organosolech.⁴
- Lyofilní koloidy (koloidní roztoky): jsou koloidní systémy, v nichž disperzní podíl tvoří s disperzním prostředím téměř jednu fázi. Jsou to právě roztoky makromolekul, které vznikají samovolným rozpouštěním a jsou stálé. Samovolný vznik je podmíněn afinitou makromolekul k disperznímu prostředí. Molekuly těchto látek mají tzv. polárně-nepolární neboli amfipatickou (amfifilní) strukturu.^{4,2}
- Asociativní (micelární) koloidy, které vznikají samovolnou reverzibilní asociací nízkomolekulárních látek s amfifilní strukturou v pravém roztoku. Mezi molekulami v roztoku a vzniklými asociáty se ustavuje rovnováha.²

Charakteristickou vlastností některých koloidních systémů je schopnost tvořit gely – systémy tvořené trojrozměrnou sítí makroskopické velikosti a elastických vlastností, která vytváří souvislou strukturu, prostupující celým disperzním prostředím. Spojité je zde nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl. Proces vzniku gelu nazýváme gelace.⁹

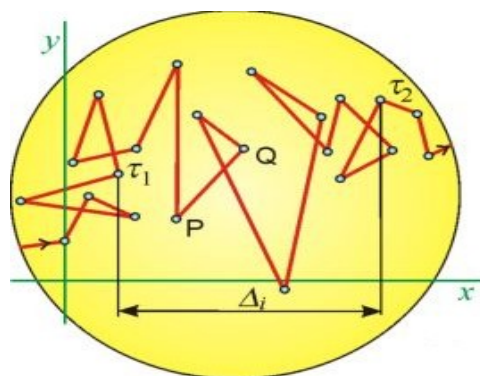
2.1.2.2. Kinetické vlastnosti disperzních soustav

Kinetické vlastnosti disperzních soustav jsou dány tepelným pohybem disperzních částic. Intenzitu tepelného pohybu určuje kromě teploty také tvar a velikost částic. To umožňuje využít měření kinetických vlastností disperzních soustav ke stanovení velikosti jejich disperzních částic. Částice disperzního podílu se chovají stejným způsobem jako molekuly disperzního prostředí: vykonávají chaotický termický pohyb, mění srážkami svůj směr i směr pohybu molekul, s nimiž se srážejí. S rostoucí velikostí a hmotností částice se zvyšuje pravděpodobnost nárazů.⁴

2.1.2.2.1. Brownův pohyb

Disperzní částice je obklopena molekulami disperzního prostředí, jež vykonávají tepelný pohyb. Jejich neustálými nárazy je uváděna do tepelného pohybu i částice. Protože přijímá náhodné, nevyvážené impulzy z různých stran, mění její pohyb nahodile svůj směr. Intenzita pohybu roste s teplotou a klesá s velikostí částic a hmotností částic.⁴ Tento jev poprvé zaznamenal v roce 1827 biolog Robert Brown, když pozoroval chování pylových zrněk ve vodě.¹⁰

Pohyb částic u koloidních soustav je možno pozorovat v mikroskopu nebo v ultramikroskopu.^{4,11}



Obr. č. 1: Schématické znázornění Brownova pohybu.

Δ_i je posuv částice ve směru osy x.²

2.1.2.2.2. Difúze

Samovolné pronikání jedné látky do druhé, které jsou v bezprostředním styku. Dochází k vyrovnávání rozdílné koncentrace stýkajících se roztoků. Příčinou difúze je tepelný pohyb molekul. ¹² Směr difúze je vždy ve směru koncentračního gradientu – z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší koncentrací se snahou vyrovnat koncentraci v celém systému (tedy se snahou dosáhnout rovnováhu). Základní zákon přestupu hmoty ve směru difúze popisuje I. Fickův zákon:

$$dn/dt = -SD \cdot dc/dx$$

kde S je plocha kolmá na směr difúze, D je difúzní koeficient [$m^2 s^{-1}$], dn/dt je látkové množství difundující látky v čase a dc/dx je koncentrační gradient. ⁵

2.1.2.2.3. Osmóza

Osmóza je děj, který nastává při vyrovnávání nestejných koncentrací roztoků, stýkajících se přes polopropustnou (semipermeabilní) membránu. Přes tuto membránu pronikají pouze molekuly rozpouštědla, protože částice větších rozměrů neprojdou jejími póry. V nejjednodušším případě při osmóze dochází k vyrovnávání koncentrací mezi roztokem a čistým rozpouštědlem, což vede k toku rozpouštědla směrem do roztoku; tedy směrem opačným, než probíhá normálně difúze rozpuštěné látky. Hnací silou tohoto pochodu molekul rozpouštědla je osmotický tlak, označovaný obvykle řeckým písmenem π a měřeným v Pa. ^{4,5}

2.1.2.2.4. Sedimentace

Částice dostatečně velké hmotnosti se působením gravitačního pole usazují – sedimentují a v systému se tak po určité době ustaví rovnovážné rozdělení částic (koloidní systémy) nebo se všechny částice, jsou-li dostatečně těžké (hrubě disperzní soustavy), usadí. ⁴

Velké částice se tedy usazují mnohem rychleji než částice malé; u koloidních částic je sedimentační rychlost v gravitačním poli většinou malá, často neměřitelná.² Lze určit hodnotu rovnovážné rychlosti v sedimentace částice pod vlivem gravitačního pole:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

kde ρ je hustota dispergovaných částic, ρ_0 je hustota disperzního prostředí a g je gravitační zrychlení. Rychlost sedimentace tedy roste s druhou mocninou velikosti částice a s rozdílem hustoty částice a prostředí a je nepřímo úměrná viskozitě prostředí.⁵

2.1.2.3. Optické vlastnosti disperzních soustav

U disperzních soustav jsou optické vlastnosti mnohdy závislé na velikosti částic disperzní fáze. Při prostupu světla disperzním systémem se intenzita světelných paprsků zmenšuje v důsledku pravé absorpce a rozptylu světla.

U analyticky disperzních systémů se uplatňuje převážně pravá absorpce, zatímco v disperzních systémech, které obsahují částice koloidních nebo větších rozměrů, se uplatňuje hlavně rozptyl světla.⁴

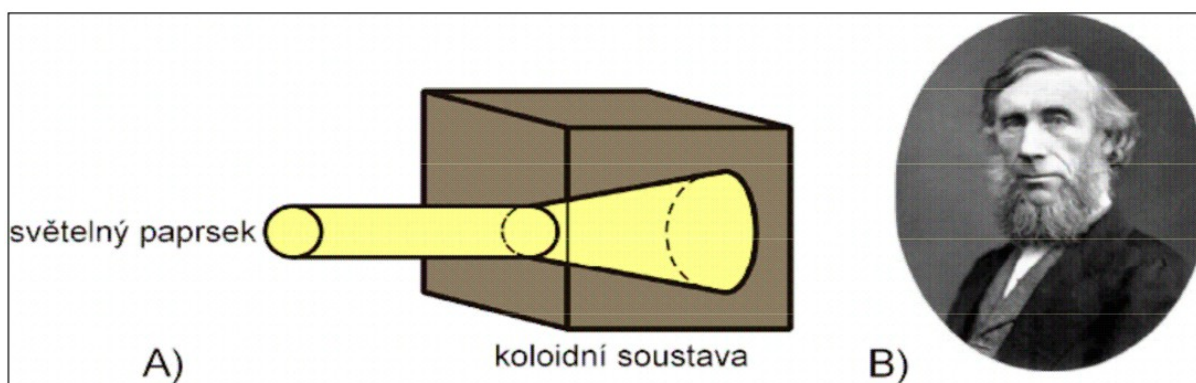
2.1.2.3.1. Rozptyl světla

Je zářivý proces, při kterém je přijatá energie vyzářena všemi směry bez změn vlnové délky.² Rozptyl světla je pozorovatelný pouze u systémů s různými indexy lomu disperzních částic a disperzního prostředí.

U hrubých disperzí dochází k odrazu a lomu světelných paprsků na povrchu částic pod různými úhly, světlo se difuzně rozptyluje a současně se polarizuje. To se projevuje zákalem disperze.

V koloidních disperzích jsou rozměry částic srovnatelnými s vlnovou délkou světla nebo jsou menší a proto je intenzita rozptýleného světla nižší oproti hrubým disperzím a proto jsou koloidní disperze v tenkých vrstvách obvykle v procházejícím světle čiré.²

Rozptyl světla byl pozorován v 19. století Tyndallem, po němž byl pojmenován efekt rozšiřujícího se paprsku (kužele) procházejícím disperzním prostředím.⁵



Obr. č. 2: A) Tyndallův jev a B) John Tyndall. ⁵

2.1.2.3.2. Absorpce záření

Při absorpci záření hmotou dochází k pohlcení kvanta energie elektromagnetického záření, což má za následek změnu energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Absorpce záření se tedy zvyšuje vnitřní energie molekul systému, která se obvykle přemění na teplo. Absorpci světla látkou A popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = -\log I/I_0 = \epsilon cd$$

kde 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, kterou paprsek prochází. U koloidních soustav může nastat situace, kdy absorpce světla je závislá na velikosti částic. Typický příklad představují koloidy zlata, což lze pozorovat u elektricky vodivých koloidních částic. S rostoucím stupněm disperzity se posouvá absorpční maximum solí zlata ke kratším vlnovým délkám.⁵

2.1.2.4. Stabilita disperzních systémů

Pojmem stabilita heterogenních disperzních soustav se rozumí jejich schopnost bránit se průběhu dějů, které vedou ke změně jejich struktury, stupně disperzity nebo ke změně rozdělení částic podle rozměrů. Pochody, které v systému probíhají, ale nevedou k viditelným změnám v jeho vzhledu, jsou nazývány stárnutí. Stabilita disperzních systémů se posuzuje

jednak jako tzv. kinetická stabilita, tj. stálost s jakou systém zachovává rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli a jednak jako agregátní stabilita, tj. stálost, s jakou systém zachovává svůj stupeň disperzity. Právě roztoky jsou stálé kineticky i agregátně.

Systémy s velkými částicemi (hrubé disperze) projevují hlavně kinetickou nestabilitu, tj. sedimentují. Čím jsou disperzní částice menší a čím vyšší je jejich koncentrace, tím více se uplatňuje agregátní nestabilita.^{2,4}

Agregace jako proces, kdy se nanočástice shlukují ve snaze vytvořit energeticky výhodnější systém, je z hlediska dalšího využití částic nežádoucí proces. Agregací nanočástic se výrazně mění vlastnosti soustavy. Trendem je připravovat nanočástice s co možná nejmenší velikostí^{3,13,14}

Agregátní stabilita je samovolný přechod koloidních disperzí na hrubě disperzní a poté až na makroheterogenní systémy může probíhat různými mechanismy: růstem částic izotermním převodem látky nebo shlukováním částic koagulací.⁴

2.1.2.5. Metody příprav disperzních systémů

1. Lyofobní koloidy lze je připravit dvěma základními postupy - dispergačními a kondenzačními metodami.
 - Dispergační metody: Částice hrubě disperzního podílu jsou mechanicky rozmělněny (mlýnky) nebo vibračně (ultrazvukem). Vznik disperze tedy vyžaduje vynaložení práce.⁹
 - Kondenzační metody: Z analytického disperzního systému jsou vylučovány částice ve formě koloidů. Toho lze dosáhnout vytvořením podmínky přesycení systému.²
2. Lyofilní koloidy - Lze je připravit samovolným rozpouštěním polymerů (pouze lineární a globulární). O tom, v kterém rozpouštědle se makromolekulární látka rozpouští, rozhoduje polarita: makromolekuly se silně polárními skupinami se rozpouštějí v polárních rozpouštědlech, nepolární polymery se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech.²
3. Asociativní (micelární) koloidy - Micelární koloidní roztoky vznikají z analytického roztoku povrchově aktivních látek postupným zvyšováním jejich koncentrace až se dosáhne tzv. kritické micelární koncentrace, kdy začnou molekuly agregovat

do koloidních útvarů a tvořit tzv. micely. Asociativní koloidy tedy rovněž vznikají samovolným rozpouštěním.²

2.1.2.6. Význam koloidních soustav

Koloidní systémy i děje na fázových rozhraních mají ohromný význam pro lidskou činnost. Je téměř nemožné vyjmenovat všechny oblasti ať technologické, biologické, nebo fyziologické, které s těmito jevy souvisejí. Jejich rozmanitost lze dokázat uvedením několika příkladů.

Emulze mají velký význam v potravinářském průmyslu.¹⁵ Potraviny – máslo, sýry, jogurty a jiné mléčné produkty, chleba, pečivo, pivo jsou příklady výrobků, které jsou buď přímo svou povahou koloidní, nebo se na jejich vzniku koloidní pochody podílejí. Stejně je tomu v případě barev a barviv, papíru, farmaceutických a kosmetických preparátů mnoha druhů či chemikálií používaných v zemědělství a zahradnictví. Velmi významnou roli má koloidní chemie při výrobě různých keramických výrobků od drahého porcelánu, přes nové velmi pevné keramické materiály, používané v raketové technice nebo v lékařství na různé protézy (např. keramické kloubní náhrady, zubní protézy aj.) až po obyčejné cihly. Pochody používané při těžbě minerálů a ropy, při úpravě vody a různých biotechnologiích jsou rovněž koloidní povahy. Velký technologický význam má heterogenní katalýza.

Metody koloidní chemie se často používají i ke studiu řady biologických systémů.² Základní jednotkou živých organismů je buňka. Hlavní složkou buňky je protoplazma, představující složitou disperzní soustavu s částicemi analytickými, koloidními i hrubě disperzními. Protoplazma se někdy chová jako gel, někdy jako lyosol.¹⁶ Například tokové vlastnosti krve a jiných tělních tekutin je možné nejlépe studovat, případně upravovat, jestliže se na ně dívá jako na koloidní disperze. Dokonce byla připravena vodná emulze, vhodná jako dočasná náhrada krve, která se nekazí při skladování, je kompatibilní se všemi krevními skupinami a není nebezpečí, že bude kontaminována (AIDS, žloutenka). Kloubní mazy vděčí za vynikající vlastnosti své koloidní povaze. Moderní koloidní mikrokapsule, používané v lékařství, dovolují řízené podávání léčiv a v některých případech dokonce cílenou farmakoterapii určitých orgánů.

Koloidní chemie má důležitou úlohu také při řešení ekologických problémů. Mnohá znečištění jsou způsobena přítomností koloidních podílů a k jejich odstranění z ovzduší nebo vodních toků je tedy třeba použít speciálních koloidních metod.²

2.2. Nanomateriály a nanočástice

Koloidní systémy jsou systémy, které obsahují částice ve velikostním rozsahu od 1 nm po 1000 nm. V rámci těchto systémů byly poté vymezeny systémy obsahující pouze částice o velikosti od 1 nm po 100 nm – nanočástice.¹⁷

Ačkoliv velikost většiny molekul spadá do rozmezí 1 nm po 100 nm, nemůžeme je všechny nazývat nanočásticemi. Jsou vyhrazeny další pojmy související s nanočásticemi, a to jsou nanoklastry, nanoprášky a nanokrystaly. Nanoklastry mají velikost mezi 1 až 10 nm. Nanoprášky jsou aglomeráty jemných částic, nanočástic nebo nanoklastrů.¹⁸ Nanokrystal je částice z krystalického materiálu o rozměru v řádu jednotek až stovek nanometrů.¹⁹

Nanomateriály jsou v současné době definovány jako materiály, které splňují podmínku velikosti v jednotkách až stovkách nanometrů alespoň v jedné dimenzi. Navíc musí mít tento materiál specifické vlastnosti oproti materiálu stejného složení, ale mající makro charakter. Nově je zaváděn jiný parametr, který by lépe charakterizoval tyto materiály, a to je specifický povrch. Pouze materiály mající specifický povrch 20 m²/g a větší lze označit za nanomateriál.¹⁷

Nanomateriály nejsou pozorovatelné pouhým okem, z toho důvodu je používán transmisní elektronový mikroskop (TEM), který místo fotonů využívá rychle letící elektrony.¹⁷

2.2.1. Nanotechnologie a využití v praxi

Nanotechnologie je interdisciplinární a průřezová technologie zabývající se praktickým využitím nových a neobvyklých vlastností nanomateriálů pro konstrukci nových struktur, zařízení a vytváření materiálů. S tím souvisí jejich praktické využití k tvorbě látek specifických vlastností.²⁰

V současnosti se nejvíce dotýká a realizuje v oblasti elektroniky (paměťová média, spintronika, bioelektronika, kvantová elektronika), zdravotnictví (cílená doprava léčiv, umělé klouby, chlopně, náhrada tkání, desinfekční roztoky nové generace, analyzátory, ochranné roušky), strojírenství (supertvrdé povrchy s nízkým třením, samočisticí nepoškrabatelné laky, obráběcí nástroje), stavebnictví (nové izolační materiály, samočisticí fasádní nátěry, antiadhezní obklady), chemický průmysl (nanotrubice, nanokompozity, selektivní katalýza, aerogely), textilní průmysl (nemačkávané, hydrofóbní a nešpinící se tkaniny), elektrotechnický průmysl (vysokokapacitní záznamová média, fotomateriály, palivové články), optický průmysl (optické filtry, fotonické krystaly a fotonická vlákna, integrovaná optika), automobilový průmysl (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel), kosmický průmysl (katalyzátory, odolné povrchy satelitů), vojenský průmysl (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů), životní prostředí (odstraňování nečistot, biodegradace, značkování potravin).^{21,22,23}

2.3. Příprava nanočástic mědi a jejich aplikace

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

Na velikost, tvar, strukturu a stabilitu syntetizovaných nanočástic mají vliv laboratorní podmínky – teplota, pH, tlak, a také použité chemikálie – redukční činidla, stabilizátory (želatina) atd. Nanočástice mědi mohou být připravovány chemickou redukcí, redukce za využití UV záření, γ záření, mikrovlnného záření, laserovou ablací, termickým rozkladem.

Chemická redukce měďnatých iontů je jednou z nejpoužívanějších metod přípravy nanočástic mědi. Výhodou je především schopnost řízení samotného procesu, především volbou redukčního činidla, čímž lze získat nanočástice požadované morfologie a velikosti. Pro redukci měďnatých iontů lze použít anorganická (hydrazin, tetrahydridoboritan sodný, tetrahydridoboritan draselný). Často používané je silné redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4).³

2.3.1. Příprava nanočástic mědi

Nanočástice mědi se obvykle připravují redukcí rozpustné sloučeniny mědi vhodným redukčním činidlem za stabilizace polymerními látkami. Typický postup vypadá takto: V kádince se rozpustí pentahydrát síranu měďnatého o celkové koncentraci 0,01 M. Dále se připraví v další kádince polyethylenglykol 6000 (0,02 M), který se rozpustí v destilované vodě a následně přileje do vodného roztoku, který obsahuje soli mědi. Roztok mění barvu z modré na bílou. V dalším kroku se připraví kyselina askorbová (0,02 M) a hydroxid sodný (0,1 M), které se rozpustí a přidají k roztoku obsahující soli mědi. Neustále se roztok míchá. Dochází k okamžité změně barvy od žluté až k černé. Průměrná velikost částic při pokojové teplotě je v rámci této metody menší než 10 nm.²⁴

Další postup vede k přípravě CuO. Roztok síranu měďnatého se připraví rozpuštěním 1 g CuSO₄ v 10 ml destilované vody. V další kádince se připraví 4 mg škrobu ve 100 ml destilované vody. K roztoku síranu měďnatého se přileje roztok škrobu. Reakční směs se vaří pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny. Nejprve vzniká modrá barva a následně se mění barva na cihlově červenou. Toto znamená tvorbu CuO nanočástic. Poté částice se oddělí centrifugací při otáčkách 4 000 za minutu. Na konec se odstraní nezreagovaná látka.²⁵

2.3.2. Stabilizace nanočástic mědi

Stabilita nanočástic je velmi významná ve vztahu k jejich dalšímu využití. Ovlivňuje ji několik faktorů, jako například stupeň disperzity, koncentrace disperzí částic, skupenství a složení disperzní fáze a podílu. U nanočástic mědi se potýkáme se stabilizací jak před agregací, tak před jejich náchylností k oxidaci. Nanočástice mědi lze před agregací stabilizovat například thiofenem, polypyrrolem, polyakrylovou kyselinou a dalšími, zejména polymerními látkami^{3,5}

Před oxidací jsou nanočástice mědi obvykle chráněny přebytkem redukčního činidla, např. kyseliny askorbové.²⁴

3. PRAKTICKÁ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

K přípravám všech disperzních systémů oxidů a hydroxidů měďnatých byly použity tyto chemikálie:

- Pentahydrát síranu sodného - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (p. a., Penta)
- Hydroxid sodný - NaOH (p. a., Lach-Ner)
- Tetrahydridoboritan sodný - NaBH_4 (p. a., Sigma-Aldrich)
- Želatina (p. a., Loba Feinchemie)
- Polyakrylát sodný (M_r 100 000) (Sigma-Aldrich)

Destilovaná voda, která byla připravena na přístroji Aqual 29, byla používána na přípravu všech roztoků.

3.2. Použité přístroje a zařízení

Velikost a polydisperzita připravených koloidních systémů hydroxidů měďnatých byla měřena na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS). Pomocí přístroje spektrofotometru Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) byla měřena absorbance jednotlivých vzorků. Další přístroje a zařízení, které byly využity k přípravám vzorků : elektromagnetická míchačka s ohřevem (Heidolph, Německo), analytické váhy (AND, Japonsko). Na pořízení snímku částic byl použit elektronový mikroskop JEM-2010 od společnosti JEOL, Japonsko.

3.3. Příprava koloidu hydroxidu měďnatého se želatinou

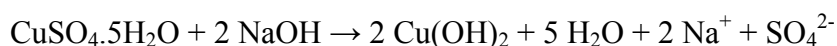
Použitá metoda přípravy je založena na jednoduchém principu hydrolyzy měďnaté soli v silně alkalickém prostředí, přičemž polymerní stabilizátor (želatina) zabezpečuje vznik

koloidních částic. Bez něj by při hydrolyze vznikaly příliš velké částice odpovídající hrubé disperzi a ne disperzi koloidní. V této práci byl použit následující postup:

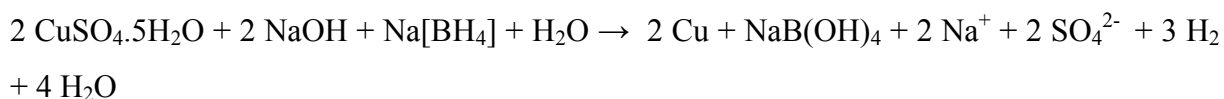
Ve 20 ml destilované vody, která je v kádince o objemu 100 ml, se rozpustí 99,87 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, čímž se získá roztok o koncentraci $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$. Po rozpuštění $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v destilované vodě se přidá želatina o hmotnosti 50 mg a nechá se chvíli nabobtnat. V další kádince o objemu 50 ml, ve které je 20 ml destilované vody, se rozpustí 80 mg hydroxidu sodného, čímž se získá roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Poté se roztok $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se želatinou zahřeje na elektromagnetické míchačce, tak aby se želatina rozpustila. Následně se přileje za neustálého míchání zahřátý roztok hydroxidu sodného. Tuto směs necháme ještě cca 1 minutu vařit a promíchávat. Po ukončení se reakční směs nechá vychladnout na pokojovou teplotu a změří se absorbance, velikost částic a polydisperzita. Po změření se připraví roztok NaBH_4 o koncentraci $0,04 \text{ mol.l}^{-1}$. 5 ml tohoto roztoku se rychle vpraví do již připravené reakční směsi. Na závěr experimentu se opět změří absorbance, velikost částic a polydisperzita redukcí vzniklých koloidních částic mědi.

Stejným postupem byly připraveny roztoky $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o koncentracích $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$; $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$; $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$ a $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$. Dále se pokračuje stejně jako v předešlém pracovním postupu.

Celý děj lze snadno popsat chemicky takto: Pentahydrát síranu měďnatého reaguje s hydroxidem sodným za vzniku hydroxidu měďnatého:



A následnou redukcí lze snadno popsat chemicky takto: Pentahydrát síranu měďnatého reaguje s hydroxidem sodným a tetrahydridoboritanem sodným za vzniku kovové mědi:



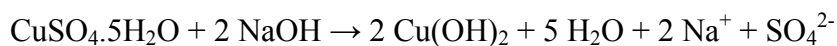
3.4. Příprava koloidu hydroxidu měďnatého s polyakrylátem sodným

Použitá metoda přípravy je i v tomto případě založena na jednoduchém principu hydrolyzy měďnaté soli v silně alkalickém prostředí, přičemž polymerní stabilizátor (polyakrylát sodný, $M_r \sim 100\,000$) brání agregaci vznikajících koloidních částic. Postup je následující:

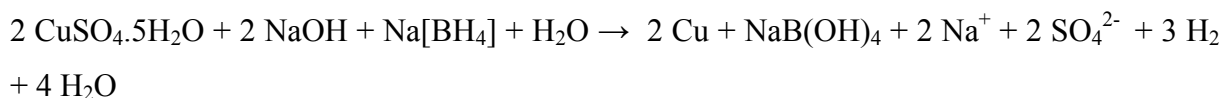
Ve 20 ml destilované vody, která je v kádince o objemu 100 ml, se rozpustí 99,87 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, čímž se získá roztok o koncentraci $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$. Po rozpuštění $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v destilované vodě se přidá polyakrylát sodný o hmotnosti 50 mg. V další kádince o objemu 50 ml, ve které je 20 ml destilované vody, se rozpustí 80 mg hydroxidu sodného, čímž se získá roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Poté se roztok $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se polyakrylátem sodným zahřeje na elektromagnetické míchačce. Následně se přileje za neustálého míchání zahřátý roztok hydroxidu sodného. Tuto směs necháme ještě cca 1 minutu vařit a promíchávat. Po ukončení se reakční směs nechá vychladnout na pokojovou teplotu a změří se absorbance, velikost částic a polydisperzita. Po změření se připraví roztok NaBH_4 o koncentraci $0,04 \text{ mol.l}^{-1}$. 5 ml tohoto roztoku se rychle vpraví do již připravené reakční směsi. Změří se rovněž absorbance, velikost částic a polydisperzita.

Stejným postupem byly připraveny roztoky $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o koncentracích $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$; $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$; $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$ a $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$. Dále se pokračuje stejně jako v předešlém pracovním postupu.

Celý děj je chemicky totožný s předchozím postupem: Pentahydrát síranu měďnatého reaguje s hydroxidem sodným za vzniku hydroxidu měďnatého:



A následnou redukci lze snadno popsat chemicky takto: Pentahydrát síranu měďnatého reaguje s hydroxidem sodným a tetrahydridoboritanem sodným za vzniku kovové mědi:



3.5. Výsledky a diskuze

3.5.1. Koloid hydroxidu měďnatého se želatinou

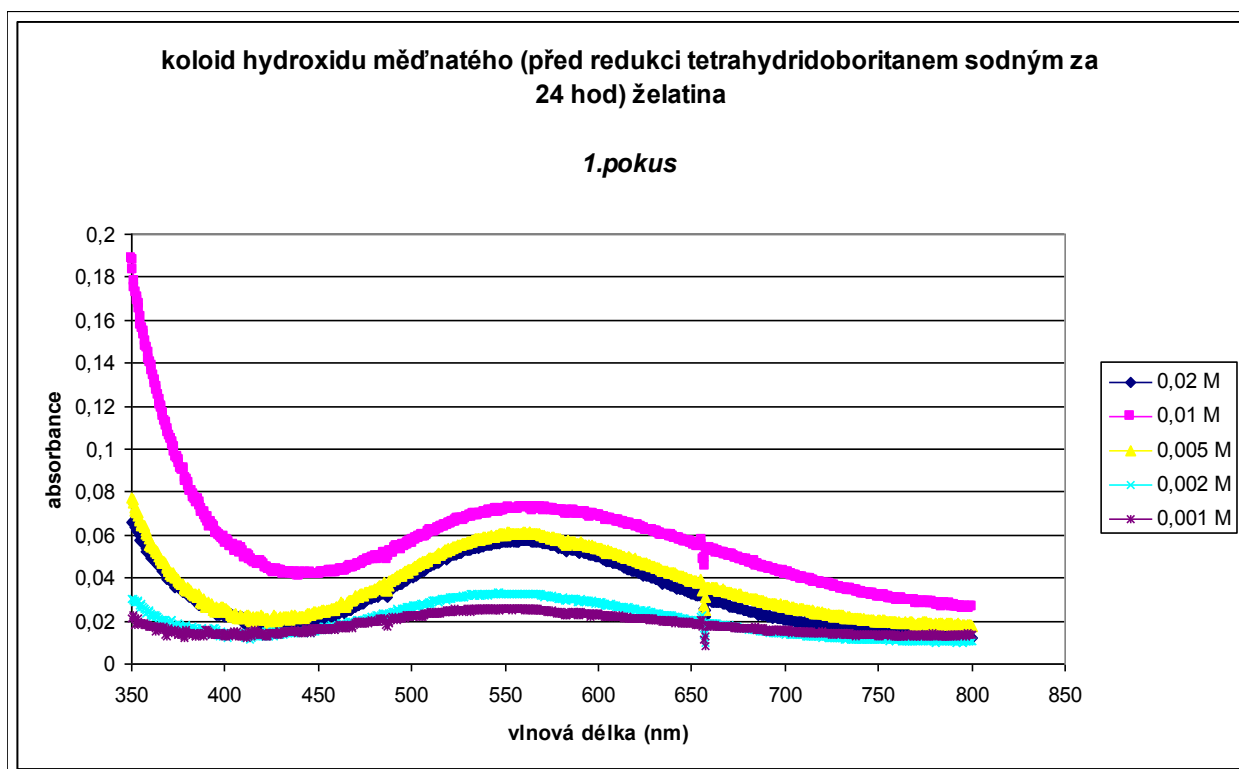
Hydroxid měďnatý je možno připravit jednoduchou reakcí vodných roztoků měďnatých solí (např. síran měďnatý) s alkalickým hydroxidem (NaOH). Tato vzniká modrá sraženina hydroxidu měďnatého. Je amfoterní, což znamená, že reaguje jak kyselinami za vzniku příslušných měďnatých solí, tak i se zásadami za vzniku hydrokomplexů.²⁶ Následující tabulka uvádí výsledky získané v rámci provedených experimentů přípravy koloidních částic hydroxidu měďnatého za stabilizace polymerními látkami. Následnou redukcí byly z těchto koloidů připraveny koloidy kovové mědi.

Tabulka č. 3: Shrnutí naměřených velikostí částic a polydisperzit při stejné hmotnosti želatiny a různých koncentrací roztoků.

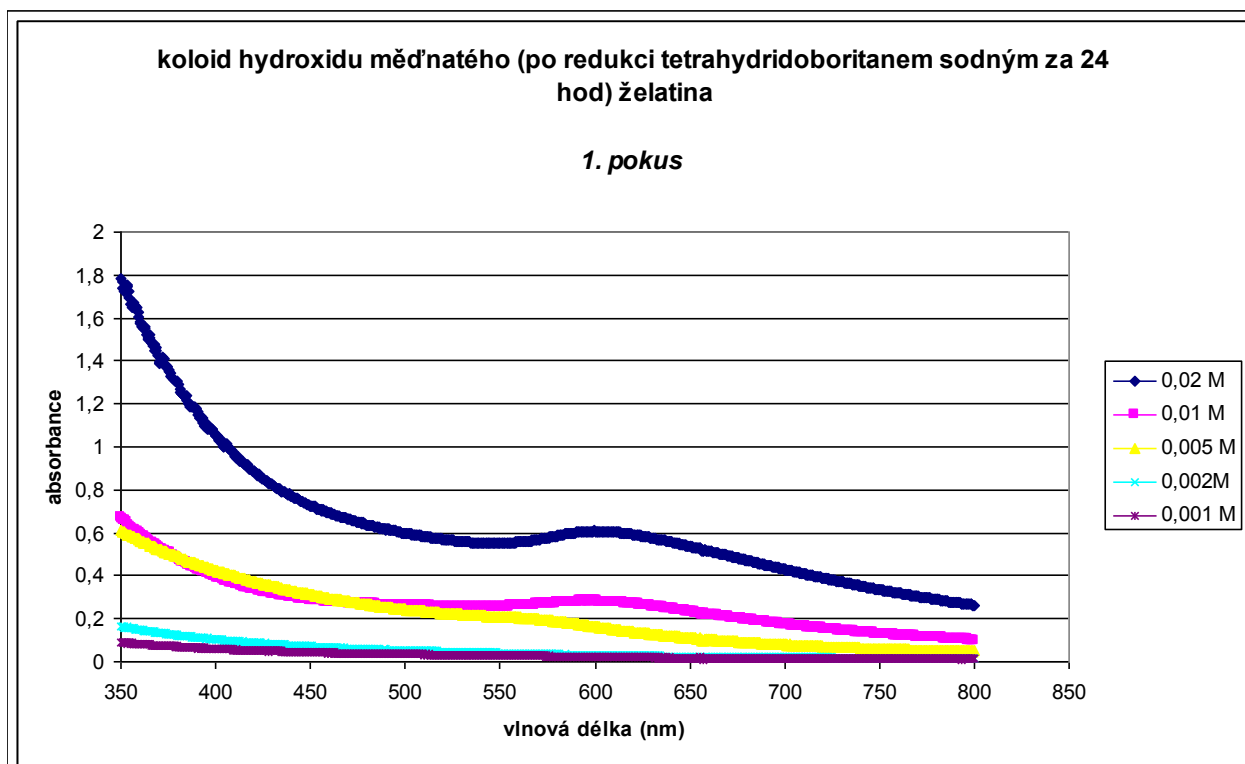
	koncentrace	velikost částic (nm) / polydisperzita							
		1. pokus				2. pokus			
		Před redukcí	Po redukcí	Za 24 hod před redukcí	Za 24 hod po redukcí	Před redukcí	Po redukcí	Za 24 hod před redukcí	Za 24 hod po redukcí
50 mg želatiny	0,02 M	239,5 / 0,143	319,5 / 0,201	782,5 / 0,326	362,4 / 0,239	242,5 / 0,239	334,1 / 0,229	1219,5 / 0,386	125,4 / 0,201
	0,01 M	176,6 / 0,181	259,0 / 0,226	441,6 / 0,219	126,5 / 0,395	140,6 / 0,177	190,1 / 0,119	251,3 / 1,546	122,9 / 0,515
	0,005 M	114,8 / 0,352	67,6 / 0,285	130,2 / 0,313	190,6 / 0,342	59,6 / 1,477	101,0 / 0,903	304,8 / 0,005	17,0 / 1,854
	0,002 M	76,7 / 0,675	56,8 / 1,038	229,5 / 0,470	202,4 / 0,476	457,1 / 0,834	117,3 / 1,410	263,6 / 2,757	96,9 / 0,862
	0,001 M	70,0 / 0,568	97,5 / 0,704	110,4 / 0,778	286,3 / 0,543	25,5 / 1,885	4,0 / 0,670	39,5 / 2,747	28,6 / 1,027

Obecně lze říci, že reakční systém se želatinou má tendenci s klesající koncentrací snižovat velikost částic hydroxidu měďnatého. V reakčním systému o koncentraci 0,02 mol.l⁻¹

se průměrná velikost částic pohybovala okolo 244,5 nm. Po redukcí tetrahydridoboritanem sodným došlo k navýšení velikosti částic, což může být i důsledek toho, že při redukcí při tak vysoké koncentrací částic může docházet k agregací vznikajících částic mědi. Reakční systém s koncentrací 0,01 mol.l-1 obsahoval částice s průměrnou velikostí 158,6 nm. V případě koncentrace reakčního systému 0,005 mol.l-1 byly získány částice s průměrnou velikostí 87,2 nm. Reakční systém s koncentrací roztoku 0,002 mol.l-1 obsahoval částice s průměrnou velikostí 266,9 nm, toto může být dáno agregací částic hydroxidu měďnatých. V případě koncentrace reakčního systému 0,001 mol.l-1 byly získány částice s průměrnou velikostí 47,8 nm. Všechny uvedené hodnoty jsou průměry z naměřených hodnot z tabulky č. 3.

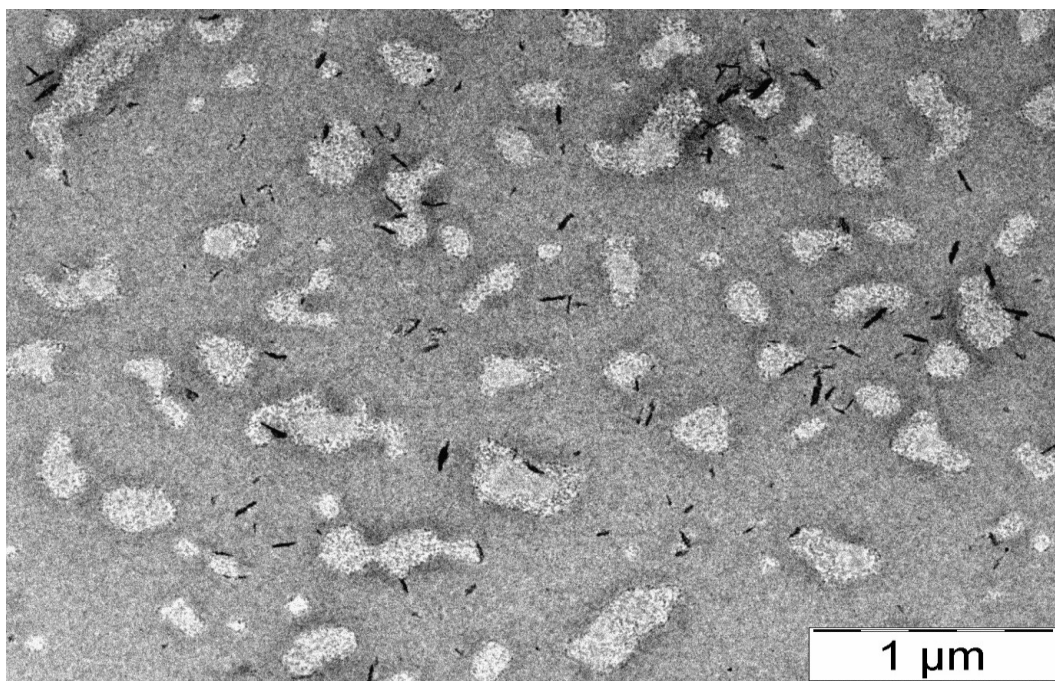


Obr. č. 3: Graf znázorňující absorpční spektra částic hydroxidu měďnatého, připravených hydrolýzou měďnaté soli v přítomnosti želatiny při různých koncentracích měďnaté soli.

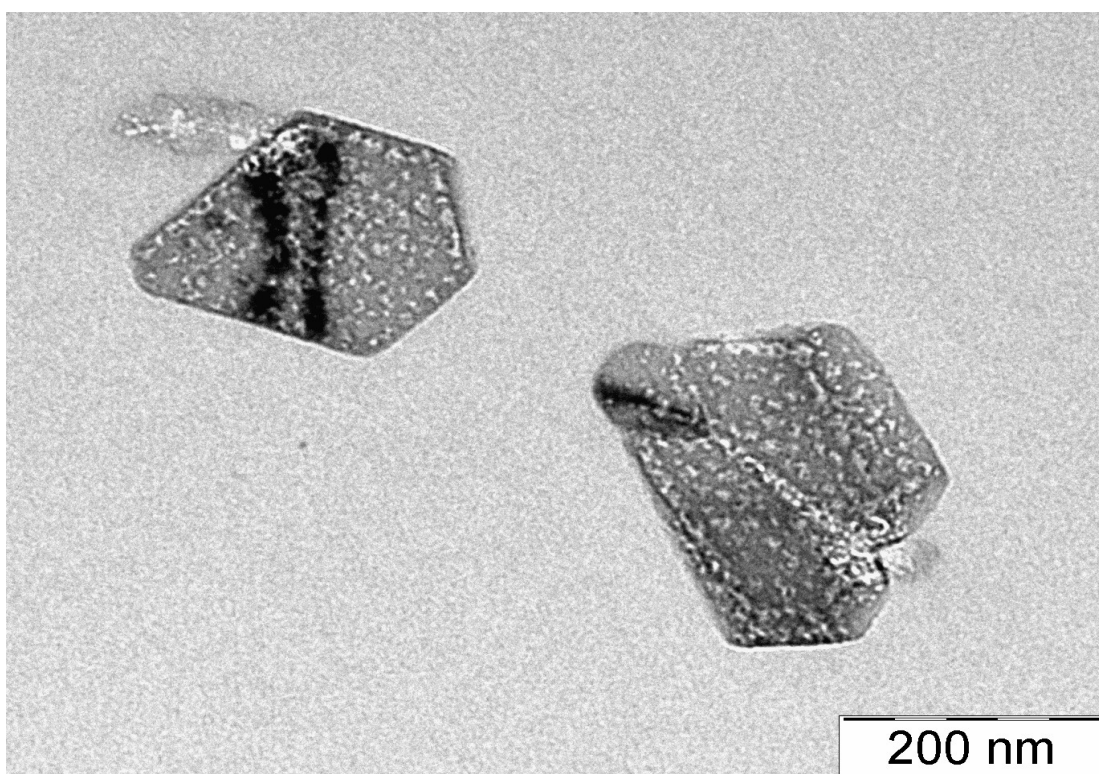


Obr. č. 4: Graf znázorňující absorpční spektra částic kovové mědi připravených redukcí částic hydroxidu měďnatého tetrahydridoboritanem sodným při různých koncentracích výchozích částic hydroxidu měďnatého.

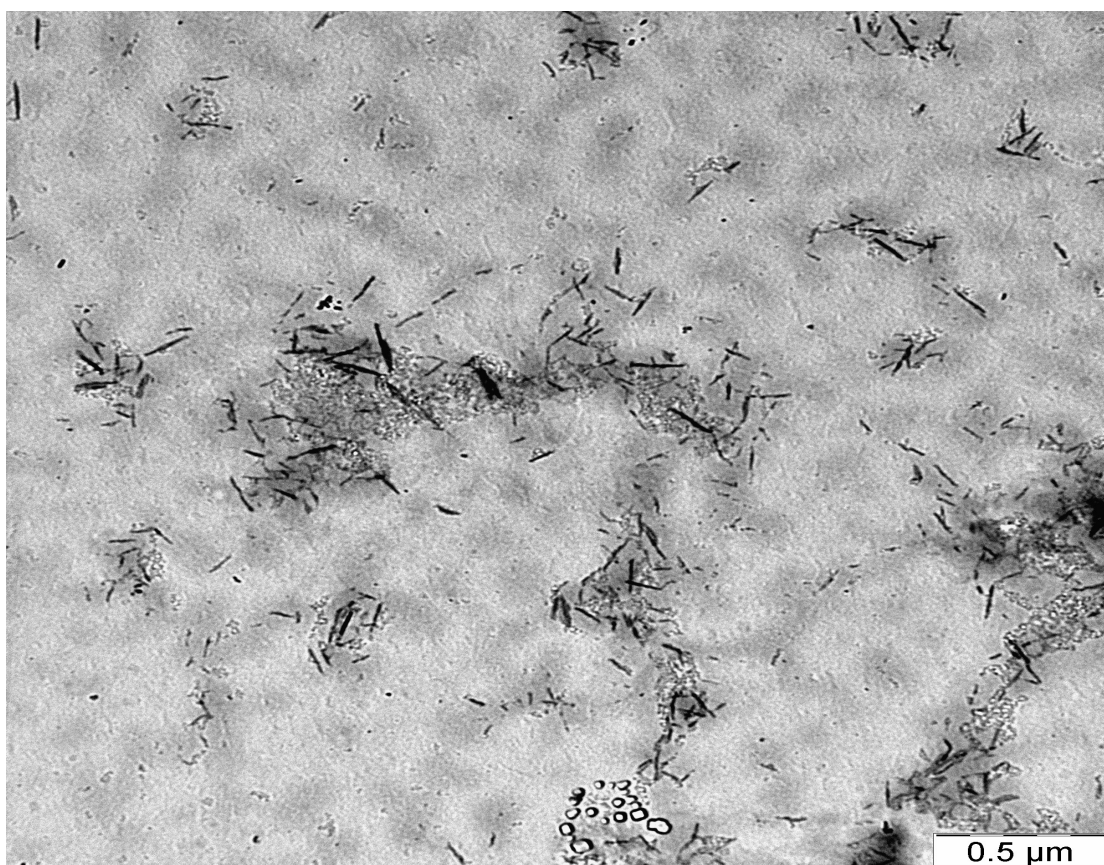
Pomocí spektrofotometru byla měřena absorbance jednotlivých vzorků. Z daných grafů lze usoudit, že absorpční spektra částic hydroxidu měďnatého připravených hydrolyzou měďnaté soli v přítomnosti želatiny při různých koncentracích měďnaté soli vykazují specifickou absorpci s maximem na vlnové délce 570 nm. Toto je i dáno barvou vzorků, které přecházely z modré tyrkysové barvy na barvu světle fialovou. Absorpční spektra částic mědi připravených redukcí částic hydroxidu měďnatého tetrahydridoboritanem sodným při různých koncentracích výchozích částic hydroxidu měďnatého vykazují specifickou absorpci s maximem u vlnové délky 600 nm pouze u koncentrace 0,02 mol.l⁻¹; 0,01 mol.l⁻¹. U koncentrací 0,005 mol.l⁻¹; 0,002 mol.l⁻¹ a 0,001 mol.l⁻¹ není zřetelné žádné maximum specifické absorpce. I tato absorpce je spojená se změnou barvy koloidu na čokoládově hnědou po světle hnědou.



Obr. č. 5: TEM snímek částic mědi stabilizovaných želatinou po redukci tetrahydridoboritanem sodným při koncentraci CuSO_4 $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$.



Obr. č. 6: TEM snímek částic mědi stabilizovaných želatinou po redukci tetrahydridoboritanem sodným při koncentraci CuSO_4 $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$.



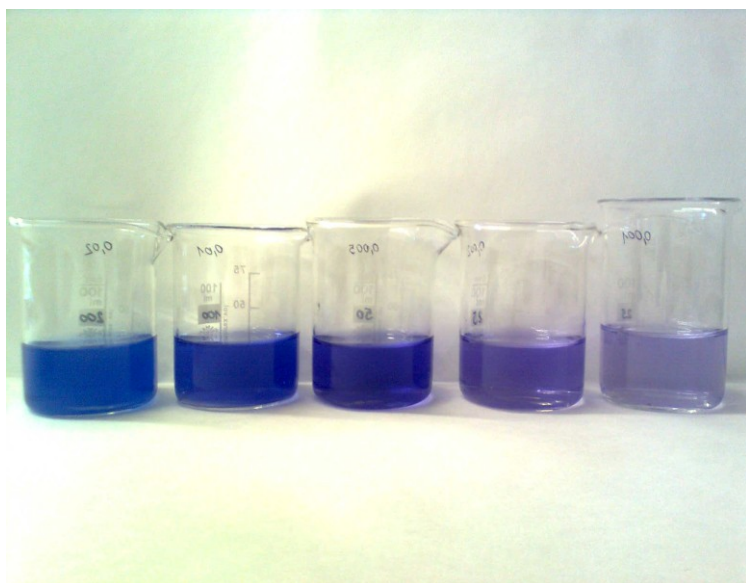
Obr. č. 7: TEM snímek částic mědi stabilizovaných želatinou po redukcii tetrahydridoboritanem sodným při koncentraci CuSO_4 $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$.



Obr. č. 8: TEM snímek částic mědi stabilizovaných želatinou po redukcii tetrahydridoboritanem sodným při koncentraci CuSO_4 $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$.

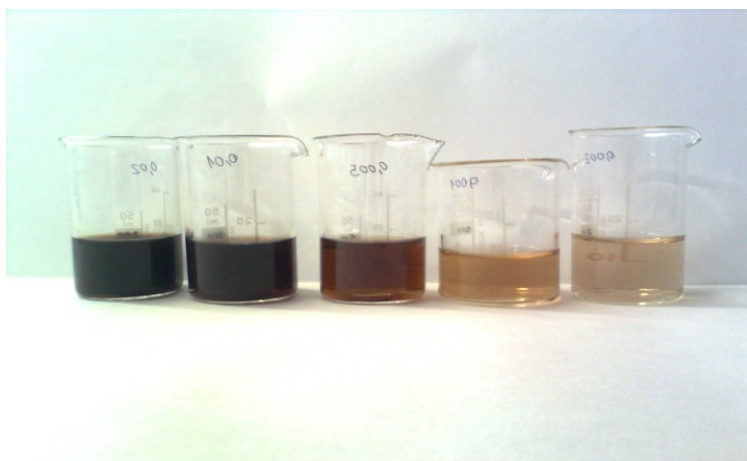
Na snímkách z TEM při koncentraci CuSO_4 $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ byly sice pozorovány částice s velikostí okolo 220,0 nm (obr. č. 6) a pomocí metody DLS byla stanovena průměrná velikost částic na 84,3 nm, elektronmikroskopické snímky ale jasně nezobrazují velmi malé částice mědi v pozadí (obr. č. 5), což je způsobeno přítomností želatiny ve studovaném vzorku. U koncentrace $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$, kdy byla pomocí metody DLS stanovena průměrná velikost částic na 87,1 nm je na TEM snímku patrná přítomnost částic s rozměry 14,3 nm (obr. č. 8), které mají nepravidelný tvar. Obecná zákonitost vyplývající z provedených měření říká, že s rostoucí koncentrací měďnaté soli v reakční směsi dochází ke zvětšování částic hydroxidu měďnatého i následně vyredukovaných částic kovové mědi.

Po vlití hydroxidu sodného do roztoku pentahydrátu měďnatého se želatinou vzniklo tyrkysové zbarvení roztoku a dalším zahřátím přešlo zbarvení na fialovo - modrou barvu koloidní disperze hydroxidu měďnatého. Čím koncentrace pentahydrátu sodného klesala (0,02 M; 0,01 M; 0,005 M; 0,002 M a 0,001 M), snižovalo se i zbarvení roztoků.



Obr. č. 9: Koloidní disperze hydroxidu měďnatého se želatinou se snižující koncentrací CuSO_4 zleva doprava v rozsahu od $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ do $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$.

Po přidání tetrahydridoboritanu sodného, již do vzniklé koloidní disperze hydroxidu měďnatého, se zbarvení všech roztoků změnilo na tmavší hnědo-zelenou barvu. Rovněž i tady podle koncentrace roztoků pentahydrátu síranu měďnatého se snižovala sytost zbarvení disperzí.



Obr. č. 10: Koloidní disperze kovové mědi stabilizované želatinou po redukcí částic hydroxidu měďnatého tetrahydridoboritanem sodným se snižující se koncentrací CuSO_4 zleva doprava v rozsahu od $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ do $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$.

Jestliže se želatina nepřidala do reakční směsi, vznikla tmavě hrubá disperze CuO , která se usadila na dno kádinky.

Oxid měďnatý je černá pevná látka tající nad teplotou $1\ 200^\circ\text{C}$, kdy dochází k rozkladu. CuO stejně jako Cu_2O vzniká zahříváním kovové mědi na vzduchu nebo v proudu kyslíku, ale za vyšších teplot než je tomu u Cu_2O . CuO se dá nejnadhěji získat tepelným rozkladem dusičnanu, hydroxidu nebo zásaditého uhličitanu měďnatého.²⁶



Obr. č. 11: Tmavě hnědá hrubá disperze hydroxidu měďnatého vzniklého hydrolyzou roztoku CuSO_4 bez přidání stabilizující želatinu.

Po 24 hodinách nedošlo k výrazné změně barev připravených disperzí jak hydroxidu měďnatého, tak i kovové mědi pouze u disperzí s nižší koncentrací mědi, ale u koncentrovanějších disperzí (0,02 M a 0,01 M CuSO₄) docházelo k agregaci částic a jejich sedimentaci a ty nebyly stabilní déle než 24 hod.

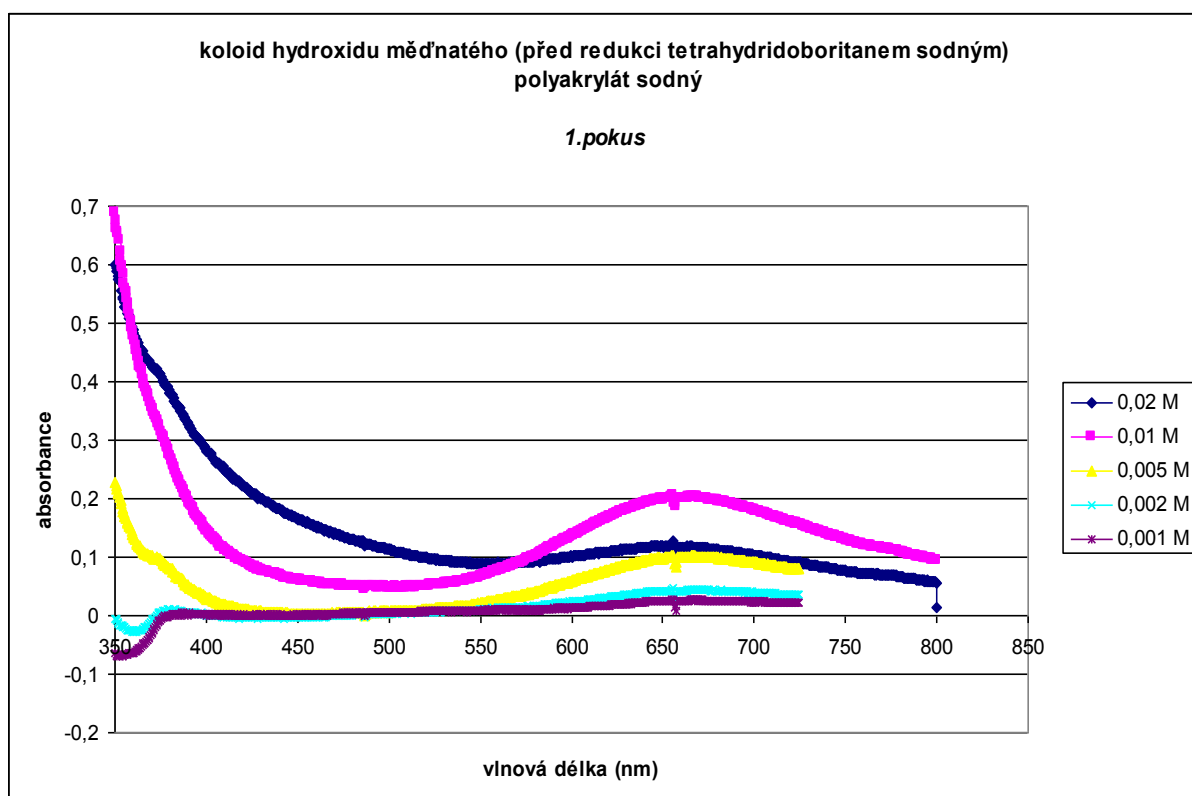
3.5.2 Příprava koloidu hydroxidu měďnatého s polyakrylátem sodným

Následující tabulka uvádí výsledky získané v rámci provedených experimentů přípravy koloidních částic hydroxidu měďnatého za stabilizace polymerními látkami. Následnou redukcí byly z těchto koloidů připraveny koloidy kovové mědi.

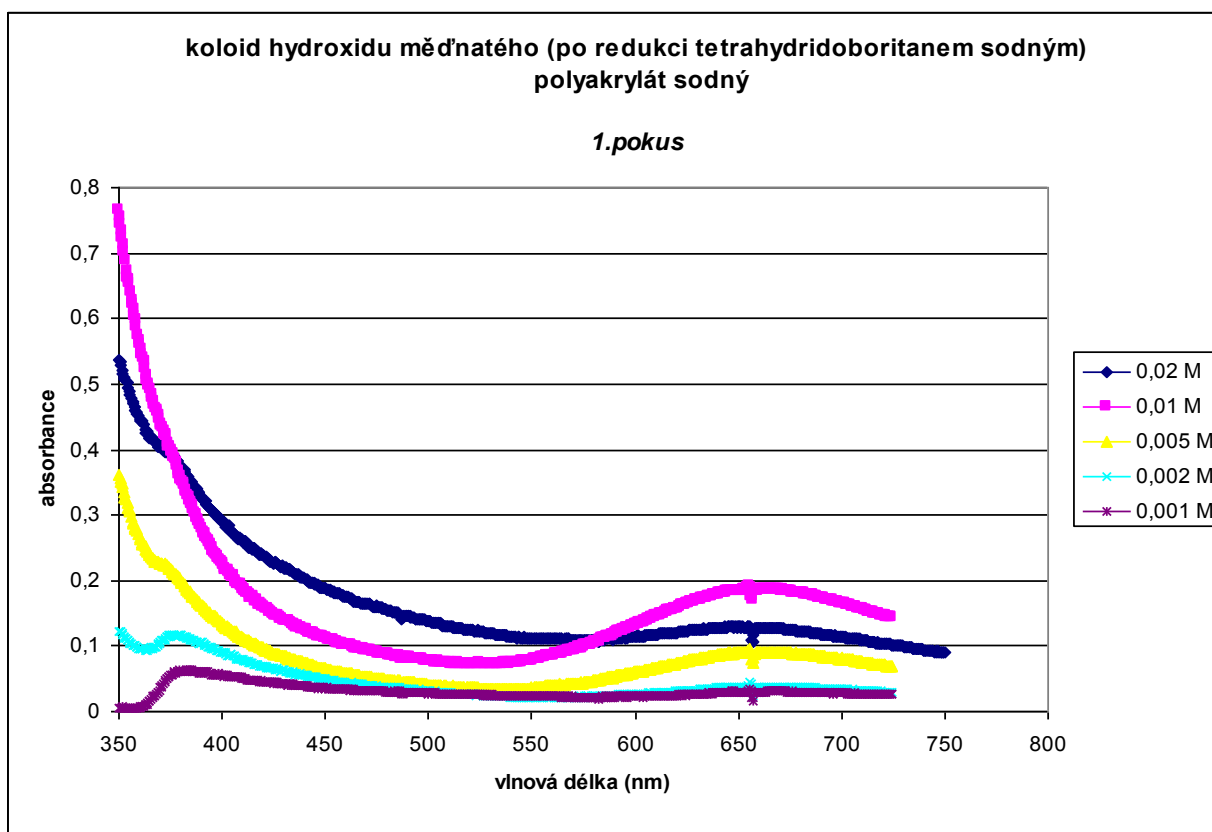
Tabulka č. 4: Shrnutí naměřených velikostí částic a polydisperzit při stejné hmotnosti polyakrylátu sodného a různých koncentrací roztoků.

	koncentrace	velikost částic (nm) / polydisperzita							
		1. pokus				2. pokus			
		Před redukcí	Po redukcí	Za 24 hod před redukcí	Za 24 hod po redukcí	Před redukcí	Po redukcí	Za 24 hod před redukcí	Za 24 hod po redukcí
50 mg polyakrylátu sodného (M _r 100 000)	0,02 M	312,4 / 0,374	303,4 / 0,347	330,0 / 0,250	239,5 / 0,369	396,1 / 0,507	283,5 / 0,358	499,8 / 0,546	373,3 / 0,640
	0,01 M	139,9 / 0,231	140,4 / 0,239	182,2 / 0,254	436,9 / 0,433	160,7 / 0,262	166,5 / 0,263	267,1 / 0,230	126,1 / 0,216
	0,005 M	89,0 / 0,282	111,2 / 0,368	127,2 / 0,244	225,5 / 0,592	323,7 / 0,379	118,1 / 0,185	118,1 / 0,262	388,4 / 0,371
	0,002 M	328,5 / 0,390	118,3 / 0,304	109,9 / 0,313	584,8 / 0,659	103,8 / 0,167	87,7 / 0,248	134,7 / 0,283	393,1 / 0,386
	0,001 M	181,0 / 0,350	129,5 / 0,250	167,3 / 0,249	99,9 / 0,392	84,3 / 0,359	94,51 / 0,376	153,4 / 0,362	656,7 / 0,597

Reakční systém se polyakrylátem sodným má tendenci s klesající koncentrací měďnaté soli snižovat velikost částic hydroxidu měďnatého, ale není to tak zřetelné jako u systémů stabilizovaných želatinou. V reakčním systému o koncentraci $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ se průměrná velikost částic pohybovala okolo $354,5 \text{ nm}$. Reakční systém s koncentrací $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ obsahoval částice s průměrnou velikostí $150,3 \text{ nm}$. V případě koncentrace reakčního systému $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ byly získány částice s průměrnou velikostí $206,4 \text{ nm}$. Reakční systém s koncentrací roztoku $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$ obsahoval částice s průměrnou velikostí $216,2 \text{ nm}$. V případě koncentrace reakčního systému $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$ byly získány částice s průměrnou velikostí $132,7 \text{ nm}$. Všechny uvedené hodnoty jsou průměry z naměřených hodnot z tabulky č. 4. V reakčních systémech po redukcí tetrahydridoboritanem sodným došlo ke snížení velikostí částic hydroxidu měďnatého u všech koncentrací. Ale za 24 hodin vykazují tyto vzorky po redukcí tetrahydridoboritanem sodným navýšení velikosti částic, což je způsobeno vysrážením mědi, která byla usazena na dně zkumavky.

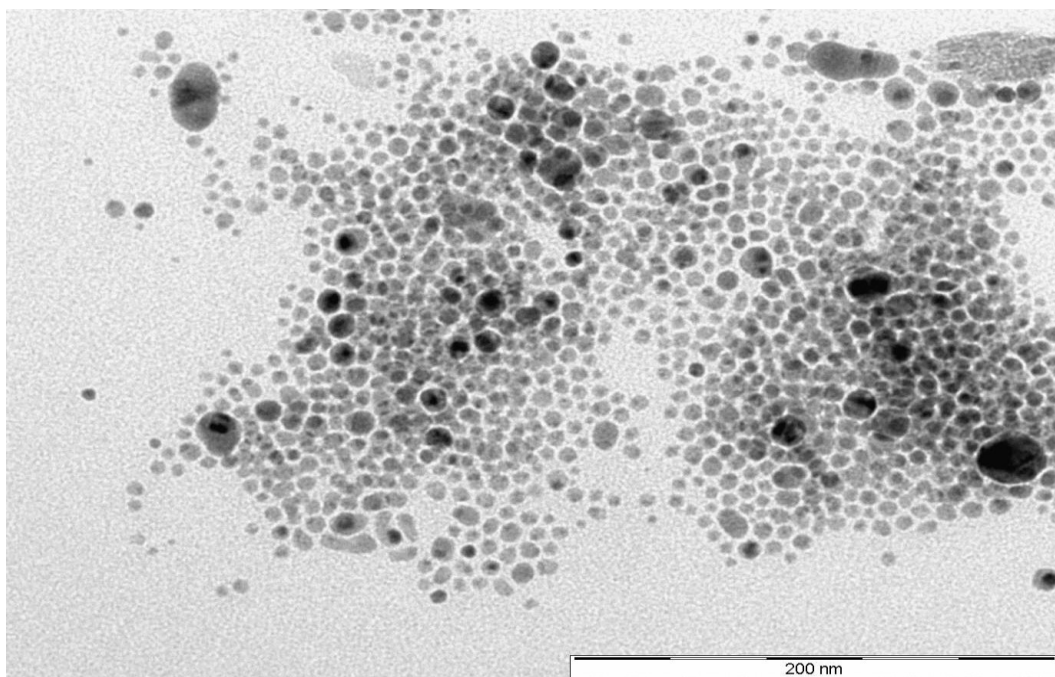


Obr. č. 12: Graf znázorňující absorpční spektra částic hydroxidu měďnatého připravených hydrolyzou měďnaté soli v přítomnosti polyakrylátu sodného při různých koncentracích měďnaté soli.

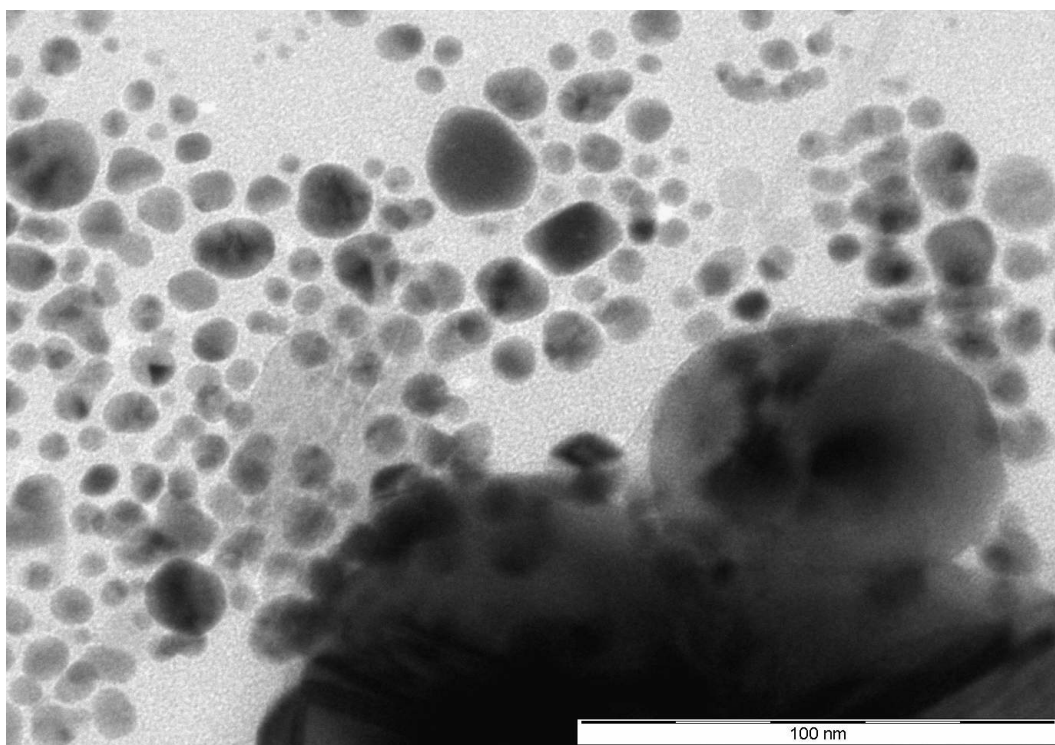


Obr. č. 13: Graf znázorňující absorpční spektra částic kovové mědi připravených redukcí částic hydroxidu měďnatého tetrahydridoboritanem sodným při různých koncentracích výchozích částic hydroxidu měďnatého.

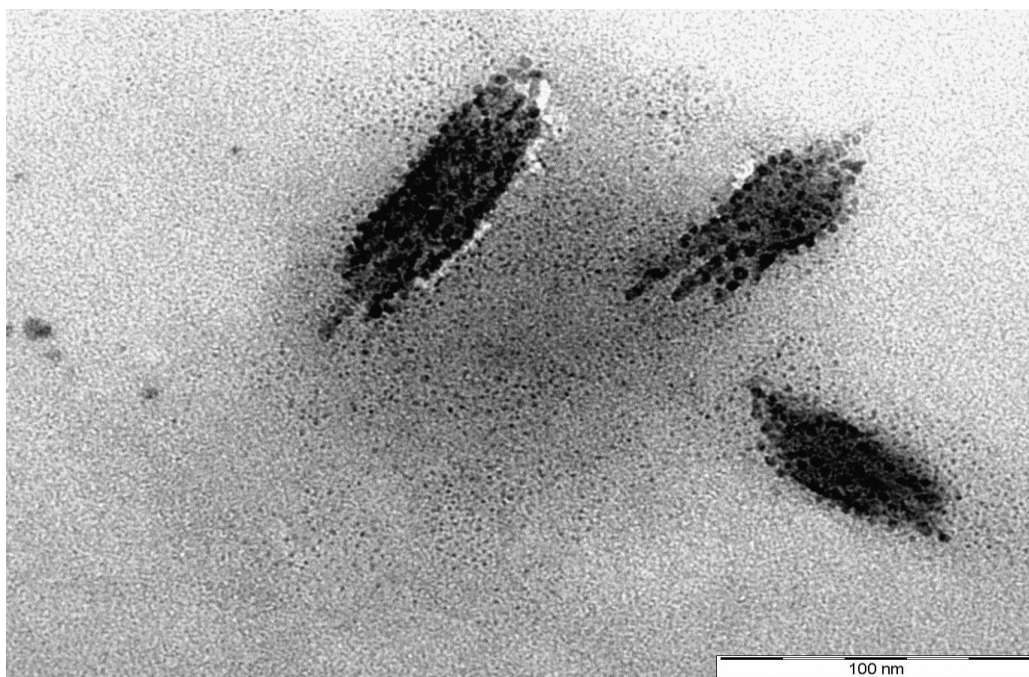
Z daných grafů lze usoudit, že absorpční spektra částic hydroxidu měďnatého připravených hydrolýzou měďnaté soli v přítomnosti polyakrylátu sodného při různých koncentracích měďnaté soli vykazují specifickou absorpci s maximem na vlnové délce 660 nm. Barvy vzorků přecházely z listově zelené barvy až na barvu světle modrou. Absorpční spektra částic mědi připravených redukcí částic hydroxidu měďnatého tetrahydridoboritanem sodným při různých koncentracích výchozích částic hydroxidu měďnatého vykazují specifickou absorpci s maximem u vlnové délky rovněž 660 nm, i přesto že došlo ke změně barvy koloidu na čokoládově hnědou po světle hnědou barvu.



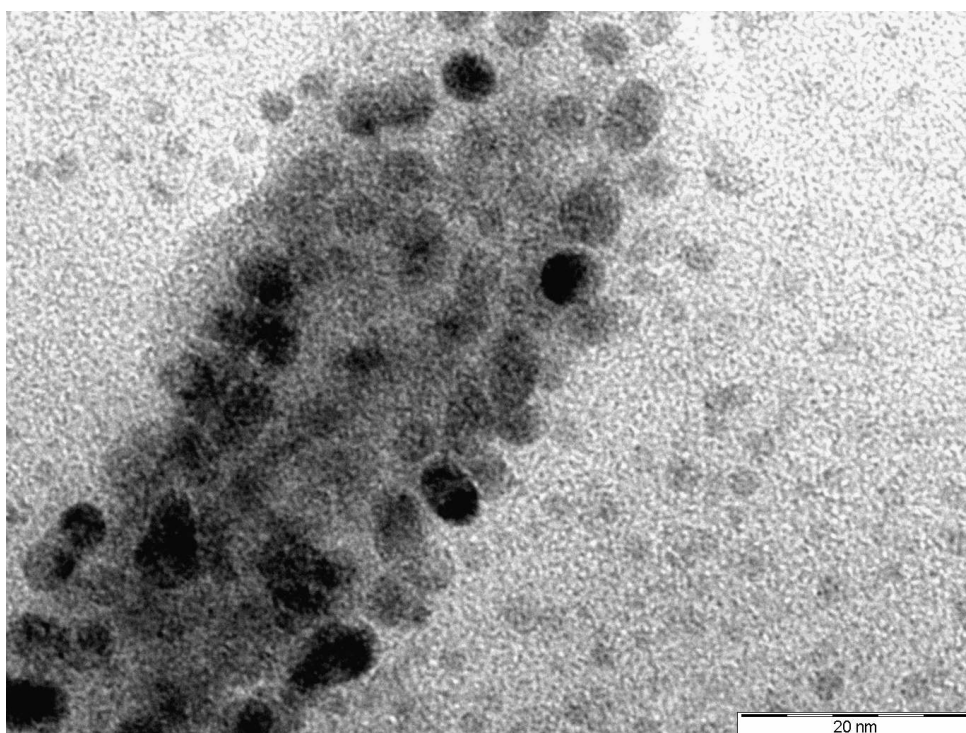
Obr. č. 14: TEM snímek částic mědi stabilizovaných polyakrylátem sodným po redukci tetrahydridoboritanem sodným při koncentraci CuSO_4 $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$.



Obr. č. 15: TEM snímek částic mědi stabilizovaných polyakrylátem sodným po redukci tetrahydridoboritanem sodným při koncentraci CuSO_4 $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$.



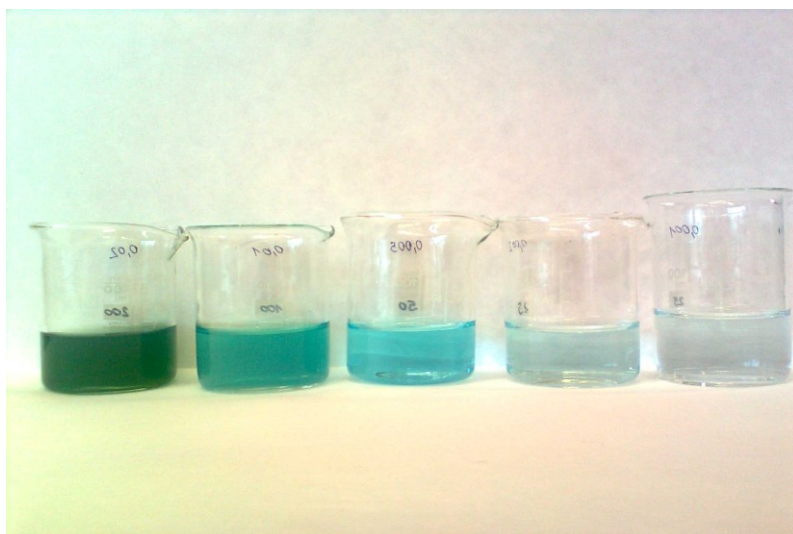
Obr. č. 16: TEM snímek částic mědi stabilizovaných polyakrylátem sodným po redukci tetrahydridoboritanem sodným při koncentraci CuSO_4 $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$.



Obr. č. 17: TEM snímek částic mědi stabilizovaných polyakrylátem sodným po redukci tetrahydridoboritanem sodným při koncentraci CuSO_4 $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$.

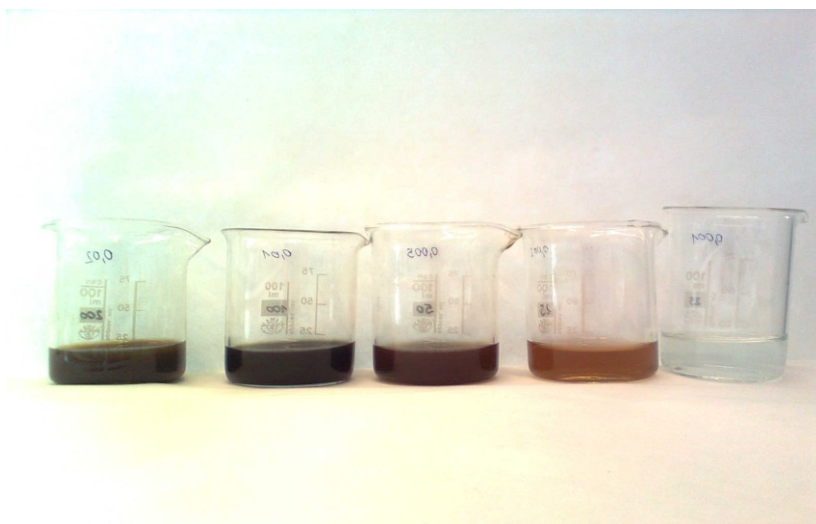
Na snímkách z TEM při koncentraci CuSO_4 $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ byly sice pozorovány částice s velikostí okolo 17,6 nm (obr. č. 15) a pomocí metody DLS byla stanovena průměrná velikost částic na 114,7 nm. Částice mají pravidelný kulatý tvar. U koncentrace $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$, kdy byla pomocí metody DLS stanovena průměrná velikost částic na 103,0 nm. Na TEM snímku je patrná přítomnost částic s rozměry 5 nm (obr. č. 17) s nepravidelnými tvary. Obecná zákonitost vyplývající provedených měření říká, že s rostoucí koncentrací měďnaté soli v reakční směsi dochází ke zvyšování částic hydroxidu měďnatého i následně vyredukovaných částic kovové mědi.

Po vlití hydroxidu sodného do roztoku pentahydrátu měďnatého s polyakrylátem sodným vzniklo zelenožluté zbarvení roztoku a dalším zahřátím přešlo zbarvení na listově zelené barvu koloidní disperze hydroxidu měďnatého. Čím koncentrace pentahydrátu sodného klesala (0,02 M; 0,01 M; 0,005 M; 0,002 M a 0,001 M), snižovalo se i zbarvení roztoků.



Obr. č. 18: Koloidní disperze hydroxidu měďnatého s polyakrylátem sodným se snižující koncentrací CuSO_4 zleva doprava v rozsahu od $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ do $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$.

Po přidání tetrahydridoboritanu sodného, již do vzniklé koloidní disperze hydroxidu měďnatého, se zbarvení všech roztoků změnilo na tmavší hnědou barvu. Rovněž i tady podle koncentrace roztoků pentahydrátu síranu měďnatého se snižovala sytost zbarvení roztoků od čokoládové hnědé až po světle hnědou a světle modrou.



Obr. č. 19: Koloidní disperze kovové mědi stabilizované polyakrylátem sodným po redukcí částic hydroxidu měďnatého tetrahydridoboritanem sodným se snižující se koncentrací zleva doprava v rozsahu od 0,02 mol.l⁻¹ do 0,001 mol.l⁻¹.

Po 24 hodinách nedošlo k výrazné změně barev připravených disperzí jak hydroxidu měďnatého, tak i kovové mědi pouze u disperzí s nižší koncentrací mědi, ale u koncentrovanějších disperzí (0,02 M a 0,01 M CuSO₄) docházelo k agregaci částic a jejich sedimentaci a ty nebyly stabilní déle než 24 hod.

3.5.3. Srovnání koloidu hydroxidu měďnatého stabilizovaného želatinou a polyakrylátem sodným

V reakčních systémech se želatinou, tak i s polyakrylátem sodným, klesala velikost částic od koncentrovanějšího systému k méně koncentrovanějšímu. Se vzrůstající koncentrací výchozího CuSO₄ roste pravidelnost tvarů částic, dochází tedy ke vzniku monodisperznějších systémů, ovšem větší částice jsou méně agregátně stabilní.

Barva jednotlivých koloidů hydroxidu měďnatého při stabilizaci želatinou přecházela z barvy tyrkysově modré na světle fialovou, což se i odráželo na spektru částic s maximem absorpce okolo 570 nm. U koloidů se stabilizátorem polyakrylátem sodným, se barva měnila z listově zelené na světle modrou, při níž byla pozorována absorpce s maximem okolo 660 nm.

Po redukci připravených částic hydroxidu měďnatého tetrahydridoboritanem sodným byly sice připravené disperze kovové mědi stabilní, ale následující den došlo u koncentrovanějších systémů k vysedimentování vlivem agregace velkých částic kovové mědi.

4. ZÁVĚR

Tématem této bakalářské práce bylo studium přípravy nanočástic oxidů a hydroxidů včetně kovové mědi. Připravena byla řada koloidních disperzí hydroxidu měďnatého a po následné redukci tetrahydridoboritanem sodným i kovové mědi. K ovlivnění velikosti připravených koloidních částic byla využita změna výchozí koncentrace roztoků pentahydrátu síranu měďnatého (0,02; 0,01; 0,005; 0,002; 0,001 mol.l⁻¹) a použití polymerních stabilizátorů (želatiny a polyakrylátu sodného). Experimenty byly dvakrát opakovány v průběhu několika měsíců a byla tak prokázána dobrá reprodukovatelnost přípravy částic mědi a jejich sloučenin studovaným postupem. Velikost částic byla měřena pomocí metody DLS. K ověření velikosti částic mědi a prozkoumání jejich morfologie byly zhotoveny TEM snímky. Připravené částice byly také charakterizovány pomocí UV/vis absorpční spektroskopie.

Experimenty prokázaly možnost ovlivnění velikosti částic mědi změnou koncentrace roztoků pentahydrátu síranu měďnatého a použitím polymerních stabilizátorů.

Se zvyšující se koncentrací výchozího roztoku síranu měďnatého se v experimentech se želatinou průměrná velikost částic zvyšovala od cca 47,8 do cca 244,5 nm pro koncentrace CuSO₄ od 0,001 mol.l⁻¹ do 0,02 mol.l⁻¹. Nejnižší dosahovaná průměrná velikost částic u želatiny byla u koncentrace 0,001 mol.l⁻¹, to platí před redukcí i po redukcí tetrahydridoboritanem sodným. U této koncentrace nedošlo ke vzniku sedimentu ani po 24 hod stání, čímž lze pokládat tento vzorek za dostatečně kineticky i agregátně stabilní.

Se zvyšující se koncentrací výchozího roztoku síranu měďnatého se v experimentech s polyakrylátem sodným průměrná velikost částic zvyšovala obdobně jako u želatiny. V rozmezí koncentrací CuSO₄ od 0,001 mol.l⁻¹ do 0,02 mol.l⁻¹ byly získány částice hydroxidu měďnatého o velikosti od 132,7 do 354,5 nm. Nejnižší dosahovaná průměrná velikost částic byla obdobně jako u želatiny získána u koncentrace 0,001 mol.l⁻¹, což platí před redukcí i po redukcí tetrahydridoboritanem sodným. U této koncentrace nedošlo k vzniku sedimentu, čímž lze pokládat tento vzorek za stabilní.

Dosažené výsledky experimentální práce ukazují, že stabilní nanočástice hydroxidu měďnatého lze snadno připravit hydrolyzou síranu měďnatého při stabilizaci jak želatinou tak polyakrylátem sodným pouze při vhodné koncentraci mědi, neoptimálnější hodnota odpovídá koncentraci 0,001 mol.l⁻¹, kdy velikost připravených nanočástic klesá pod 100 nm, u stabilizace polyakrylátem u želatiny dokonce až k 70 nm.

5. POUŽITÁ LITERATURA

1. Kubínek R.: Vzdělávání v nanotechnologiích, Univerzita Palackého, Olomouc 2011
2. Bartovská L., Šišková M.: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT, Praha 2005
3. Pucek R., Kiliánová M.: Cvičení ze základů nanomateriálové chemie, Univerzita Palackého, Olomouc 2012
2. Novák J. a kol.: Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz, VŠCHT, Praha 2011
3. Kvítek L., Panáček A.: Základy koloidní chemie, Univerzita Palackého, Olomouc 2007
4. Kalous V., Pavlíček Z.: Biofyzikální chemie, SNTL, Praha 1980
5. Fischer O. a kol.: Fyzikální chemie, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1983
6. Komers K.: Základy koloidní chemie, Univerzita Pardubice, Pardubice 1996
7. Pouchlý J., Vavruch I.: Fyzikální chemie koloidních soustav, SNTL, Praha 1960
8. Brdička R., Kalousek M., Schütz A.: Úvod do fyzikální chemie, SNTL, Praha 1963
9. Pouchlý J.: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, VŠCHT, Praha 2008
10. Keilová H. a kol.: Malá encyklopedie chemie, SNTL, Praha 1976
11. Pucek R., Kvítek L., Panáček A., Zbořil R.: Chemické listy 104, 585-592, 2010
12. Mináriková E., Pucek R.: Chemické listy 104, 593-602, 2010
13. Mollin J.: Fyzikální chemie II., Univerzita Palackého, Olomouc 1991
14. <http://www.odmaturuj.cz/chemie/dispersni-a-koloidni-systemy/> (staženo 25.3.2013)
17. Zajoncová L. a kol.: Vybrané kapitoly z chemie (nejen pro střední školy), Univerzita Palackého, Olomouc 2012
18. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle> (staženo 5.12. 2012)
19. <http://cs.wikipedia.org/wiki/Nanokrystal> (staženo 22.1. 2013)
20. Holubová R., Svobodová J., Kubínek R.: Vybrané kapitoly současné fyziky, Univerzita Palackého, Olomouc 2007
21. <http://nanotechnologie.vsb.cz> (staženo 16.2.2013)
22. http://www.nanotechnologie.cz/storage/nanotechnology_bat_cs.pdf (staženo 16.2.2013)
23. <http://www.nanotechnologie.cz/storage/nanotechnologie6.pdf> (staženo 16.2.2013)
24. <http://iopscience.iop.org/2043-6262/2/1/015009> (staženo 2.4.2013)

25. N. V. Suramwar, S. R. Thakare¹, N. T. Khaty: International Journal of Nano Dimension 3, 75-80, 2012
26. N.N.Greenwood, A.Earnshaw: Chemie prvků - svazek II., Informatorium, Praha 1993

6. SUMMARY

The topic of this bachelor thesis was to study the preparation of nanoparticles of oxides and hydroxides of copper. It was Prepared a number of colloidal dispersion of copper hydroxide and these dispersions were subsequently reduced with sodium borohydride to metal copper. To influence the size of the colloid particles prepared were used changing the initial concentration of the solutions of copper sulphate pentahydrate (0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001 mol.l⁻¹) and the use of polymeric stabilizers (gelatin and sodium polyacrylate). Experiments were repeated twice in the course of several months and this way it was thus demonstrated good reproducibility of preparation of particles of copper and their compounds studied procedure. Particle size was measured using DLS method. To check the size of the copper particles and examination of their morphology were made by TEM images. Prepared particles were also characterized by UV / VIS absorption spectroscopy.

Experiments have demonstrated the possibility of affecting the particle size by varying the concentration of copper in solutions of copper sulphate pentahydrate and using polymeric stabilizers.

With increasing concentrations of the starting solution of copper sulphate in the experiments with gelatin average particle size increased from about 47.8 to about 244.5 nm, the concentration of CuSO₄ from 0.001 mol.l⁻¹ and 0.02 mol.l⁻¹. Low achieved an average particle size was in a concentration of 0.001 mol.l⁻¹ of the gelatin, it applies before reduction and after reduction with sodium borohydride. At this concentration did not rise to the sediment after 24 hours standing, which can be considered the sample to be sufficiently kinetically and aggregate stable.

With increasing concentration of the starting solution of copper sulphate in the experiments with sodium polyacrylate average particle size increased as with gelatin. CuSO₄ concentration range from 0.001 mol.l⁻¹ and 0.02 mol.l⁻¹ drawn copper hydroxide particles ranging in size from 132.7 to 354.5 nm. Low achieved average particle size was the same as the gelatin at concentration of 0.001 mol.l⁻¹, which is charged before reduction and after reduction with sodium borohydride. At this concentration there was no formation of sediment, which climbs consider the sample to be stable.

Achieved results of experimental work has shown that stable nanoparticles of copper hydroxide can be easily prepared by hydrolysis of copper sulphate to stabilize both gelatin

and sodium polyacrylate at only suitable concentration of copper, the optimal value corresponding to a concentration of 0.001 mol.l^{-1} , where the size of the prepared nanoparticles is below 100 nm for polyacrylate and for gelatin even up to 70 nm.