

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



MODIFIKACE NANOČÁSTIC STRÍBRA
KATIONICKÝMI TENZIDY

autor
rok vypracování
místo vypracování

Jan Oliva
2013
Olomouc

Olomouc 2013

Prohlášení o samostatném vypracování

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval zcela sám. Veškerá použitá literatura je uvedena na konci v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne 6.5. 2013

Jan Oliva

Poděkování

Mé poděkování patří především panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi CSc. za jeho odborné vedení a trpělivost. Dále bych rád poděkoval za pořízení snímků z transmisního elektronového mikroskopu RNDr. A. Panáčkovi, Ph.D. a snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu Mgr. K. Šafářové, Ph.D. Také chci poděkovat těm členům katedry fyzikální chemie, kteří mi poskytli cenné rady, především v začátcích mé práce.

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora: Jan Oliva

Název práce: Modifikace nanočástic stříbra kationickými tenzidy

Typ práce: bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie

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

Rok obhajoby práce: 2013

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá studiem stabilizace nanočástic stříbra kationickým tenzidem cetyl trimethylammonium chloridem (CTAC). V rámci tohoto cíle byla připravena řada vodných disperzí nanočástic stříbra připravených modifikovanou Tollensovou metodou při různých koncentracích CTAC a s využitím dvou redukujících cukrů – glukózy a maltózy. Připravené nanočástice byly charakterizovány za využití dynamického rozptylu světla (velikost částic a zeta potenciál) a elektronové mikroskopie. Stabilita jejich vodných disperzí pak byla stanovena u vybraných systémů titrací roztokem polyakrylové kyseliny.

Klíčová slova: nanočástice, tenzid, CTAC, zeta-potenciál

Počet stran: 58

Počet příloh: 0

Jazyk: čeština

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname: Jan Oliva

Title: Modification of Silver Nanoparticles using Cationic tenzides

Department: Department of Physical chemistry

Type of thesis: bachelor

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2013

Abstract:

This bachelor thesis is interested in stabilization of silver nanoparticles by cationic tenzide cetyl trimethylammonium chloride (CTAC). Water disperses of silver nanoparticles were prepared by modified Tollens method, while concentration of CTAC was changing and two reduction sacharides were used. Prepared nanoparticles were characterized using dynamic light scattering (size of nanoparticles and their zeta-potential) and elektron microscopy. Their stability was determined by titration of chosen systems with solution of polyacrylic acid.

Keywords: nanoparticles, tenzide, CTAC zeta-potential

Number of pages: 58

Number of appendices: 0

Language: Czech

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Disperzní soustavy	9
2.1.1. Obecná charakteristika	9
2.1.2. Homogenní a heterogenní směsi	9
2.1.3. Klasifikace disperzních soustav a jejich další dělení	10
2.1.4. Koloidní soustavy	10
2.2. Molekulárně kinetické vlastnosti disperzních soustav	12
2.2.1. Brownův pohyb a jeho důsledky	12
2.2.2. Sedimentace	14
2.3. Optické vlastnosti disperzních soustav	16
2.3.1. Absorpce záření	16
2.3.2. Rozptyl záření	17
2.3.3. Nefelometrie a ultramikroskopie	18
2.4. Reologické vlastnosti disperzních soustav	20
2.4.1. Viskozita disperzních systémů s kapalným disperzním prostředím	21
2.5. Elektrické vlastnosti koloidních soustav	22
2.5.1. Elektrická dvojvrstva	23
2.5.2. Elektrokinetické jevy	24
2.5.3. Zeta-potenciál	27
2.6. Přehled měření velikosti částic	28
2.7. Povrchově aktivní látky	29
2.7.1. Dělení	29
2.7.2. Kationické tenzidy	30
2.8. Přípravy disperzí nanočástic stříbra	31
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
3.1. Chemikálie	32
3.2. Přístroje	32

3.2.1. Měření velikosti částic	32
3.2.2. Měření zeta-potenciálu	33
3.2.3. UV/VIS Spektroskopie	34
3.2.4. Elektronová mikroskopie nanočástic	34
3.3. Příprava disperzí nanočástic stříbra	35
3.3.1. Příprava nemodifikovaných disperzí nanočástic stříbra	35
3.3.2. Příprava disperzí nanočástic stříbra s CTAC	35
3.4. Titrace polyakrylovou kyselinou	36
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	37
4.1. Nemodifikovaná disperze nanočástic stříbra	37
4.2. Disperze nanočástic stříbra s CTAC	37
4.2.1. Spektra	44
4.2.2. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu	45
4.2.3. Snímky z transmisního elektronového mikroskopu	48
4.3. Stabilizace stanovená titrací polyakrylovou kyselinou	52
5. ZÁVĚR	55
6. SUMMARY	56
7. SEZNAM LITERATURY	57

1. ÚVOD

O nanomateriálové či koloidní chemii (v angličtině často nazývané také povrchová chemie, chemie povrchů) už dnes není asi možné prohlašovat, že je to obor nový. Určitě ale můžeme říct, že v současné době zažívá tato část fyzikální chemie významný rozvoj. Nachází uplatnění v nejrůznějších odvětvích lidské činnosti od lékařství přes chemii k potravinářství, zemědělství nebo třeba k textilnímu průmyslu. [1, 2]

Přítom použití koloidního stříbra i dalších koloidů je možné vystopovat i v dávných dějinách lidstva. Pevné disperze byly používány už k barvení pravěkými lidmi např. v jeskyni Altamira (jižní Francie). Egypťané používali stříbro pro jeho antibakteriální účinky, Cassiova violet byla zase vynalezena roku 1663 a stala se významným červeným pigmentem používaným ve sklářství a porcelánovém průmyslu. Dalším červeným koloidním systémem bylo tzv. pitné zlato, které se používalo pro medicínské účely. [1, 2]

Nejen člověk se však podílel na tvorbě disperzních soustav. Mnoho pevných disperzí vznikalo také přirozeně. Příkladem je voda v ledovcových řekách, různé druhy půd a zemin.

Přes všechny tyto příklady, kdy se člověk měl možnost setkat s koloidní chemií a blíže se jí věnovat a poznávat ji, systematictější výzkum koloidní chemie započal až v polovině 19. století, velký rozvoj pak přišel ve druhé polovině století dvacátého. [1, 2]

Tato bakalářská práce se tak zabývá nanočásticemi stříbra, resp. jejich koloidními disperzemi ve vodě s cílem přípravy stabilních disperzí s kladným povrchovým nábojem nanočástic způsobeným modifikací kationickým tenzidem CTAC.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Disperzní soustavy

2.1.1. Obecná charakteristika

Disperzní soustava je soustava, která je složená ze dvou základních částí – disperzní fáze a disperzního prostředí. Disperzní fáze je rozptýlena v disperzním prostředí. Pod pojmem fáze se rozumí určitá část objemu zkoumaného systému, kde jsou vlastnosti konstantní, nebo se spojitě mění v prostoru. Jednotlivé fáze jsou odděleny fázovým rozhraním. Fázová rozhraní lze chápat ze dvou hledisek. Z makroskopického hlediska je fázovým rozhraním oblast, kde se jedna či více vlastností systému mění skokem, náhle. Mikroskopické (molekulární) hledisko chápe fázová rozhraní tak, že mají určitou tloušťku – minimálně jeden, ale obvykle několik molekulárních průměrů – a tudíž i určitý objem. [3, 4]

Disperzní soustava může být i více než dvoufázová, alespoň jedna z fází ale musí být tvořena velice malými částicemi, jejichž rozměry ale převyšují rozměry molekulární. Takové částice jsou částicemi fázovými. Mají fyzikálně chemické a mechanické (reologické) charakteristiky, které jsou dané fází vlastní, a zcela zřetelné rozhraní vzhledem k prostředí, které tyto částice obklopuje. [5]

2.1.2. Homogenní a heterogenní směsi

Pro hlubší pochopení základních pojmů, jako je například koloid, roztok, disperze nebo i výše naznačené dělení disperzních soustav, je třeba podívat se na část obecné chemie, která se směsmi zabývá. Následující rozdělení je jedno z jednodušších, je ale hezky srozumitelné, proto je uvádím. Je také základním kamenem, kde jsou nejjednodušeji definovány koloidy.

Směsi jsou látky, které obsahují minimálně dvě složky. Tyto složky je možné od sebe oddělit fyzikálně chemickými metodami. Podle složení se rozlišují směsi homogenní a heterogenní. Homogenní směs má ve všech svých částech stejné vlastnosti. Za homogenní směsi jsou označovány i takové soustavy, jejichž složení se spojitě mění. Velikost částic

tvořících tyto směsi je menší než 10^{-9} m. Heterogenní směs se skládá ze dvou, případně i více homogenních oblastí. [6]

tabulka 1 : Základní rozdělení směsí [6]

homogenní směs		koloidy		heterogenní směs	
10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	m

2.1.3. Klasifikace disperzních soustav a jejich další dělení

Nejobecnější rozdělení disperzních soustav je na hrubě disperzní soustavy, které jsou charakteristické průměrem částic, rozptýlených v disperzním prostředí, s velikostí větší než $5 \cdot 10^{-7}$ m a na jemně disperzní soustavy ($10^{-9} - 5 \cdot 10^{-7}$ m). Jemně disperzní soustavy se také označují jako nepravé, neboli koloidní roztoky nebo přesněji disperze. Od hrubě disperzních soustav se kromě jiného odlišují především tím, že částice v koloidních roztocích se neusazují. [6]

S tříděním podle velikosti, což byl první příklad výše, souvisí i pojem stupeň disperzity. Vyjadřujeme jím velikost částic disperzní soustavy. Je to převrácená hodnota lineárního rozměru částice, jako je průměr, délka hrany atd. Vyšší stupeň disperzity tedy znamená, že disperzní fáze je rozptýlena jemněji. [3]

Mají-li všechny částice stejnou velikost, hovoříme o monodisperzních soustavách. Naopak, je-li distribuce velikosti částic různá, soustava je polydisperzní. Homodisperzní soustavy zase obsahují částice stejného tvaru, heterodisperzní soustavy mají částice tvarů nesterajných. [3]

2.1.4. Koloidní soustavy

Pojmy koloid, koloidní pocházejí z latiny. Název pro klíž – *kolla*, dal vzniknout ve 2. polovině 19. století pojmenování tohoto fenoménu. Koloidní systémy se skládají minimálně ze dvou fází, jejich chování a vlastnosti jsou největší měrou určovány silami, které působí na fázových rozhraních. Samotná koloidní chemie se zabývá studiem látek v koloidně-disperzním stavu. Je to část chemie, která se od ostatních chemických oborů liší vlastními základními myšlenkami, představami, předměty zkoumání a metodami i jiným. Typické, charakteristické a nejdůležitější však pro tento obor je, že se zabývá povrchovými jevy. Toto

jsem zmiňoval už v úvodu, viz anglický název chemie povrchů. Ostatní obory studují většinou objemové vlastnosti fází. Koloidně-disperzní soustavy a povrchové jevy jsou neoddělitelné a souvisí spolu. [5, 7]

Díky velké ploše fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím v porovnání s vlastním objemem rozptýlené disperzní fáze se koloidy vyznačují zvláštním chováním, které je pro ně charakteristické [3]

Koloidní soustavy jsou často děleny na lyofilní a lyofobní. Lyofobní (rozpuštědlo nesnášející) koloidy jsou ty, v nichž rozptýlené částice – disperzní fáze vytvářejí samostatnou fázi, která se liší od disperzního prostředí. Oproti tomu lyofilní (rozpuštědlo snášející) koloidy jsou mikroheterogenní roztoky makromolekul nebo polymerů. [8]

Další dělení vychází ze skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí. Toto rozdělení shrnuje tabulka 2 níže:

tabulka 2 : Klasifikace koloidních soustav dle fázového složení [2]

disperzní prostředí	disperzní fáze	označení koloidní disperze
plynné	Plynný	netvoří koloid
	Kapalný	aerosoly
	Pevný	aerosoly
kapalné	Plynný	pěny
	Kapalný	emulze
	Pevný	lyosoly
pevné	Plynný	tuhé pěny
	Pevný	tuhé emulze
	Pevný	tuhé soly

Mezi látky s koloidními aspekty patří mimo jiné agrochemikálie, barvy, látky, gumy léčiva nebo plasty. [9]

2.2. Molekulárně kinetické vlastnosti disperzních soustav

2.2.1. Brownův pohyb a jeho důsledky

Když Robert Brown v první polovině devatenáctého století pozoroval zrnka pylu ve vodě, zjistil, že se pohybují. Následně provedl pokusy s více různými částicemi, aby zjistil, že jsou-li dostatečně malé, pohybují se také. Tímto jevem se později také zabývali Einstein a Smoluchowski, název však zůstal po Brownovi. [3, 5]

Vlivem tepelného pohybu narážejí do koloidních částic molekuly disperzního prostředí. Částice se pak pohybují a to je onen Brownův pohyb. Čím jsou částice menší a čím je vyšší teplota, tím je tento pohyb intenzivnější. Velikost částic má ještě jeden důležitý vliv. Aby se totiž částice do tepelného pohybu mohly vůbec zapojit, musejí být dostatečně malé. To podmiňuje v koloidně disperzních soustavách jevy charakteristické pro molekulární roztoky, kterými jsou difúze a osmóza. Také stabilita koloidních soustav je Brownovým pohybem významně ovlivněna. [3, 5]

Základní hnací silou difúze, která je důsledkem Brownova pohybu, je rozdíl koncentrací. Částice mají tendenci pronikat z míst o vyšší koncentraci do míst s koncentrací nižší, aby došlo k vyrovnání. Koncentrační spád řídí rychlost difúze. Čím je tedy rozdíl koncentrací dispergovaného podílu v disperzním prostředí mezi dvěma místy větší, tím je větší rychlost difúze. Kromě vyrovnávání koncentrací koloidních disperzí se difúze projevuje také při vyrovnávání koncentrací disperzí analytických, není to tedy jev charakteristický jen pro koloidy. [10]

Základní zákon difúze je I. Fickův zákon difúze: [3]

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

V tomto vztahu S je plocha kolmá na směr difúze, D je difúzní koeficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], dn/dt je látkové množství difundující látky v čase a dc/dx je koncentrační gradient. Za rovnováhy se sedimentační tok rovná difúznímu toku. Z Fickova zákona lze odvodit vztah pro rychlost pohybující se částice, na kterou působí difúze. V tomto vztahu c je molární koncentrace disperzní fáze. [3]

$$v_{dif} = -\frac{D}{c} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.2)$$

Dalším důležitým vztahem pro difúzi je Einsteinova rovnice, popisující vztah mezi difúzním koeficientem, koeficientem tření a absolutní teplotou: [3]

$$D = \frac{kT}{B} \quad (2.3)$$

Zde k je Boltzmanova konstanta a T je termodynamická teplota. B je koeficient tření. Předpokládáme-li kulovitě symetrickou částici o poloměru r , pak pro koeficient tření B platí Stokesova rovnice: [3]

$$B = 6\pi\eta r \quad (2.4)$$

V tomto vztahu η představuje viskozitu prostředí. Ze Stokesovy rovnice vyplývá, že proti difúzně se pohybující částici působí odpor prostředí. Posledním vztahem souvisejícím s Brownovým pohybem je rovnice pro střední posuv částice, pojednávající o vzdálenosti, kterou urazí v určitém čase Δt částice, která koná Brownův pohyb (střední posuv je právě ta vzdálenost, L). Rovnici odvodili Einstein a Smoluchowski. [3]

$$L = \sqrt{\frac{kt\Delta t}{3\pi\eta r}} \quad (2.5)$$

K osmóze dochází při vyrovnávání různých koncentrací roztoků, které jsou odděleny polopropustnou (semipermeabilní) membránou. Tato membrána propouští pouze částice rozpouštědla, neboť částice rozpuštěné látky jsou moc velké na to, aby membránou prošly. Tendence vyrovnávat rozdílné chemické potenciály na obou stranách membrány vedou k průchodu částic rozpouštědla přes membránu. V nejjednodušším případě osmózy se vyrovnávají koncentrace mezi roztokem a čistým rozpouštědlem. Rozpouštědlo tak teče směrem do roztoku. Tím se osmóza liší od difúze. Osmotický tlak π je nejobecněji popsán tzv. virální rovnicí (van't Hoffovou). Ta ale neplatí pro koloidy, ale jen pro pravé roztoky. [3, 9]

$$\pi = cRT \quad (2.6)$$

V této rovnici c představuje molární koncentraci roztoku, R univerzální plynovou konstantu a T termodynamickou teplotu. [3, 9]

2.2.2. Sedimentace

Gravitační síla působí na disperzní podíl, aby se usazoval, tedy pohyboval se směrem dolů ke dnu nádoby. Tím ale vzniká koncentrační spád, protože se koncentrace disperzního podílu v nižších vrstvách roztoku zvyšuje. Proti sedimentaci tak působí difúze. Když v každém místě dojde k vyrovnání gravitačních a difúzních účinků, ustaví se po nějakém čase rovnováha. Částice sedimentují (klesají dolů), mají-li větší hustotu než disperzní prostředí. [10]

Jev sedimentace je důležitý v mnoha průmyslových odvětvích. Používá se mimo jiné v čištění odpadních vod, separaci částic na základě jejich velikosti nebo je to základ významných analytických technik pro určování velikosti částic a distribuce velikostí v koloidech. [8]

Částice v gravitačním poli se pohybují podle své hmotnosti, tvaru a hustotě. Vlastnosti prostředí, ve kterém se částice pohybují, jsou také důležité.

Kromě gravitační síly F_g na částici působí vztlková síla F_{vztl} a viskozní odpor F_{vis} . Vztlková síla a viskozní odpor působí proti gravitační síle a pojednává o tom Stokesův vztah: [3]

$$F_g = F_{vztl} + F_{vis} \quad (2.7)$$

Gravitační sílu lze vyjádřit následovně :

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad (2.8)$$

Pro určení hodnoty rovnovážné rychlosti v sedimentace částice pod vlivem gravitačního pole, kde ρ je hustota dispergovaných částic, ρ_0 je hustota disperzního prostředí a g je gravitační zrychlení se používá následující rovnice: [5]

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (2.9)$$

Sedimentace částic disperzní fáze za působení gravitace vede ke koncentrování částic ve spodní části nádoby (v horní, pokud mají částice nižší hustotu než je hustota disperzního prostředí). U částic, které jsou dostatečně malé, u nichž je sklon k sedimentaci slabší a difúzní koeficient vyšší, působí proti sedimentaci snaha o dosažení rovnoměrného rozdělení částic v rozsahu celé výšky nádoby, která už byla diskutována u difúze. tato snaha o vyrovnání je ale důsledek Brownova pohybu. V takových případech se mezi procesy sedimentace a difúze ustanovuje rovnováha sedimentačně - difúzní. Poté se tak ustaluje i určité rovnovážné rozdělení částic podle výšky popsané hypsometrickým zákonem. [5]

$$F_{odstř} = m\omega x \quad (2.10)$$

U velmi malých částic lze posílit rychlost sedimentace zvýšením působící síly – umístěním koloidní disperse do rotoru odstředivky. Vztah 2.12 popisuje, jak v centrifuze je gravitační síla nahrazena silou odstředivou. Zde ω je úhlová rychlost a x je vzdálenost od osy otáčení. [3]

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{v_i g}{kT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_1 - h_2) \quad (2.11)$$

Vztah (2.14) popisuje sedimentační rovnováhu v gravitačním poli. V tomto vztahu $v_i = 4/3\pi r^3$ je objem sedimentující částice a c_1 a c_2 jsou koncentrace částic ve výškách h_1 a h_2 . Vlivem sedimentační rovnováhy tak dochází k rozdělení sedimentujících částic v různých výškách podle své velikosti. [3]

Je známo, že síly v centrifugách jsou větší než gravitační síla. Díky tomu se rovnováha ustavuje velmi rychle. Rozdělení částic je přitom závislé na druhé mocnině úhlové rychlosti: [3]

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{v_i \omega^2}{2kT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (x_2^2 - x_1^2) \quad (2.12)$$

2.3. Optické vlastnosti disperzních soustav

K významným vlastnostem disperzních soustav, ve kterých je rozměr částic disperzní fáze značně menší než vlnová délka viditelného světla nebo je co do velikosti s ní srovnatelný, patří jejich charakteristické optické vlastnosti. Studium průchodu světla disperzními soustavami můžeme určovat přítomnost a koncentraci částic v roztoku a analyzovat jejich velikost a tvar. [5]

Popis optických vlastností koloidních soustav je však poměrně složitý. Popsat optické vlastnosti hrubě disperzních soustav a soustav s vysokou koncentrací je obzvláště problematické. Kvůli těmto složitostem se budu v této práci zabývat jen absorpcí a rozptylem záření ve zředěných koloidních disperzích. [5]

Interakce světla s koloidními soustavami je jednou ze základních kapitol koloidní chemie a je pro koloidní soustavy typická a charakteristická. Nejvíce charakteristickým je rozptyl, který poprvé pozoroval Tyndall. [3]

2.3.1. Absorpce záření

Při absorpci záření hmotou dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření. Mění se tak energetické stavy elektronů. Při absorpci záření tedy dochází ke zvýšení vnitřní energie molekul systému, která se přemění v energii tepelnou. Absorpci světla látkou popisuje notoricky známý Lambert-Beerův zákon: [3]

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (2.13)$$

I je intenzita prošlého záření látkou, I_0 představuje intenzitu dopadajícího světla na látku, které ještě nezačalo látkou procházet, ε je absorpční koeficient, c koncentrace látky a d symbolizuje tloušťku vrstvy, kterou paprsek prochází. Protože absorpce záření závisí nelineárně na velikosti přítomných částic v disperzní soustavě, je Lambert-Beerův zákon u všech koloidů tímto komplikován. Tento problém se projevuje obzvláště u elektricky vodivých koloidních částic (částice kovů). [3]

2.3.2. Rozptyl záření

Od absorpce se rozptyl liší tím, že při pohlcení kvanta světelné energie nedochází ke změně energetických stavů elektronů, ale kvantum přijaté energie je následně vyzářeno náhodně všemi směry beze změny vlnové délky. Je to vlastně elastický odraz fotonu od částice. Rozptyl záření zahrnuje podle okolností všechny čtyři vlnové vlastnosti světla, tedy odraz, lom, ohyb i interferenci. [3]

Šíří-li se světlo v jakémkoliv prostředí (ne jen koloidním), dochází k polarizaci prostředí působením vektoru intenzity elektrického pole světelné vlny. Molekuly prostředí tak získají proměnný dipólový moment, který osciluje s frekvencí světelné vlny. [5]

$$v = \frac{\omega}{2\pi} = c/\lambda \quad (2.14)$$

V tomto vztahu ω je kruhová frekvence, λ je vlnová délka a c rychlost světla v daném prostředí. [5]

Oscilující molekulární dipóly jsou zdrojem sekundárních vln se stejnou frekvencí. Ve stejnorodém prostředí se účinkem interference sekundárních vln šíří světlo jen ve směru primárním, tedy dopadající světelné vlny (Huygensův a Fresnelův princip). V nestejnorodém prostředí, které obsahuje částice nebo jiné nehomogenní složky, nedochází k úplnému zhášení světelných vln, které se šíří ve směrech odchýlných od primární vlny. Projevuje se tedy difrakce na nehomogenních složkách prostředí. V tom spočívá existence rozptylu světla malými částicemi, která vede v podstatě ke vzniku Tyndallova jevu. Světelný paprsek se stává v disperzním prostředí viditelný. [5]

tabulka 3 : Podmínky rozptylu světla [5]

částice malé, téměř izometrické, největší rozměry menší než λ dopadajícího světla
částice neabsorbují světlo (nejsou barevné)
částice jsou opticky izotropní
objem disperzní soustavy malý, sekundární rozptyl zanedbatelný
koncentrace částic je nízká, vzdálenosti mezi nimi velké ve srovnání s λ dopadajícího světla

Samotný mechanismus rozptylu záření tedy spočívá v indukci elektrického dipólu v částici vlivem elektromagnetického pole dopadajícího záření, přičemž tento indukovaný dipól emituje záření o stejné vlnové délce jako mělo záření dopadající. Odražený paprsek se také částečně polarizuje. Podíl rozptylu světla na zeslabení intenzity dopadajícího záření ve směru pozorování popisuje důležitý vztah, který zavádí veličinu turbiditu. [3]

$$-\log \frac{I}{I_0} = \tau d \quad (2.15)$$

Turbiditu představuje τ . Je to míra úhrnné energie, která se při průchodu světelného paprsku vrstvou suspenze o jednotkové tloušťce rozptýlí na všechny strany od tohoto paprsku. Je značně závislá na stupni disperzity, na vlnové délce dopadajícího záření a na optických vlastnostech koloidní soustavy. [3]

Jednou z metod studia disperzních soustav, kde se užívá rozptyl světla, je turbidimetrie. Jde o metodu, která sleduje světlo nerozptýlené a vychází z toho, že světla projde tím víc, čím je koncentrace disperze menší. [10]

2.3.3. Nefelometrie a ultramikroskopie

Rozptyl světla nalézá využití v měření různých vlastností disperzních soustav, dokonce je jedním z nejefektivnějších, nejvyužívanějších a nejuniverzálnějších způsobů vůbec. Kromě již zmíněné turbidimetrie existuje fotometrie (měření turbidity pomocí snížení intenzity prošlého světla), která je však s turbidimetrií prakticky totožná. Měříme-li však intenzitu světla, které se rozptyluje pod určitým úhlem, jedná se o nefelometrii. [5]

Nefelometrické metody jsou velmi citlivé. Jsou tedy vhodné pro použití v roztocích s extrémně nízkými koncentracemi disperzní fáze, zatímco fotometrické a turbidimetrické metody se používají spíše pro koncentrace vyšší. Pro dosažení potřebné přesnosti měření nefelometrickou metodou je však třeba používat dostatečně zředěné soustavy, kde je v důsledku velkého zředění možné zanedbat sekundární rozptyl světla. Také je nutné důkladné odstranění prachu z disperzní soustavy a je třeba vzít do úvahy rozptyl světla na fluktuacích hustoty a koncentrace. [5]

Samotná definice nefelometrie tedy zní: Nefelometrie je metoda, kdy se měří množství rozptýleného záření v určitém úhlu (např. 45°) vůči paprsku vstupujícímu do disperze. Lze tak stanovit koncentraci disperze. [10]

Současně se studiem rozptylu světla disperzní soustavou jako celkem se používají metody založené na registraci rozptylu (difrakci) na jednotlivých částicích. Takovou metodou je ultramikroskopie. Ta měla veliký význam při rozvoji koloidní chemie. Sledujeme v ní částice disperzního podílu osvětlené z boku a využíváme Tyndallova jevu, v jehož důsledku jsou tyto osvětlené částice pozorovatelné na černém pozadí. [5, 10]

Ke sledování rozptylu světla jednotlivými částicemi se tudíž používají optické soustavy s tmavým polem. Takovým přístrojem je ultramikroskop, ve kterém intenzivní fokusovaný světelný tok směřuje ze strany na sledovanou soustavu, ale také kondenzory pro temná pole, které se používají i v běžných mikroskopech k zavedení bočního osvětlení. Registrace zářících bodů, které jsou dobře viditelné na tmavém pozadí a představují světlo difraktované jednotlivými částicemi, umožňují určit koncentraci částic disperzní fáze, sledovat fluktuace jejich koncentrace a Brownův pohyb. [5]

Vhodným způsobem pro určení koncentrace částic disperzní fáze, na kterém lze demonstrovat princip měření ultramikroskopicky, je použití průtočného ultramikroskopu namísto mikroskopu obyčejného. V průtočném ultramikroskopu se zachycuje počet částic, procházejících za jednotku času v zorném poli mikroskopu při průtoku disperzní soustavy, což umožňuje rychle určit střední koncentraci částic. Použití opticko-elektronických soustav pro registraci intenzit světelných toků, pocházejících od jednotlivých částic, umožňuje získat také křivky distribuce částic podle rozměrů. [5]

Kromě optických metod je pro sledování disperzních soustav možné použít i jiné metody. Příkladem jsou rentgenové. Tyto metody se od těch optických odlišují malou vlnovou délkou rentgenového záření ve srovnání s rozměrem částic disperzní fáze. Nalézají využití hlavně při studiu vnitřní struktury částic disperzní fáze. [5]

Při této práci bylo využíváno dynamického rozptylu světla. Jde o zesílení intenzity rozptýleného záření způsobeného interferencí rozptýleného záření. K této interferenci dochází, je-li klasický zdroj světla (výbojka), díky němuž měříme požadovanou charakteristiku, nahrazen laserem jako zdrojem koherentního záření. Toto je významně ovlivňováno difúzním pohybem částice. Ten způsobuje kolísání intenzity rozptýleného záření v čase okolo průměrné hodnoty. Pomocí dynamického rozptylu světla lze měřit velikostní distribuci koloidních částic. [3]

2.4. Reologické vlastnosti disperzních soustav

Reologie se zabývá tím, jak může hmota téct nebo se deformovat účinkem vnějších mechanických sil. Jsou možné dva nebo tři typy chování: [3, 4]

tabulka 4 : Reologické typy chování hmoty [3]

elastické chování
viskózní chování
viskoelastické chování

Elastické chování se vyznačuje tím, že jestliže účinkem vnější síly nastane deformace, po vymizení síly deformace vymizí také. Toto chování vykazují tuhé látky. Energie vynaložená na deformaci se uloží a následně po relaxaci tuhé látky se uvolní. [4]

O viskózním chování mluvíme, jestliže působením síly hmota teče a tok se zastaví, ale neobráť, je-li síla odstraněna. Tímto chováním se vyznačují tekutiny. Vynaložené energie je disponována jako teplo. [4]

Mezi těmito systémy (v tabulce ale poslední) je viskoelastické chování, u nějž odezva hmoty na působení síly závisí na době působení. K těmto systémům patří řada koloidně disperzních soustav. Zajímavým příkladem takového systému je asfalt. Byť na dotek působí jako elastická tuhá látka, zůstane-li dlouho ponechán na nakloněné rovině, bude téct. [3, 4]

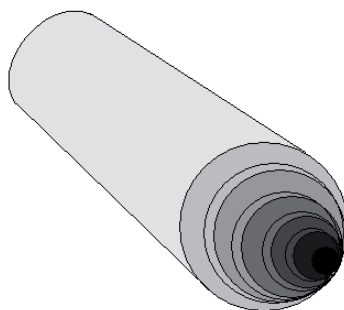
Základním zákonem pro popis viskózního chování kapalin je Newtonův zákon viskózního toku: [3]

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad (2.16)$$

V této rovnici dv/dx značí gradient rychlosti, η je dynamický viskozitní koeficient, také nazývaný dynamická viskozita, která je mírou vnitřního odporu, kladeného relativnímu pohybu vnitřních částí tekutiny, který vzniká jako důsledek chaotického tepelného pohybu a mezimolekulárních přitažlivých sil. S je pak plocha vrstvy, na kterou působí síla F . Podobnou, o něco složitější, ale exaktnější interpretací Newtonova zákona viskózního toku je, že tečné napětí mezi dvěma paralelními rovinami tekutiny v relativním pohybu je přímo úměrné gradientu rychlosti mezi vrstvami tekutiny. [3, 4]

Podělíme-li dynamickou viskozitu hustotou kapaliny, získáme kinematickou viskozitu, která se značí η_{kin} . Převrácená hodnota dynamické viskozity je fluidita. Je to tedy reciproká dynamická viskozita. [3, 4]

Pro všechny plyny, většinu čistých kapalin a mnoho roztoků a disperzí je pro danou teplotu a tlak viskozita dobře definovanou veličinou, která není za předpokladu laminárního toku závislá na velikosti tečného napětí nebo na rychlostním gradientu. Je pro danou tekutinu charakteristickou vlastností. Taková tekutina je označována jako newtonská. Newtonovým zákonem se tedy řídí spíše čisté kapaliny. Přítomnost disperzní fáze v koloidech způsobuje, že se chovají nenewtonovsky. [3, 4]



obrázek 1 : Tok kapaliny trubici ve vrstvách [10]

Na obrázku 1 je znázorněna kapalina, která protéká kulatou trubicí. Uprostřed, kde je barva nejtmavší, je rychlost kapaliny nejvyšší. Je to dáno tím, že pomalejší vrstvička bližší okraji (stěně trubice) brzdí v důsledku smykového tření vrstvičku bližší středu. Obalová křivka vektorů rychlosti je parabola. [10]

2.4.1. Viskozita disperzních systémů s kapalným disperzním prostředím

Reologické chování koloidních roztoků závisí na viskozitě disperzního prostředí, koncentraci, velikosti a tvaru částic a interakcích mezi částicemi navzájem a mezi částicemi a disperzním prostředím. Disperzní částice zmenšují prostor, který zaujímá proudící disperzní prostředí, a tím zvětšují průměrný gradient rychlosti ve směru kolmém na směr proudu. Viskozita disperzního systému je vždy větší než viskozita disperzního prostředí. [4]

K měření viskozity se používají viskozimetry. Dva nejvýznamnější a pravděpodobně i nejčastěji používanější jsou kapilární a rotační. Kapilární viskozimetr funguje na principu měření času, za který proteče určitý objem kapaliny kapilárou. Princip rotačního viskozimetru

je složitější. Jde o ze dvou válců se skládající přístroj, mezi jehož válci je mezera s měřenou kapalinou. Vnější válec je poháněn a otáčí se. Jeho pohyb je přenášen také na druhý válec pomocí vnitřního tření kapaliny. Vnitřní válec visí na vlákně, které klade odporoučení. Ustavuje se tak rovnováha, kdy je vnitřní válec v poloze dané pootočením o úhel α . Na vlákně je připevněno zrcátko, které odráží paprsek světla na stupnici, kde se úhel α odečítá. Čím větší úhel, tím silnější otáčivý moment přenesený kapalinou, který je viskozitě kapaliny úměrný. [11]

tabulka 5 : Vyjádření viskozity disperzních systémů [7]

název	definiční vztah
viskozita	$\eta = \frac{\tau_{xy}}{-(du_x/dy)}$
relativní viskozita	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$
inkrement relativní viskozity (specifická viskozita)	$\eta_i = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$
redukováná viskozita (viskozitní číslo)	$\eta_{red} = \frac{\eta_i}{w_2}$
inherentní viskozita	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{w_2}$
limitní viskozitní číslo (vnitřní viskozita)	$[\eta] = \lim_{w_2 \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{w_2 \rightarrow 0} \eta_{inh}$

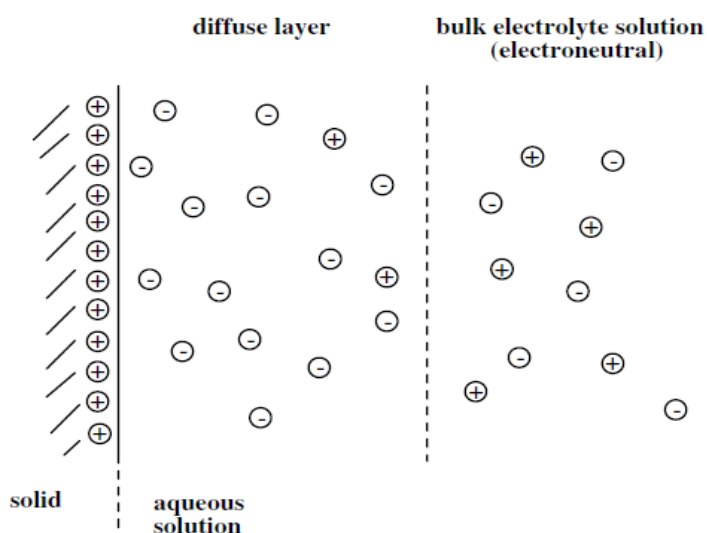
2.5. Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Náboj na povrchu koloidních částic je velmi důležitý. Má vliv jak na stabilitu koloidů, tak na chování částic v elektrickém poli. Přídavkem různých látek lze náboj měnit. Pro kontrolu stability koloidů je tedy klíčové pochopit elektrické vlastnosti povrchů. [2, 3, 12]

Elektrické vlastnosti koloidů jsou pravděpodobně nejrozsáhlejší kapitolou z vlastností koloidních soustav. S elektrickými vlastnostmi souvisí také problematika ξ -potenciálu (zeta), která je pro mou práci důležitá.

2.5.1. Elektrická dvojvrstva

Na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím je elektrický náboj. Ten způsobuje takové jevy, jako je elektroosmóza, sedimentační potenciál nebo elektroforéza. Částice může být tedy nabitá kladně a prostředí záporně. V důsledku toho dochází k seskupení nábojů na rozhraní, kdy na jedné straně se budou kumulovat kladné náboje a na druhé straně záporné. Tak vzniká elektrická dvojvrstva. Sofistikovaněji řečeno, pokud je kladně nabitá částice vložena do prostředí obsahujícího inertní ionty, kladně nabitě ionty budou od rozhraní odpuzovány, zatímco záporně nabitě ionty budou přitahovány. Elektroneutralita bude dosaženo, když anionty na povrchu se vyrovnají kladnému náboji částice. [3, 12]



obrázek 2 : Elektrická dvojvrstva ve vodném prostředí vedle pevného povrchu [12]

Elektrická dvojvrstva nevzniká jen tak. Mezi příčiny jejího vzniku se řadí mimo jiné přechod nějakého iontu z jedné fáze do druhé, když se ustavuje rovnováha. Další příčinou může být ionizace molekul pevné fáze, dostavba pevné fáze (povrchu fáze) ionty z disperzního prostředí nebo polarizace povrchu pomocí vnějšího zdroje proudu. Existují také různé modely dvojvrstev. Zmiňme Helmholtzův, Gouyho-Chapmanův a Sternův. Tyto modely jsou řazeny od nejstaršího a každý další model je prakticky vylepšením předcházejícího modelu.[3, 5].

Sternův model je nejdokonalejší, proto zmiňme právě ten. Sternův model zahrnuje konečné rozměry iontů a jejich specifické neelektrické interakce. Vrstva se dělí na vnitřní a difúzní. K pevnému povrchu těsně přiléhá vrstva iontů, která se nazývá Sternovou vrstvou. Když se spojí s ionty vázanými na pevném povrchu (částice), společně tvoří vnitřní

kompaktní vrstvu. Další ionty jsou ve větší vzdálenosti od pevného povrchu jsou součástí vrstvy difúzní. Když se bude částice v disperzním prostředí pohybovat, spolu s ní se bude pohybovat i kompaktní vrstva a vznikne rozhraní, protože difúzní vrstva se nepohybuje. Toto rozhraní se nazývá pohybové. Potenciál, který existuje v této vzdálenosti od částice, odpovídá za interakce s vnějším elektrickým polem. Nazývá se ξ -potenciál a ještě se o něm zmíním. [3]

S elektrickou dvojrystvou souvisí také tzv. DLVO teorie. Toto označení vychází ze začátečních písmen jmen jejích autorů (Derjagin, Landau, Verwey, Overbeek). Tato teorie popisuje koagulaci koloidních částic účinkem elektrolytů. Elektrická dvojrystva může koloidní soustavu stabilizovat. Taková soustava se pak nazývá elektrostatičky stabilizovaná. Přidání elektrolytu k takové soustavě může způsobit stlačení elektrické dvojrystvy, v důsledku čehož se sníží hodnota zeta-potenciálu (viz 2.5.3.) a částice se tak mohou více přibližovat a spojovat. K agregaci však dojde pouze v případě, kdy je koncentrace přidávaného elektrolytu dostatečná, protože elektrická dvojrystva působí jako energetická bariéra. Mluvíme o překročení koagulačního prahu. DLVO teorie rozeznává dva typy koagulace, neutralizační, která je dána adsorpčními jevy a koncentrační, kterou způsobuje výše diskutované stlačení elektrické dvojrystvy. [3]

2.5.2. Elektrokinetické jevy

Při pojednávání o elektrické dvojrystvě byly úvahy založeny na předpokladu, že systémy jsou statické, nepohybují se. Pokud se však jedna z fází začne pohybovat, pozorujeme zajímavé jevy, které nastávají v důsledku elektrického náboje na povrchu částic, nebo s ním alespoň souvisí. Studium těchto fenoménů se zabývá elektrokinetika, která uvažuje tři možnosti pohybu fází. První možností je, že pevná fáze je stacionární a elektrolyt se pohybuje. Druhá možnost je opakem první, tedy pohybující se pevná fáze a stabilní elektrolyt. Třetí možnost uvažuje obě fáze v pohybu. Strategie zkoumání elektrokinetických jevů jsou dvě. V první strategii jsou elektrické vlastnosti v systému měřeny, zatímco pohybové jevy jsou kontrolovány (proudová a potenciálová měření). Ve druhé strategii jsou monitorovány pohybové jevy a elektrické vlastnosti jsou kontrolovány (elektroosmóza, elektroforéza). [12]

Tok elektrolytu je vyjádřen Reynoldsovým číslem, což popisuje vztah níže. Ve vztahu je η viskozita, ρ hustota, a je poloměr kapiláry a v_m je rychlost proudění. [12]

$$Re = \frac{2\rho v_m a}{\eta} \quad (2.17)$$

Tok elektrolytu souvisí také s měřením potenciálu proudění. K jeho měření musí elektrolyt téci kolem zájmové plochy nebo povrchu. Potenciál proudění se měří za použití polarizovatelných elektrod, které jsou vůči směru proudění ve vertikální poloze. Je vyjádřen vztahem: [12]

$$\varphi = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta p}{c\eta\Lambda} \xi \quad (2.18)$$

V rovnici Δp je tlak, η viskozita a Λ molární konduktivita roztoku, která se dá odvodit z Ohmova zákona (také k přepočtu z proudového měření na potenciálové a naopak). [12]

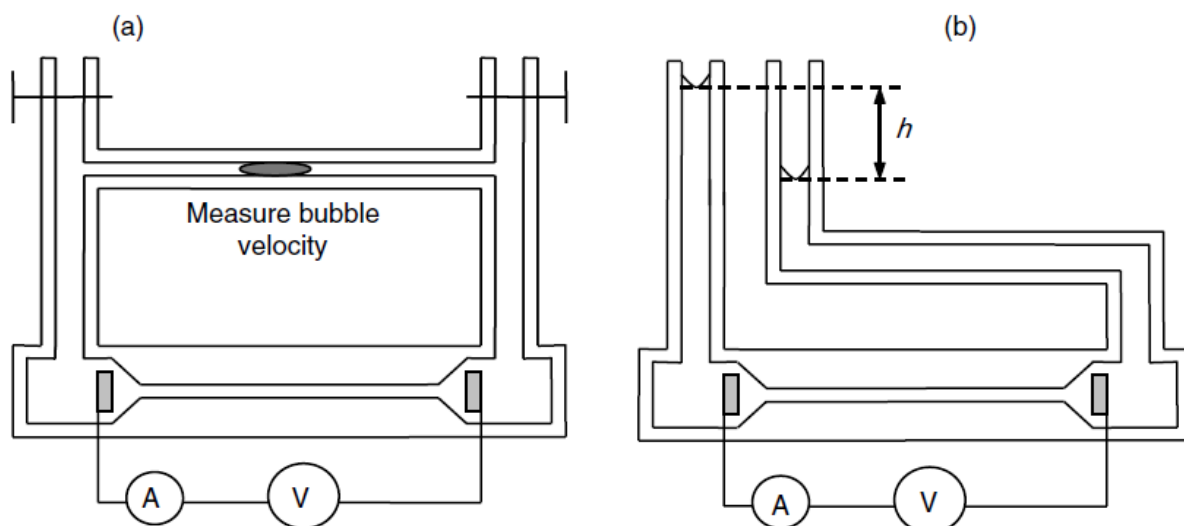
Jednoduše řečeno, pokud působí vnější síla (tlak) na roztok elektrolytu a on tak protéká kapilárou, mezi oběma konci kapiláry dojde k ustavení rozdílu elektrických potenciálů, což se nazývá potenciál proudění. [3, 9]

Při sedimentaci elektricky nabitých částic zase vzniká rozdíl elektrických potenciálů mezi elektrodami umístěnými na dráze, po které částice sedimentují. Řeč je o sedimentačním potenciálu. Tento jev je však prakticky nepoužitelný, částečně snad proto, že je nejméně prozkoumaný. [3, 9]

Dalším zajímavým elektrokinetickým jevem je elektroosmóza. Nastává, aplikujeme-li elektrický potenciál E na kapiláru s roztokem a roztok začne proudit. Využití nalézá při pumpování roztoků do mikrofluidních systémů. Obrázek 3 níže ukazuje dva experimenty, které využívají elektroosmózy k určení ξ -potenciálu na povrchu kapiláry. O ξ -potenciálu pojednám níže. Při dynamických elektroosmotických měřeních, což v obrázku 3 znázorňuje schéma (a), je aplikován potenciál a výsledný tok roztoku je monitorován měřením rychlosti bublinky. ξ -potenciál z toho zjistíme následujícím vztahem: [12]

$$\xi = v_b \frac{a_b^2 i \eta \Lambda}{a_c^2 \varepsilon \varepsilon_0} \quad (2.19)$$

v_b značí rychlost bublinky, a_b je poloměr kapiláry s bublinkou, i je proud a a_c je poloměr kapiláry, přes kterou je aplikován potenciál. [12]



obrázek 3 : Experimentální aparatura pro určování elektroosmotického tlaku [12]

V rovnováze elektroosmotických měření je potřeba tlak k zastavení potenciálem indukovaného proudění. Právě tento tlak je měřen a zachycuje to schéma (b) v již známém obrázku 3. V tomto případě souvisí elektroosmotický tlak se ξ -potenciálem následujícím vztahem, kde ρ je hustota elektrolytu a g je standardní gravitační zrychlení: [12]

$$\xi = h\rho g \frac{i}{E^2} \frac{1}{8\pi\epsilon\epsilon_0\Lambda} \quad (2.20)$$

Elektroforéza je další elektrokinetický jev, který bych v této práci rád zmínil. Je to proto, že z elektrokinetiky je elektroforéza prakticky nejzákladnější pojem. Ze všech elektrokinetických jevů je také neprostudovanější a má největší využití. S tím souvisí fakt, že bylo vyvinuto několik metod pro studium elektroforézy (částicová elektroforéza, elektroforéza na pohybujících se rozhraních, zónová elektroforéza). Z důvodu rozsáhlosti tématiky pojednám o elektroforéze pouze v obecné rovině. [9]

Z důvodu významnosti metody nastiňme i základy instrumentace. Pokud je zkoumaný materiál ve formě vhodně stabilní suspenze nebo emulze obsahující mikroskopicky viditelné částice nebo kapičky, můžeme elektroforézní chování měřit přímo. Elektroforézní cela se skládá ze skleněné horizontální skleněné trubice pravoúhlého nebo kruhového reprezentačního průřezu s elektrodami na každém konci. Může mít také kohouty sloužící k čištění a plnění. Pohybujeme-li se v koncentracích od $0,001 \text{ mol/dm}^{-3}$ do $0,01 \text{ mol/dm}^{-3}$, používá se k pokrytí elektrod platinová čern, jinak obvykle elektrody typu $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ nebo $\text{Ag}|\text{AgCl}$, aby nedošlo k vývoji plynu. [9]

Koloidní částice jsou při elektroforéze mobilní fází, zatímco elektrolyt je stacionární. Elektroforézní techniky jsou velmi jednoduché. K monitorování rychlosti částic v elektrickém poli se používá optických metod. [12]

Rychlost koloidních částic může být měřena přímo pod mikroskopem, ale obvykleji se používají metody, v nichž je rychlost částic určena změnou světelného rozptylu. Kdybychom se zabývali problematikou použití světelného rozptylu pro měření rychlosti částic hlouběji, dospěli bychom k pojmům jako LDE a PALS. Tyto zkratky značí Laserovou Dopplerovu Elektroforézu a rozptyl světla pro fázovou analýzu (Phase Analysis Light Scattering). Podívejme se blíže na LDE. [12]

LDE je založeno na skutečnosti, že když laserové záření frekvence ν_0 je rozptýleno částicemi pohybujícími se v elektrickém poli, u frekvence rozptýleného světla ν_s dochází k Dopplerově posunu. Velikost Dopplerova posunu $\delta\nu$ je přímo úměrná rychlosti částic ve směru vektoru rozptylu. Po zavedení n , což je index lomu suspenze, λ , což je vlnová délka laserového záření, v_p , které značí rychlost částice a Θ a φ , které znamenají úhel rozptylu světla a úhel mezi směrem elektrického pole a vektorem rozptylu můžeme formulovat následující rovnici: [12]

$$\delta\nu = \frac{2n\nu_p}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \cos\varphi \quad (2.21)$$

Pokud je náboj na koloidních částicích nízký, tak jejich rychlost při maximální aplikaci elektrického pole bude nízká. Vzhledem k tomu, že elektrické pole může být aplikováno jen po krátkou dobu, Dopplerův posun bude prakticky neměřitelný. Podobně aplikování LDE k měření vysoce viskózních vzorků může být problematické. [12]

PALS je metoda, která byla vyvinuta k měření rychlosti pomalu se pohybujících částic. Je spřízněna s LDE, ale využívá více sofistikovanou metodu porovnávání referenčních a rozptýlených paprsků. To se projevuje v tom, že je mnohem citlivější než LDE. [12]

2.5.3. Zeta-potenciál

Byť už byl lehce zmíněn výše, z důvodu jeho důležitosti pro mou práci mu věnuji samostatnou kapitolku.

Výhodou ξ -potenciálu je jeho experimentální dostupnost. Při pohybu tuhé fáze elektrickou dvojrůstvou se dvojrůstva vůči roztoku ocitá v oblasti rychlostního gradientu a rozdělí se na vnitřní vrstvu a část vnější vrstvy, která je vázána adsorpčními silami spolu s ionty, které patří do difúzní části dvojrůstvy. Obě tyto vrstvy ulpívají na tuhé látce (jejím povrchu). Zbytek se pohybuje s kapalinou. Potenciál na tzv. pohybovém rozhraní, tj. na rozhraní mezi přilínající vrstvou a ostatní kapalinou, se nazývá elektrokinetický nebo ξ -potenciál (zeta-potenciál). Není to tudíž celkový potenciál povrchu vůči kapalně fázi. Na rozdíl od elektrochemického potenciálu, který je dán termodynamickými vlastnostmi objemových fází, je ξ -potenciál funkcí uspořádání fázového rozhraní. Znaménko ξ -potenciálu je opačné než znaménko iontů vnější vrstvy elektrické dvojrůstvy. Nebývá vyšší než 0,1 V. Tento potenciál je značně ovlivňován přidávkem elektrolytů a to i v malých koncentracích. [4, 12]

Negativní ξ -potenciál znamená, že ve dvojrůstvě jsou přítomny kladné ionty. ξ -potenciál závisí na všech faktorech, které určují strukturu difúzní dvojrůstvy. Je jednou z mála měřitelných vlastností, které přímo popisují dvojrůstvu a hraje důležitou úlohu při jejím posuzování. Podmínky, za kterých je ξ -potenciál nulový jsou také důležité a souvisí s isoelektrickým bodem, protože isoelektrický bod je chápán také jako místo nulového ξ -potenciálu. [8]

2.6. Přehled měření velikosti částic

K měření velikosti je k dispozici až enormní množství technik. Proto je nemožné popsat je všechny v této práci. Tabulka 6 uvádí seznam nejznámějších technik. Neklade si za cíl je popisovat, jen je seřadit a uvést. Některé techniky byly zmíněny i dříve, např. v optických vlastnostech disperzních soustav. [8]

tabulka 6 : Přehled známějších metod k měření velikosti částic [8]

1. PŘÍMÉ OPTICKÉ METODY (MIKROSKOPIE)
světelná mikroskopie ($d > 0,5 \mu\text{m}$)
konfokální mikroskopie ($d > 0,5 \mu\text{m}$)
elektronová mikroskopie ($1 \text{ nm} < d < 5 \mu\text{m}$)
optická skenovací mikroskopie blízkého pole (NSOM) ($1 \text{ \AA} < d < 5 \mu\text{m}$)
2. NEPŘÍMÉ OPTICKÉ METODY (SVĚTELNÝ ROZPTYL)
mikroskopie (ultra) temného pole ($d > 5 \text{ nm}$)
turbidimetrie, nefelometrie ($10 \text{ nm} < d < 100 \mu\text{m}$)
klasický světelný rozptyl ($10 \text{ nm} < d < 10 \mu\text{m}$)
– Rayleighův rozptyl
– rozptyl dle Rayleighta-Ganse-Debyeho (RGD)
– Mieho rozptyl
– Fraunhoferova difrakce, laserová difrakce
dynamický světelný rozptyl ($1 \text{ nm} < d < 3 \mu\text{m}$)
3. SEDIMENTAČNÍ METODY
přirozená sedimentace ($d > 0,5 \mu\text{m}$)
centrifugace ($d > 1 \text{ nm}$)
4. CLONOVÉ METODY
elektrozónové metody ($d > 0,5 \mu\text{m}$)
Fotozónové metody ($d > 0,5 \mu\text{m}$)
časově tranzitní metody ($d > 0,5 \mu\text{m}$)
5. CHROMATOGRAFICKÉ METODY
hydrodynamická chromatografie ($d > 50 \text{ nm}$)
kapilární hydrodynamická chromatografie (CHDF) ($d > 50 \text{ nm}$)
field flow frakcionace (FFF) ($d > 50 \text{ nm}$)
6. AKUSTICKÉ METODY
ultrazvukové amplitudové zeslabení ($10 \text{ nm} < d < 1 \text{ mm}$)

2.7. Povrchově aktivní látky

2.7.1. Dělení

Tenzidy se často používají jako tzv. smáčedla. Mohou být ale také použity jako růstové modifikátory v procesu přípravy pevných nanočástic. Název tenzid nebo povrchově aktivní látka je nahraditelný slovy surfaktant (z anglického surfactant), popřípadě detergent. [13, 14]

Povrchově aktivní látky jsou organické molekuly, které po rozpuštění v rozpouštědle mají schopnost adsorbovat se na rozhraní, jehož fyzikální vlastnosti významně mění. Pojem rozhraní zde popisuje přechod kapalina/kapalina, pevná fáze/kapalina a plyn/kapalina. Jiným

názvem pro povrchově aktivní látku je tenzid. Tenzidy jsou ve vodě rozpustné látky. Termín je odvozen z latinského *tendere*, což znamená napětí. Povrchově aktivní látky díky adsorpci snižují povrchové napětí částic. [12, 14]

Tenzidy se dělí na několik skupin. Patří sem amfoterní, neionické, kationické, anionické. Vlastnosti a použití povrchově aktivních látek kromě struktury hydrofobních částí závisí také na jejich elektrickém náboji. [3, 14]

Kromě členění na kationické, anionické atd. lze použít dělení podle jiných kritérií. Toto dělení shrnuje tabulka níže. V ní jsou zapsány i organické tenzidy, které jsou v současnosti nejvyužívanější. [3, 14]

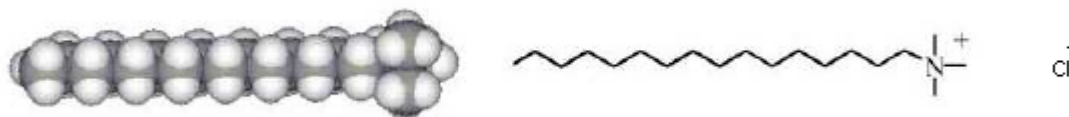
tabulka 7 : Dělení tenzidů [2]

kritérium členění	název
dle chemické povahy	anorganické
	organické
	organosilikátové
dle elektrolytické disociace	ionické
dle povahy povrchově aktivního iontu	neionické
	anionické
	kationické
	amfionické

2.7.2. Kationické tenzidy

Povrchovou aktivitu u kationických tenzidů nese kation. Tento typ tenzidů se dělí na soli kvartérních amoniových zásad a soli pyridinových zásad. Do první skupiny patří mimo jiné cetyltrimethylamonium chlorid a do druhé cetylpyridinium bromid [3]

Používané homology alkyltrimethylamonium chloridu patří do skupiny kationických tenzidů (podobně jako např. homology alkyltrimethylamonium bromidu). Mají alifatický uhlíkový řetězec (C_{12} : DTAC, C_{14} : TTAC, C_{16} : CTAC), jenž je spojen s kvartérním atomem dusíku. Trimethylamonium tvoří hlavní hydrofilní strukturu. Podle názvosloví IUPAC je název pro cetyltrimethylamonium chlorid (CTAC) N-hexadecyl-N,N,N-trimethylamonium chlorid. Místo slova cetyl je možné použít také slovo palmityl. [14]



obrázek 4 : Cetyltrimethylamonium chlorid [14]

Oproti ostatním typům tenzidů nabízejí ty kationické určité výhody. Tyto látky kromě svých povrchových vlastností vykazují antibakteriální aktivitu a používají se jako kationická změkčovadla, lubrikanty a antistatická a zpomalovací činidla (retardační). [15]

2.8. Přípravy disperzí nanočástic stříbra

Nejobyčejnějším způsobem syntézy stříbrných nanočástic je chemická redukce roztoku stříbrné soli nějakým redukčním činidlem (NaBH_4 , citrát). Síla redukčního činidla má vliv na velikost a disperzitu připravených nanočástic. Silné redukční činidlo například způsobí, že nanočástice budou malé a víceméně monodisperzní, ale projeví se v problematické polydisperzitě nanočástic větších. V této práci byla využívána modifikovaná Tollensova metoda syntézy nanočástic. Spočívá v redukci stříbrného amoniakálního roztoku s využitím sacharidu (zde maltóza a glukóza) [16, 17]

O širokém využití nanočástic už bylo psáno, problém však je zajistit, aby byly jejich disperze dostatečně stabilní. Ke stabilizaci koloidů různých kovů, nejen stříbra, se tedy používají různá smáčedla a polymery. Přestože stabilita nanočástic je považována za klíčovou vlastnost disperzí stříbrných nanočástic, stále je nedostatek studií, které by se jí zabývaly. V této práci je studována stabilizace za využití CTAC. [18]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Chemikálie

Chemikálie, se kterými jsem pracoval, jsou uvedeny v tabulce níže. Čistota všech těchto chemikálií byla p.a. K doplňování roztoků, čištění atd. jsem používal demineralizovanou vodu ($\kappa < 0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, přístroj AQUAL 29).

tabulka 8 : Používané chemikálie

název chemikálie	název na etiketě (čistota)	výrobce
dusičnan stříbrný	Argentí nitras	Fagron
amoniak	Amoniak p.a. (vodný roztok)	Mikrochem
hydroxid sodný	Sodium hydroxide micropearls p.a.	Lach-Ner
maltóza	D (+) Maltose monohydrate	Sigma-Aldrich
glukóza	D - glukosa monohdrát p.a.	Penta
isopropylalkohol	Isopropylalkohol p.a.	Penta
cetyltrimethylamonium chlorid	Cetyl trimethylammonium chloride 25wt. % solution in water	Aldrich Chemie
polyakrylová kyselina	Poly(acrylic acid, sodium salt) 35 wt. % solution in water	Sigma-Aldrich

3.2. Přístroje

3.2.1. Měření velikosti částic

K měření velikosti nanočástic byl používán přístroj americké firmy Brookhaven Instruments *90 Plus Particle Size Analyzer*. Kromě velikosti byla na přístroji měřena i polydisperzita pro ilustraci homogenity nanočástic. Přístroj pracuje na základě dynamického rozptylu světla (DLS). [19]



obrázek 5 : 90 Plus Particle Size Analyzer

3.2.2. Měření zeta-potenciálu

Byl měřen na přístroji *Zetasizer Nano ZS* od britské firmy Malvern. Podobně jako předchozí přístroj, i tento pracuje na principu DLS. Je schopen měřit nanočástice od 1 nm výše (platí i pro předchozí přístroj). [19]



obrázek 6 : Zetasizer Nano ZS

3.2.3. UV/VIS Spektroskopie

UV/VIS spektra byla měřena pomocí spektrometru *Specord S600* od firmy Analytik Jena z Německa.



obrázek 7 : Specord S600

3.2.4. Elektronová mikroskopie nanočástic

K získání obrázků nanočástic byly použity dva druhy elektronových mikroskopů. Prvním byl skenovací elektronový mikroskop *SU 6600* firmy Hitachi. Tento mikroskop využívá zaostřeného svazku vysoce energetických elektronů, kterým skenuje po povrchu. [19, 20]

Druhým mikroskopem byl transmisní elektronový mikroskop *Jem2010* firmy JEOL z Japonska. Rozlišovací schopnost tohoto mikroskopu je až 0,1 nm. [19, 20]

Elektronmikroskopické snímky připravených nanočástic pořídili na SEM Mgr. Klára Šafářová, Ph.D., na TEM pak RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

3.3. Příprava disperzí nanočástic stříbra

3.3.1. Příprava nemodifikovaných disperzí nanočástic stříbra

V 50 ml kádince (celkový objem koloidu byl vždy 25 ml) s umístěným elektromagnetickým míchátkem a na míchačce *Heidolf MR Hei Mix S* jsem míchal chemikálie uvedené v tabulce 9. Pořadí míchání bylo pro čistý koloid následující: 5 ml 0,005M dusičnanu stříbrného; 1,25 ml 0,1M amoniaku; 12,75 ml destilované vody; 1 ml 0,24M hydroxidu sodného a 5 ml 0,05M maltózy, popř. glukózy. Navážky jednotlivých chemikálií byly naváženy na analytických vahách a byly tedy následující: 0,0849 g AgNO_3 , 0,48 g NaOH, 0,856 g maltózy, popř. 0,495 g glukózy. Roztok dusičnanu stříbrného jsem připravoval ve 100 ml odměrné baňce, všechny ostatní chemikálie v 50 ml odměrných baňkách. Roztok NH_3 jsem připravil odpipetováním 359 μl 26% amoniaku do 50 ml odměrné baňky a doplněním isopropanolem po rysku.

3.3.2. Příprava disperzí nanočástic stříbra s CTAC

V rámci tohoto postupu jsem přidával do předchozího systému roztok CTAC (viz. 2.7.2.) o koncentraci 0,025 mol/l. Tento roztok jsem přidával do reakční směsi mezi přidávkem hydroxidu sodného a závěrečným přidáním sacharidu (maltóza, glukóza). Zásobní roztok CTAC byl připraven odpipetováním 10,331 ml CTAC do 50 ml odměrné baňky a doplněním destilovanou vodou po rysku.

Přidání roztoku CTAC vyžadovalo určité změny v množstvích přidávaných látek. Především množství amoniaku se zvýšilo z původních 1,25 ml pro čistý koloid na 2,5 ml pro koloid s roztokem CTAC. Abych mohl pozorovat závislosti pro různé koncentrace CTAC, bylo také třeba měnit množství přidávaného roztoku CTAC. Jak pro amoniak, tak pro roztok CTAC byly přidávky přepočítány tak, aby výsledný objem koloidu byl 25 ml. Abych toho dosáhl, ubíral jsem nebo odebíral podle potřeby množství vody. Toto shrnuje tabulka 9 na další straně:

tabulka 9 : Přidavky roztoku CTAC a vody a koncentrace CTAC v koloidu

koncentrace CTAC v 25 ml koloidu [mol/l]	množství roztoku CTAC [ml]	množství vody [ml]
0,0001	0,1	11,4
0,0003	0,3	11,2
0,0005	0,5	11
0,0007	0,7	10,3
0,001	1	10,5
0,003	3	8,5
0,005	5	6,5
0,007	7	4,5
0,01	10	1,5

3.4. Titrace polyakrylovou kyselinou

Zásobní roztok kyseliny polyakrylové jsem připravil doplněním 1 ml výchozího roztoku polyakrylové kyseliny v 50 ml odměrné baňce destilovanou vodou po rysku. Koncentrace takto připraveného roztoku byla 0,02 % obj. Titroval jsem pouze glukózové koloidy (protože byly stabilnější) a to pro koncentrace CTAC 0,005 mol/l a 0,0005 mol/l.



obrázek 9 : Příprava nanočástic stříbra na míchačce Heidolf MR Hei Mix S

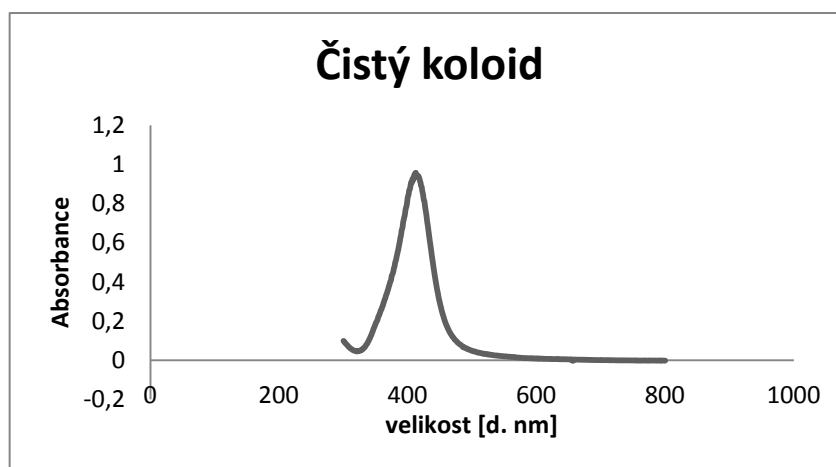
4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Nemodifikovaná disperze nanočástic stříbra

Nejprve byly připraveny základní nemodifikované koloidní disperze nanočástic stříbra podle oddílu 3.3.1. za využití maltózy jako redukujícího cukru. Jejich barva byla medově žlutá a velikosti shrnuje tabulka 10. Průměrná velikost je 28,2 d. nm se směrodatnou odchylkou 1,9. Spektrum čistého koloidu (maltózového) bez CTAC vykazuje pík v oblasti kolem 400 d. nm. Tento pík je charakteristický pro všechny maltózové koloidy.

tabulka 10 : Velikosti nanočástic čistých koloidů

První koloid		Druhý koloid		Třetí koloid	
velikost	polydisperzita	velikost	polydisperzita	velikost	polydisperzita
25,6 d. nm	0,085	28,8 d. nm	0,087	30,2 d. nm	0,055



obrázek 10 : Spektrum maltózou redukováného stříbrného koloidu

4.2. Disperze nanočástic stříbra s CTAC

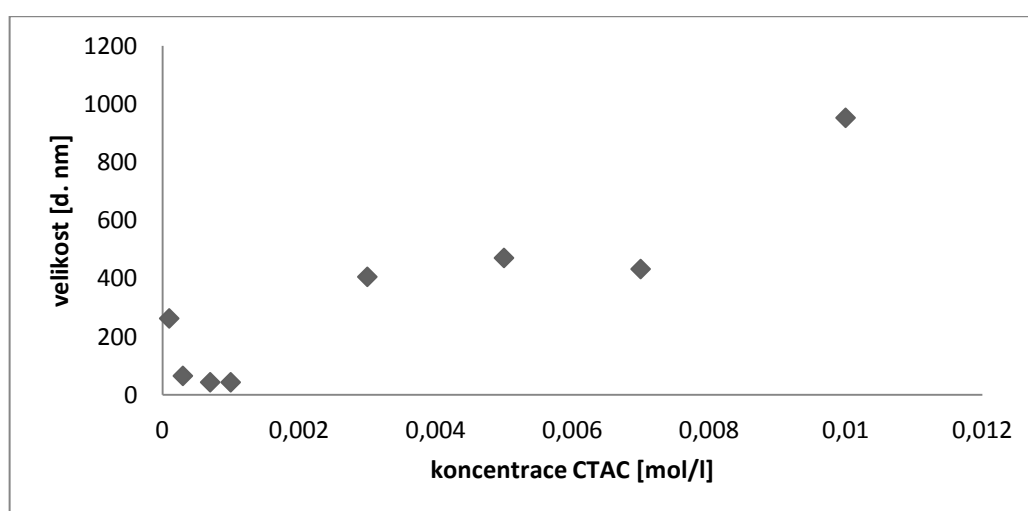
Podle oddílu 3.3.2. byly připraveny opět tři koloidy pro každou koncentraci CTAC a každý redukující cukr. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách níže. Tyto koloidy byly použity k měření ξ -potenciálu, velikosti částic a polydisperzity. Z důvodu větší rozsáhlosti a složitosti jsou tyto tabulky řazeny jiným způsobem než tabulka 10. V těchto tabulkách (tabulky 11, 12, 13) jsou tedy koloidy řazeny od nejnižší koncentrace CTAC (sloupec vlevo). Následují vždy

dvě série koloidů, z nichž první sérii tvoří koloidy maltózové a druhou glukózové. Pro každou sérii je proměřena velikost částic, polydisperzita a ξ -potenciál. Pod tabulkou vždy následují grafy, které ilustrují a zpřehledňují závislosti v tabulce (grafy jsou tedy pro každou tabulku 4, 2 pro velikost a zeta-potenciál maltózových koloidů a 2 pro velikost a zeta-potenciál glukózových koloidů). Na závěr je uvedena tabulka s průměrnými hodnotami včetně směrodatných odchylek.

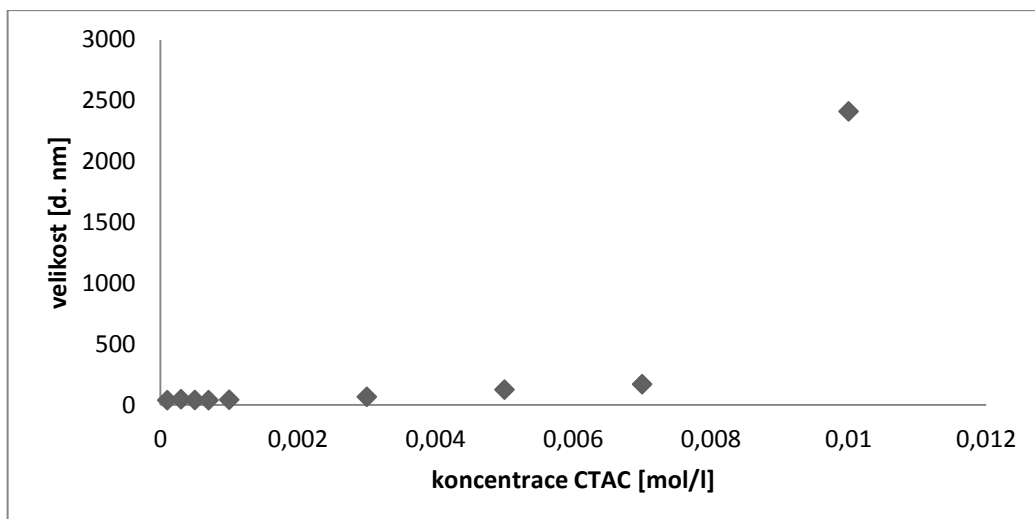
Mimo jiné se od sebe různě připravené koloidy vizuálně odlišovaly zbarvením. Zatímco maltózové koloidy mají, jak již bylo zmíněno, medově žlutou barvu, použití glukózy namísto maltózy způsobí zbarvení do zelena a koloid vypadá zakaleněji.

tabulka 11 : 1. série maltózou a glukózou redukováných stříbrných koloidů

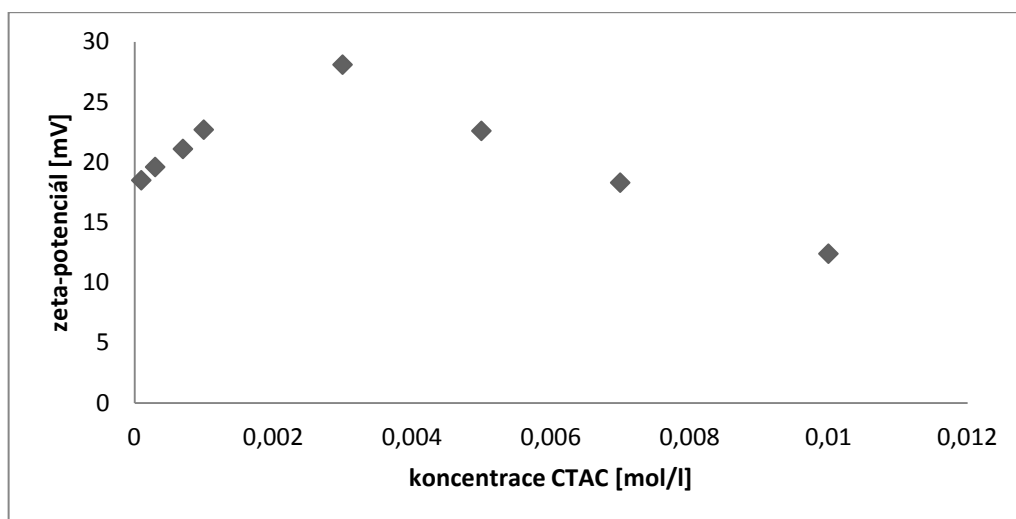
koncentrace CTAC [mol/l]	maltózové koloidy			glukózové koloidy		
	velikost [d. nm]	polydisperzita	ξ -potenciál [mV]	velikost [d. nm]	polydisperzita	ξ -potenciál [mV]
0,0001	263,3	0,226	18,5	39	0,353	25,2
0,0003	65,8	0,246	19,6	47,1	0,341	27
0,0005	nezreagovalo			40,8	0,345	27,9
0,0007	43,9	0,331	21,1	39,4	0,358	28,9
0,001	43,8	0,344	22,7	42,8	0,281	30,2
0,003	406,2	0,221	28,1	66,6	0,329	28,7
0,005	471,1	0,31	22,6	125,7	0,29	25,4
0,007	433	0,206	18,3	170,4	0,311	20,3
0,01	952,7	0,351	12,4	2411,6	0,41	10,7



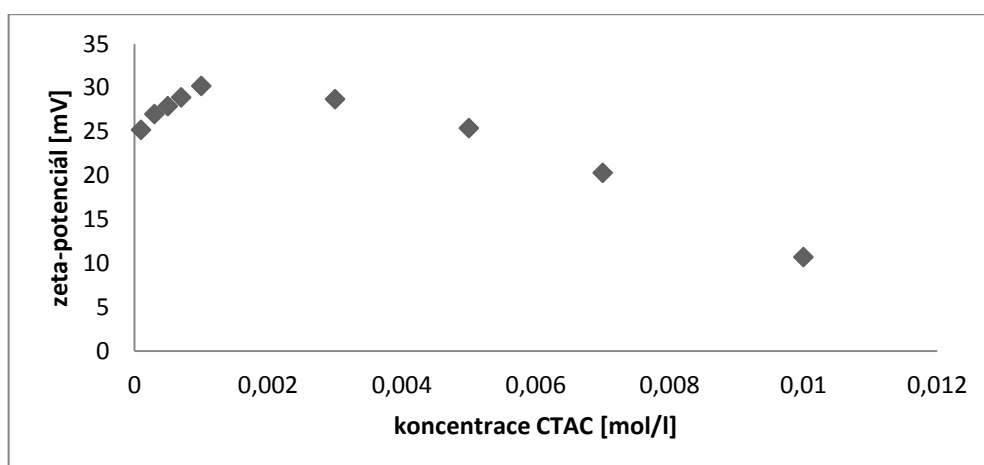
obrázek 11 : Závislost velikosti maltózou redukováných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC



obrázek 12 : Závislost velikosti glukózou redukovaných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC



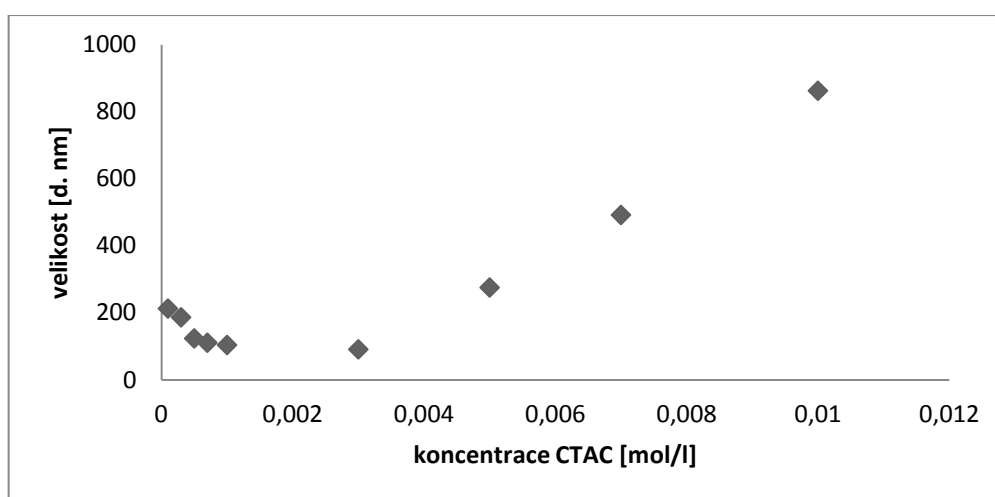
obrázek 13 : Závislost zeta-potenciálů maltózou redukovaných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC



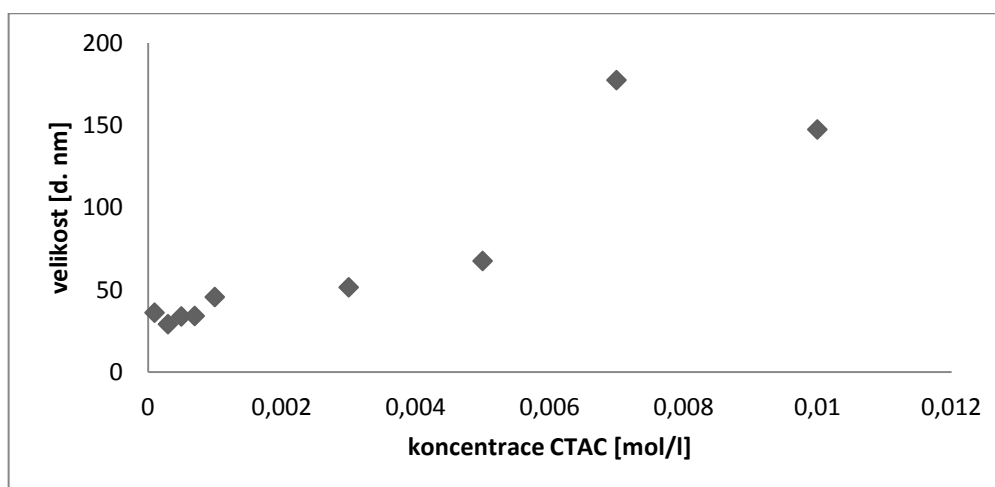
obrázek 14 : Závislost zeta-potenciálů glukózou redukovaných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC

tabulka 12 : 2. série maltózou a glukózou redukováných stříbrných koloidů

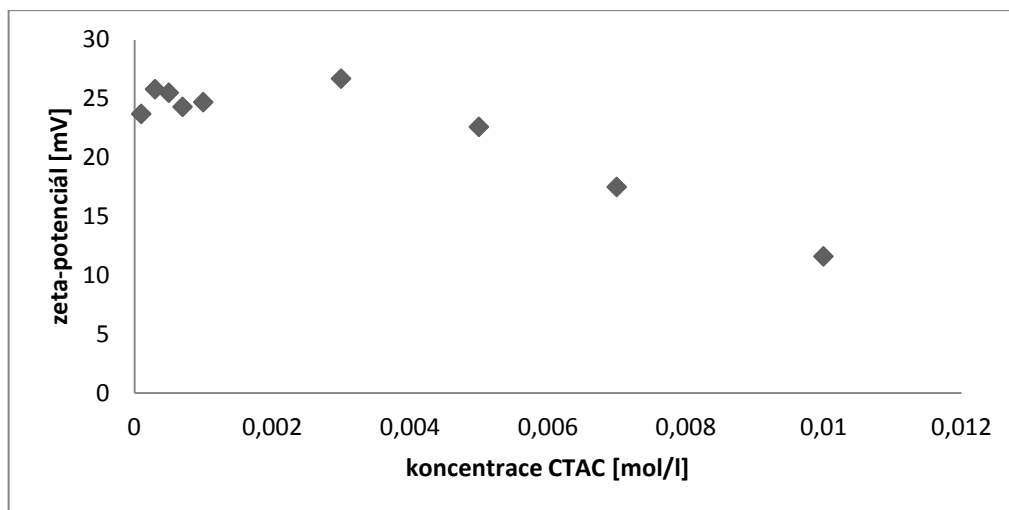
koncentrace CTAC [mol/l]	maltózové koloidy			glukózové koloidy		
	velikost [d. nm]	polydisperzita	ξ -potenciál [mV]	velikost [d. nm]	polydisperzita	ξ -potenciál [mV]
0,0001	212,7	0,263	23,7	36,1	0,337	30,9
0,0003	186,6	0,254	25,8	29,1	0,334	26
0,0005	123,7	0,258	25,5	33,8	0,354	28,3
0,0007	110,7	0,27	24,3	34,1	0,36	20,9
0,001	104	0,287	24,7	45,6	0,324	24,7
0,003	91	0,31	26,7	51,5	0,345	30,1
0,005	275,5	0,329	22,6	67,5	0,331	24,1
0,007	491,9	0,304	17,5	177,4	0,28	22,3
0,01	862,5	0,277	11,6	147,4	0,277	25,1



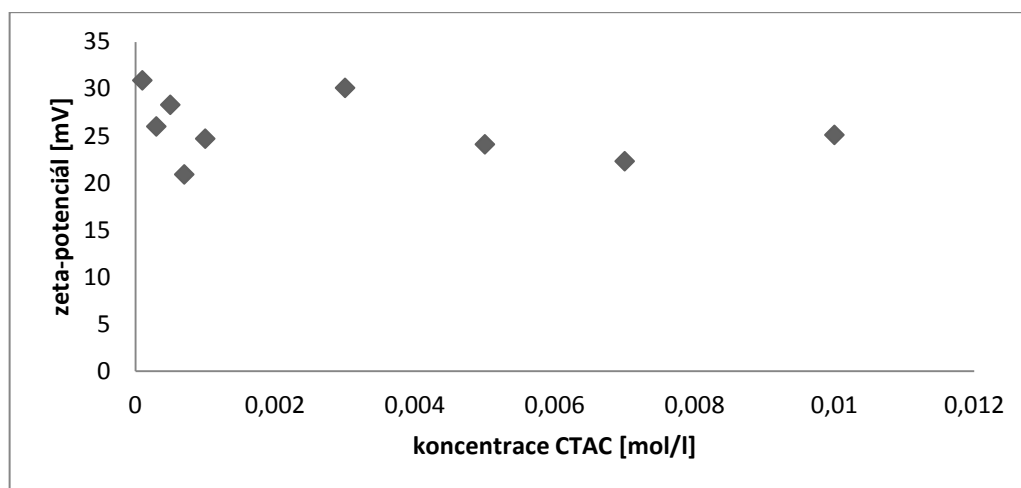
obrázek 15 : Závislost velikosti maltózou redukováných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC



obrázek 16 : Závislost velikosti glukózou redukováných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC



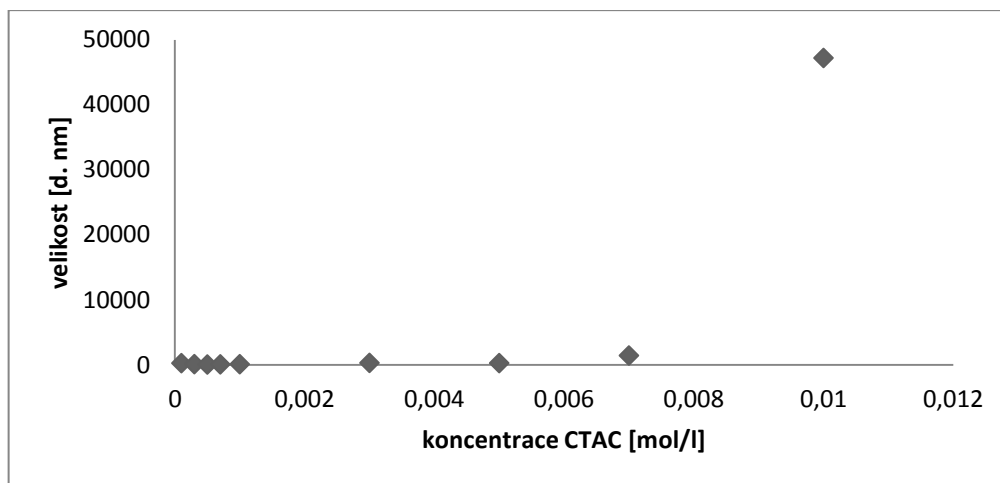
obrázek 17 : Závislost zeta-potenciálů maltózou redukováných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC



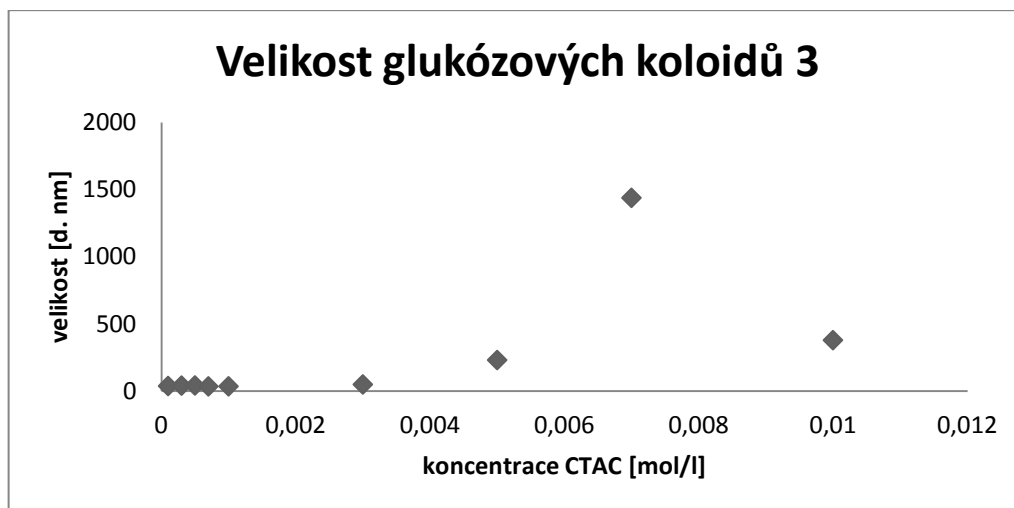
obrázek 18 : Závislost zeta-potenciálů glukózou redukováných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC

tabulka 13 : 3. série maltózou a glukózou redukováných stříbrných koloidů

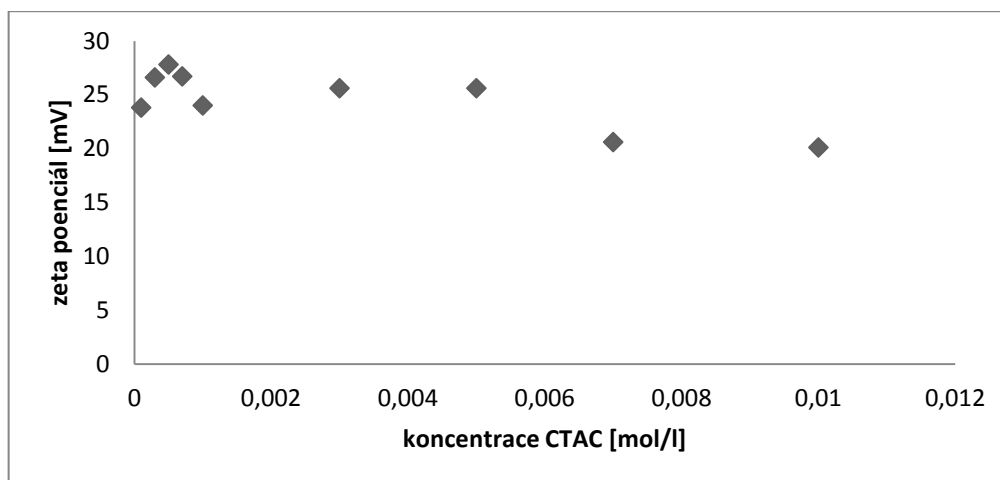
koncentrace CTAC [mol/l]	maltózové koloidy			glukózové koloidy		
	velikost [d. nm]	polydisperzita	ξ -potenciál [mV]	velikost [d. nm]	polydisperzita	ξ -potenciál [mV]
0,0001	272,9	0,281	23,8	36,9	0,269	23,9
0,0003	121,2	0,252	26,6	39,9	0,322	32
0,0005	61,5	0,312	27,8	41	0,316	32,4
0,0007	85,8	0,294	26,7	34,1	0,303	30,9
0,001	111,4	0,274	24	34,6	0,31	21,9
0,003	315,1	0,271	25,6	48,5	0,345	28,5
0,005	278,7	0,315	25,6	230,2	0,31	26,9
0,007	1446,2	0,397	20,6	1438,2	0,236	24,9
0,01	47200,3	0,712	20,1	378,2	0,284	14,7



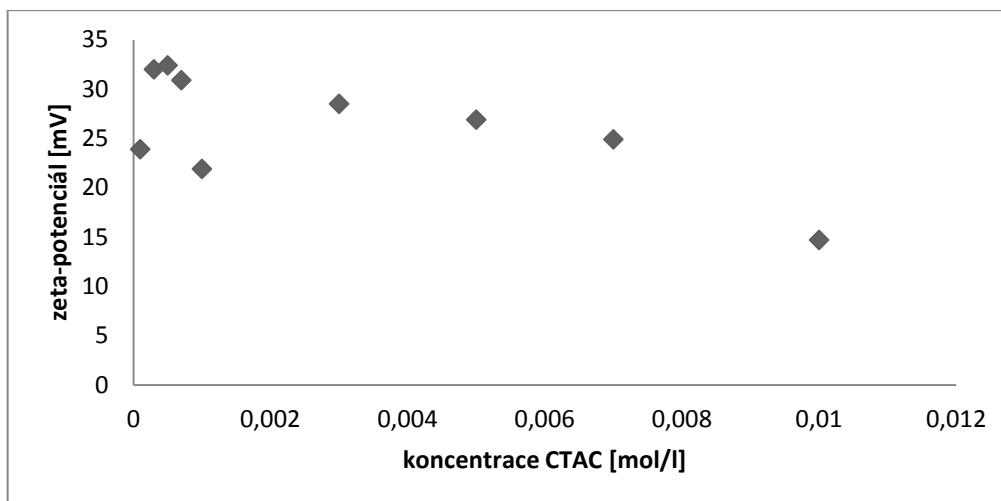
obrázek 19 : Závislost velikosti maltózou redukovaných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC



obrázek 20 : Závislost velikosti glukózou redukovaných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC



obrázek 21 : Závislost zeta-potenciálů maltózou redukovaných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC

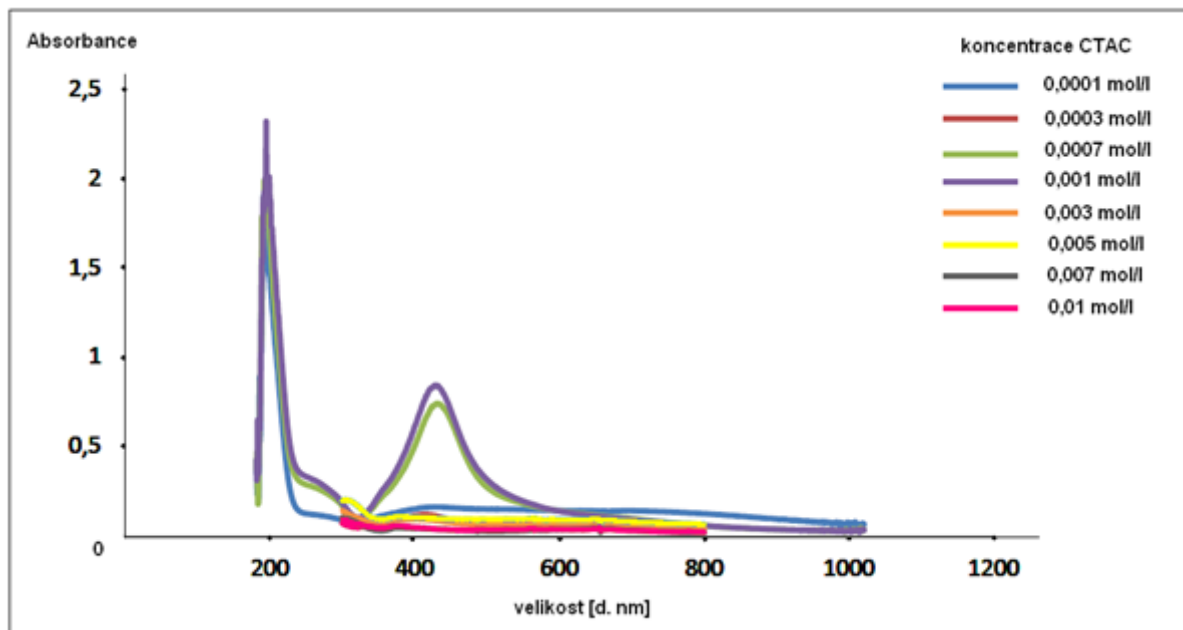


obrázek 22 : Závislost zeta-potenciálů glukózou redukováných stříbrných koloidů a koncentrace CTAC

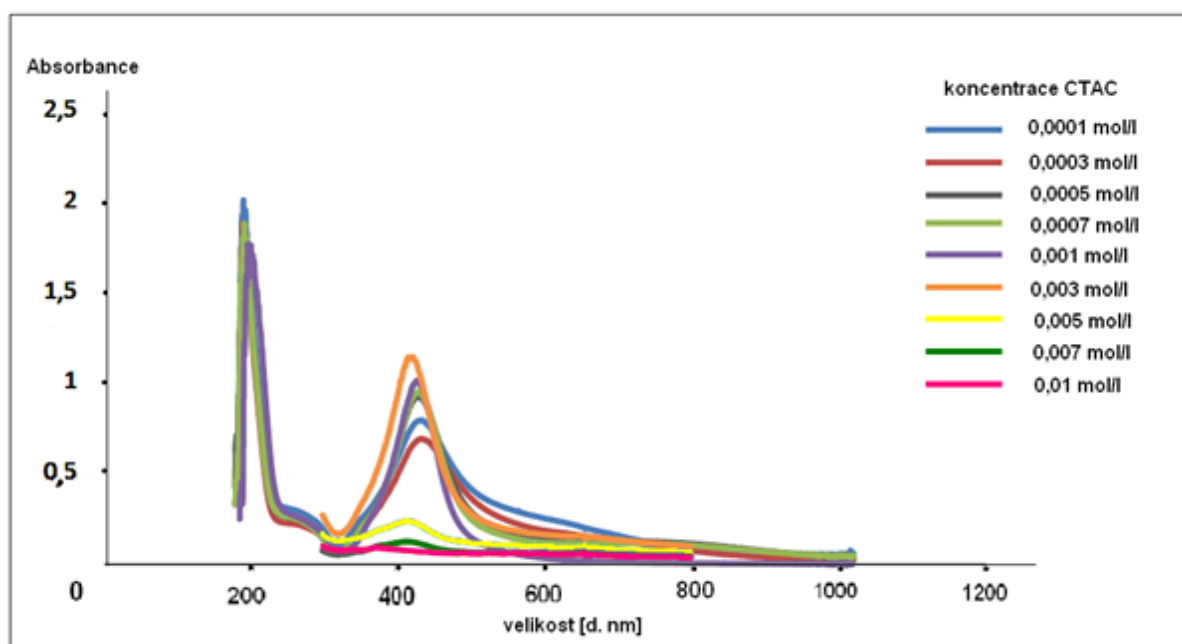
tabulka 14 : Zprůměrované hodnoty z tabulek 11 až 13

koncentrace CTAC	průměr velikostí		průměr polydisperzit		průměr ξ -potenciálů	
	maltózové koloidy	glukózové koloidy	maltózové koloidy	glukózové koloidy	maltózové koloidy	glukózové koloidy
0,0001	249,63±26,41	37,33±1,22	22,00±0,02	26,67±0,04	22,00±2,48	26,67±3,04
0,0003	124,53±49,37	38,7±7,4	24,000±0,003	28,333±0,008	24,00±3,13	28,33±2,62
0,0005	61,7±31,1	38,53±3,35	17,77±0,03	29,53±0,02	17,77±1,15	29,53±2,03
0,0007	80,13±27,56	35,8±2,5	24,03±0,03	26,90±0,03	24,0±2,3	26,9±4,3
0,001	86,40±30,27	41±5	23,80±0,03	25,60±0,02	23,8±0,8	25,6±3,45
0,003	270,77±132,44	55,53±7,92	26,80±0,04	29,100±0,008	26,80±1,02	29,1±0,7
0,005	341,77±91,46	141,13±67,31	23,600±0,008	25,47±0,01	23,6±1,4	25,47±1,44
0,007	790,37±464,37	595,33±596,0	18,80±0,08	22,50±0,03	18,8±1,3	22,5±1,9
0,01	16338,5±21822,6	979,06±1017,33	14,7±0,2	16,83±0,06	14,7±3,8	16,83±6,07

4.2.1. Spektra



obrázek 23 : Spektra maltózou redukovanych stříbrných koloidů s různými koncentracemi CTAC

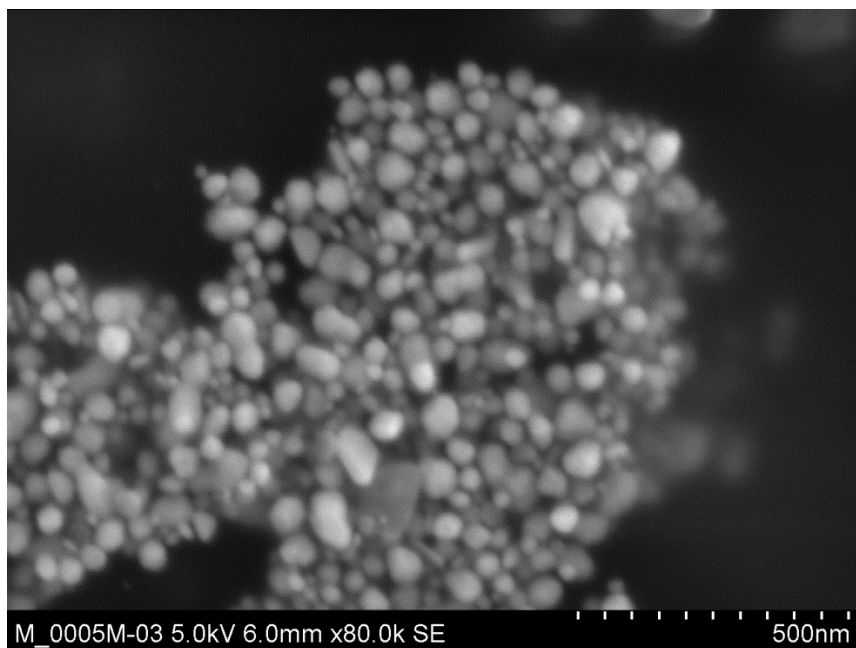


obrázek 24 : Spektra glukózou redukovanych stříbrných koloidů s různými koncentracemi CTAC

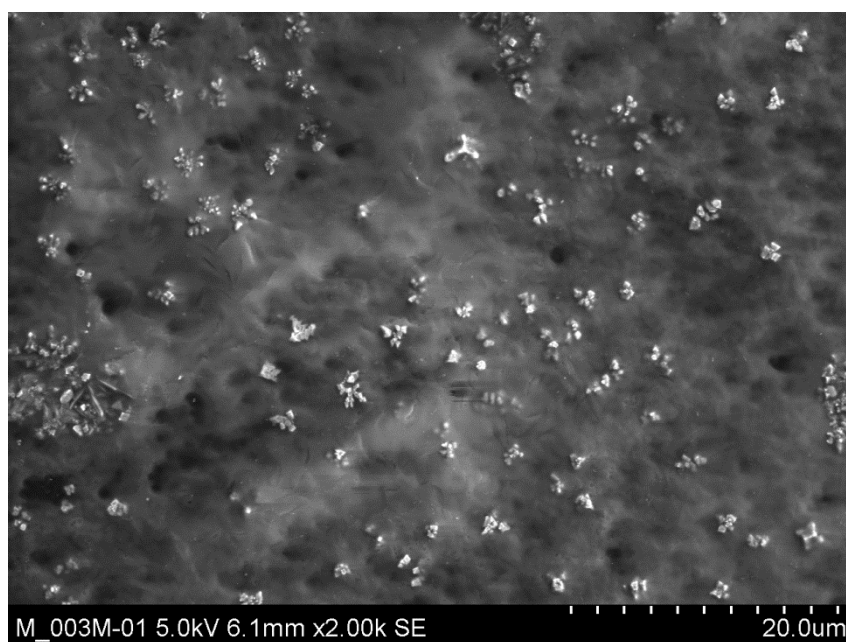
Spektra u maltózou redukovanych stříbrných koloidů nevypadají příliš dobře, což koresponduje se skutečností, že i příprava těchto koloidů byla problematická a stabilita nízká. O charakteristickém píku lze mluvit jen v případě koncentrací CTAC 0,0007 mol/l a

0,001 mol/l. Glukózou redukované koloidy mají oproti těm maltózou redukovaným spektra poměrně zřetelná a je na nich vidět závislost na koncentraci CTAC. K zastavení růstu píku v oblasti 400 d. nm dochází u koncentrace 0,003 mol/l, což je číslo sousedící s koncentrací CTAC 0,001 mol/l, při které dochází k zastavení růstu píku i u maltózových koloidů.

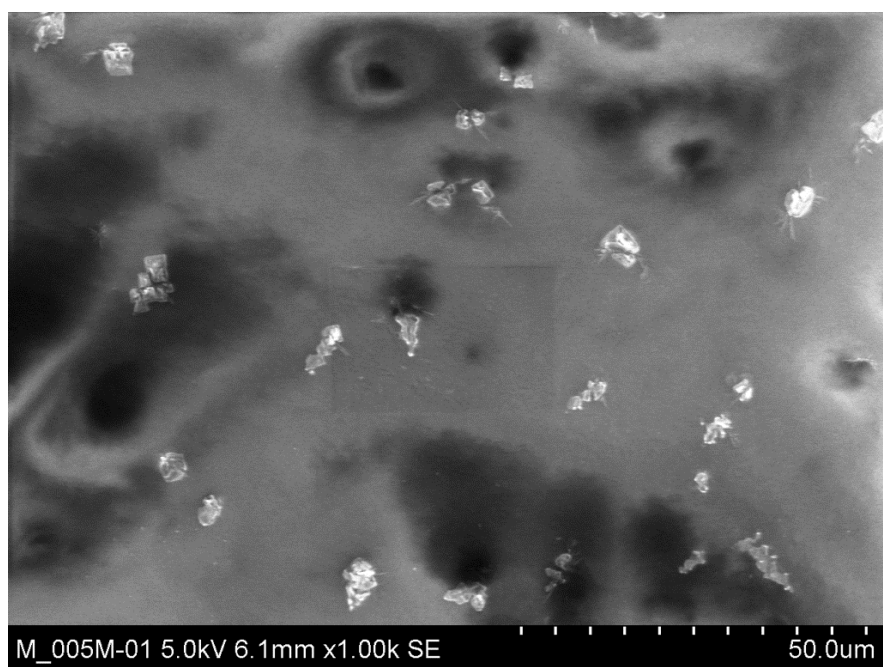
4.2.2. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu



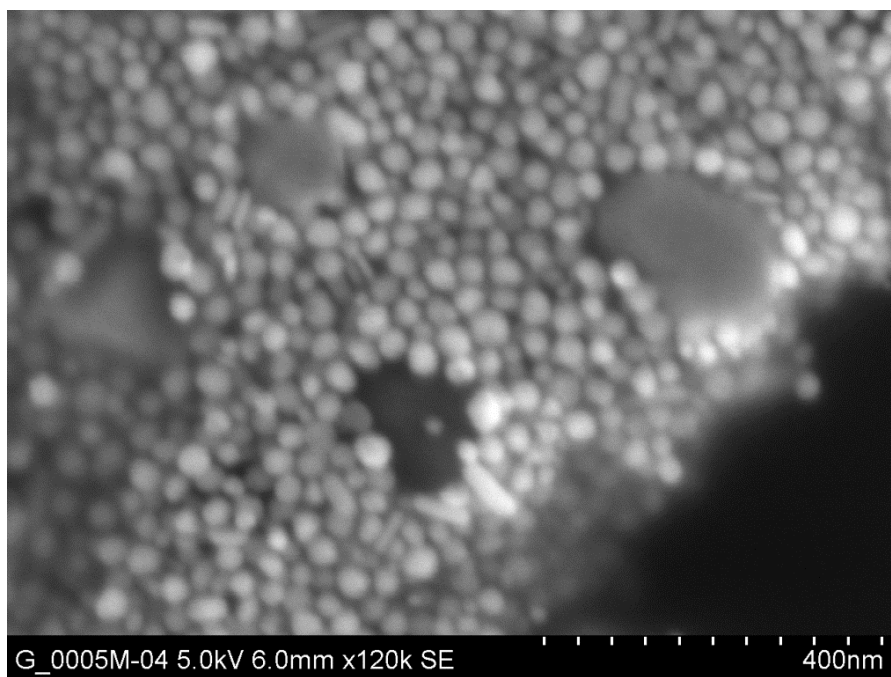
obrázek 25 : Maltózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,0005 mol/l



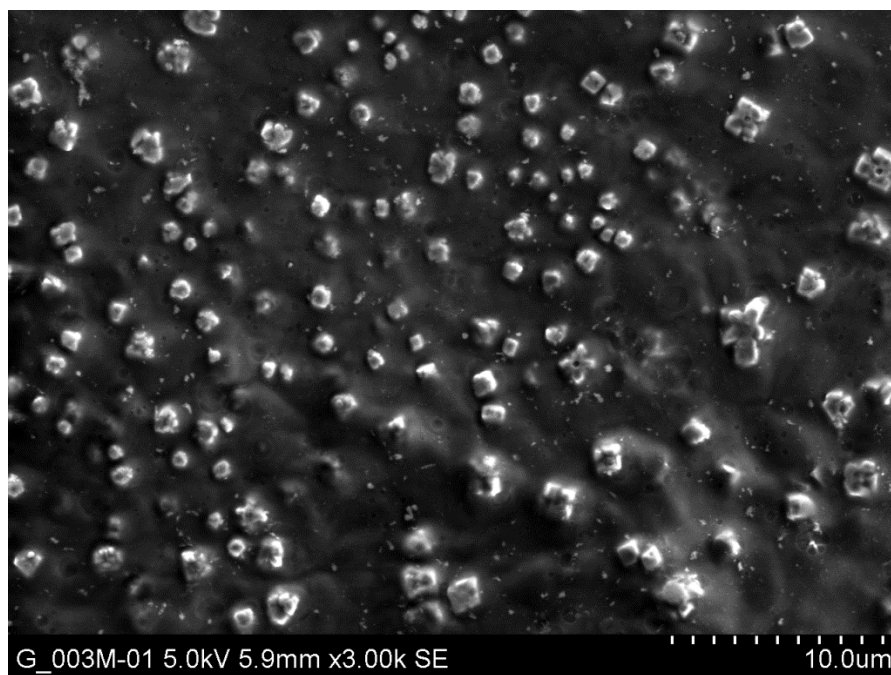
obrázek 26 : Maltózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,003 mol/l



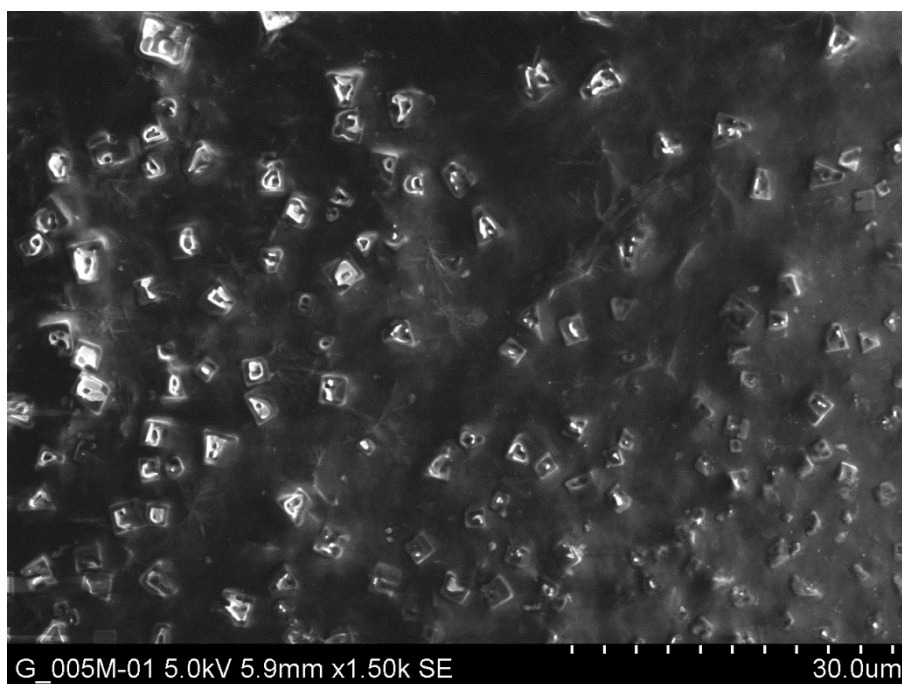
obrázek 27 : Maltózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,005 mol/l



obrázek 28 : Glukózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,0005 mol/l

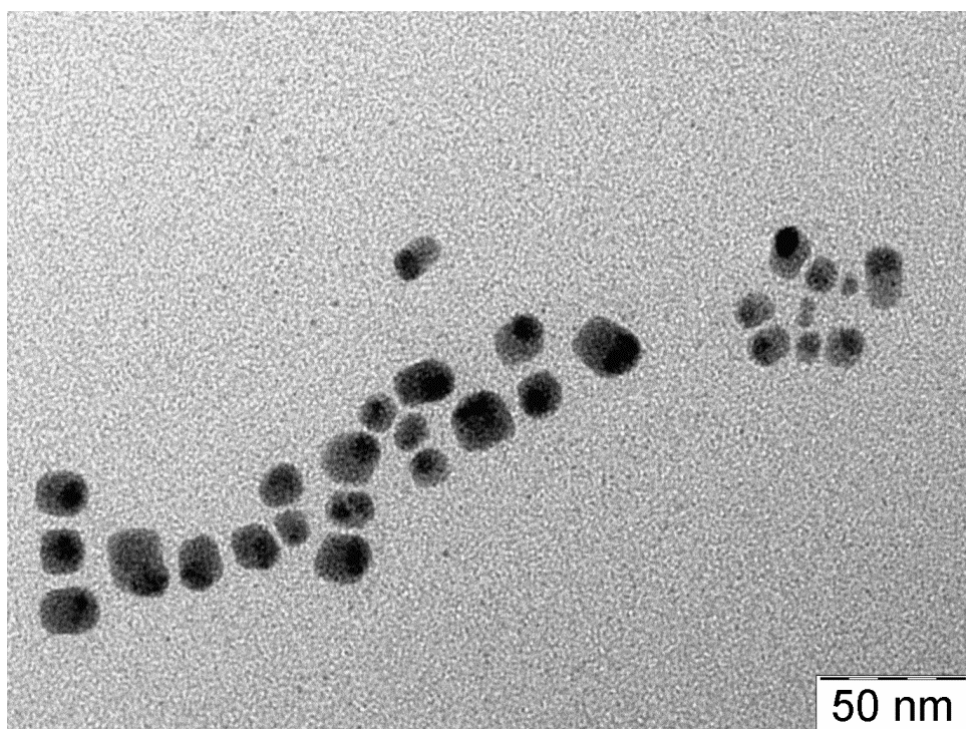


obrázek 29 : Glukózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,003 mol/l

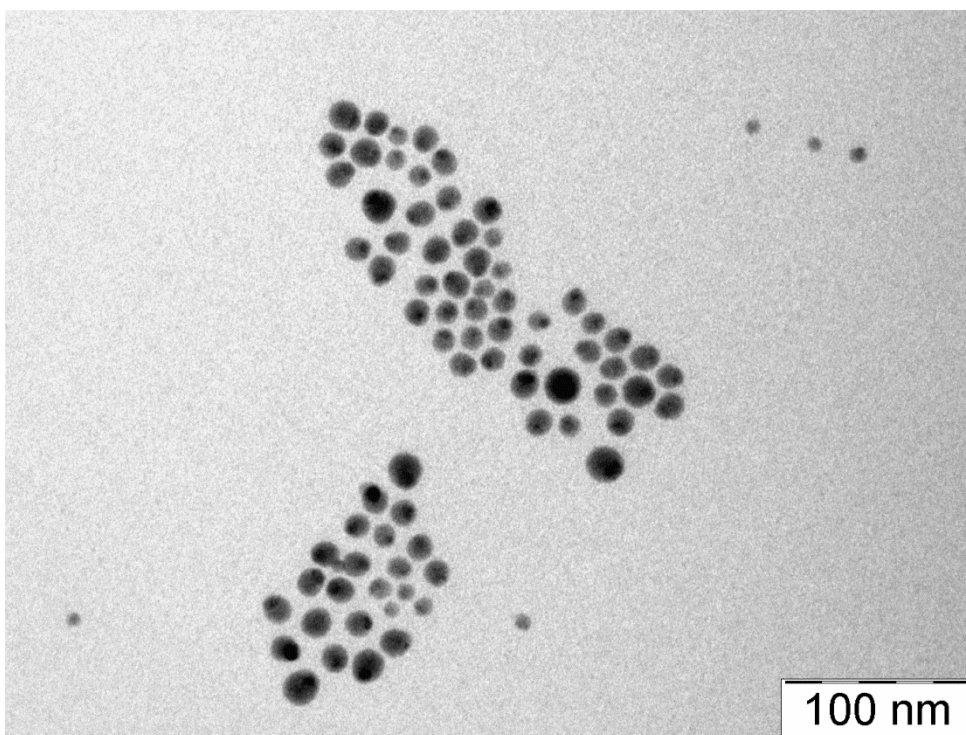


obrázek 30 : Glukózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,005 mol/l

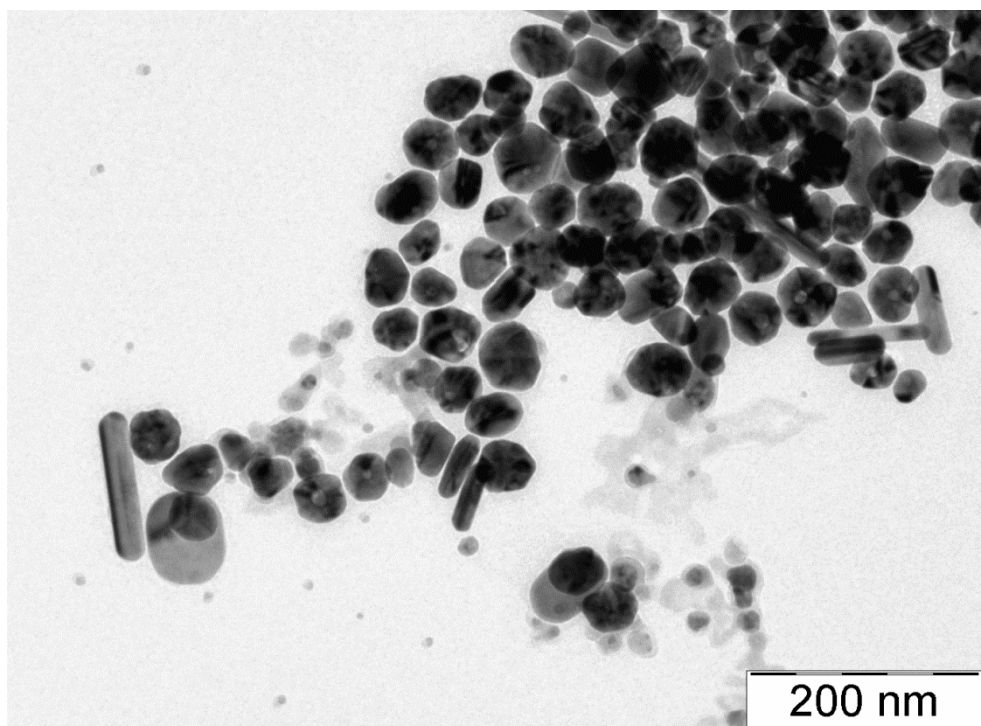
4.2.3. Snímky z transmisního elektronového mikroskopu



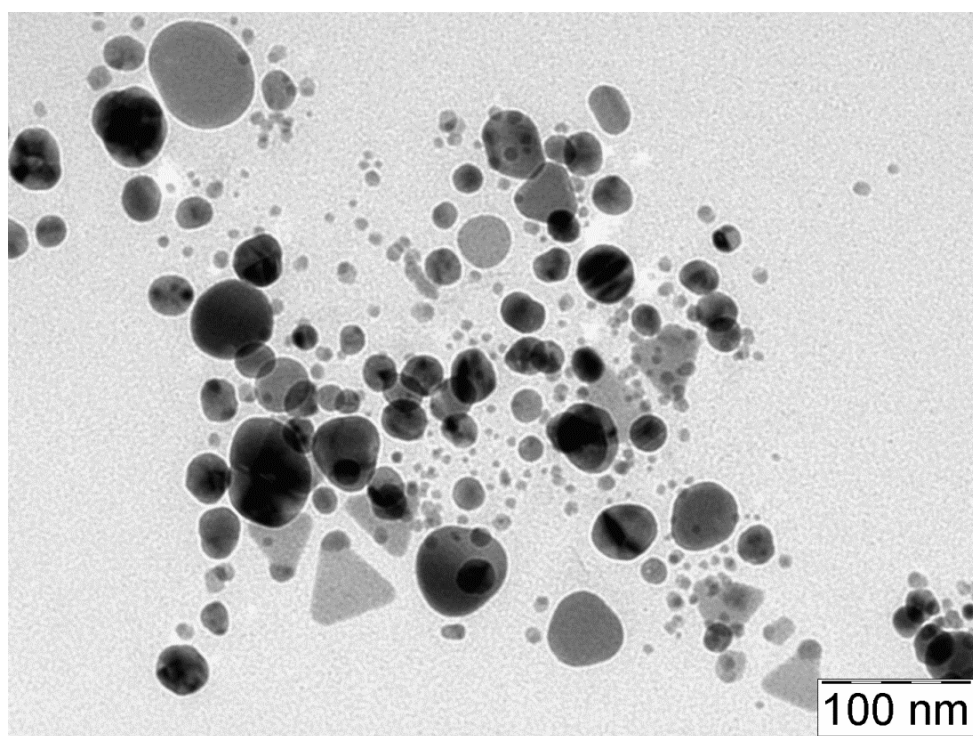
obrázek 31 : Maltózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,0005 mol/l



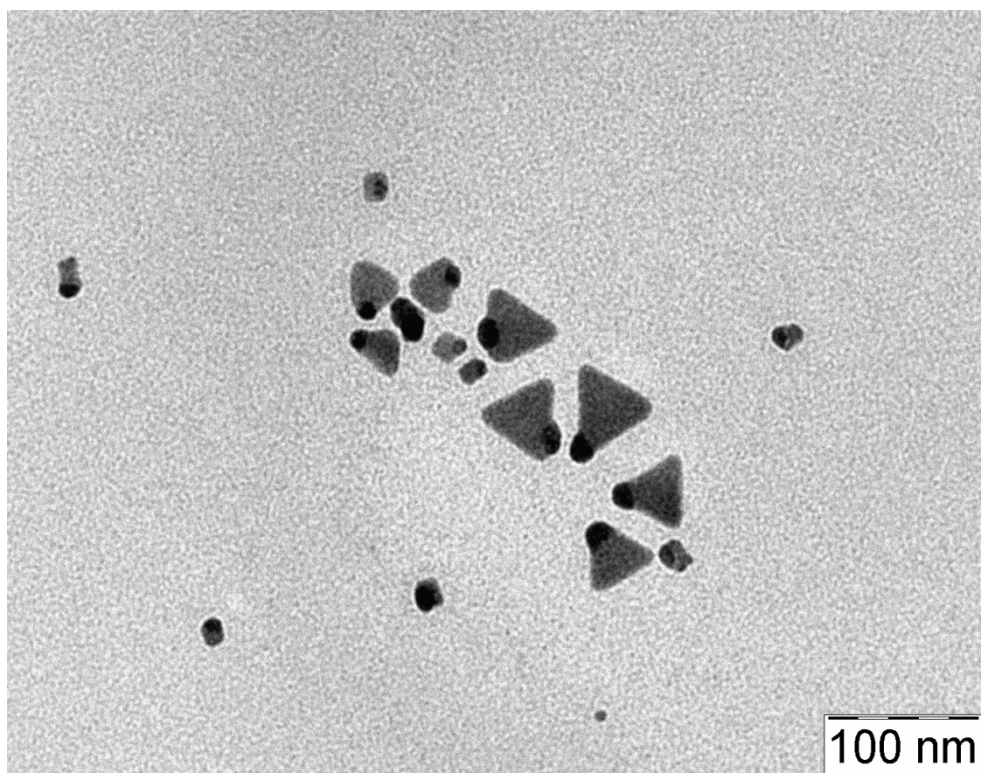
obrázek 32 : Maltózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,005 mol/l



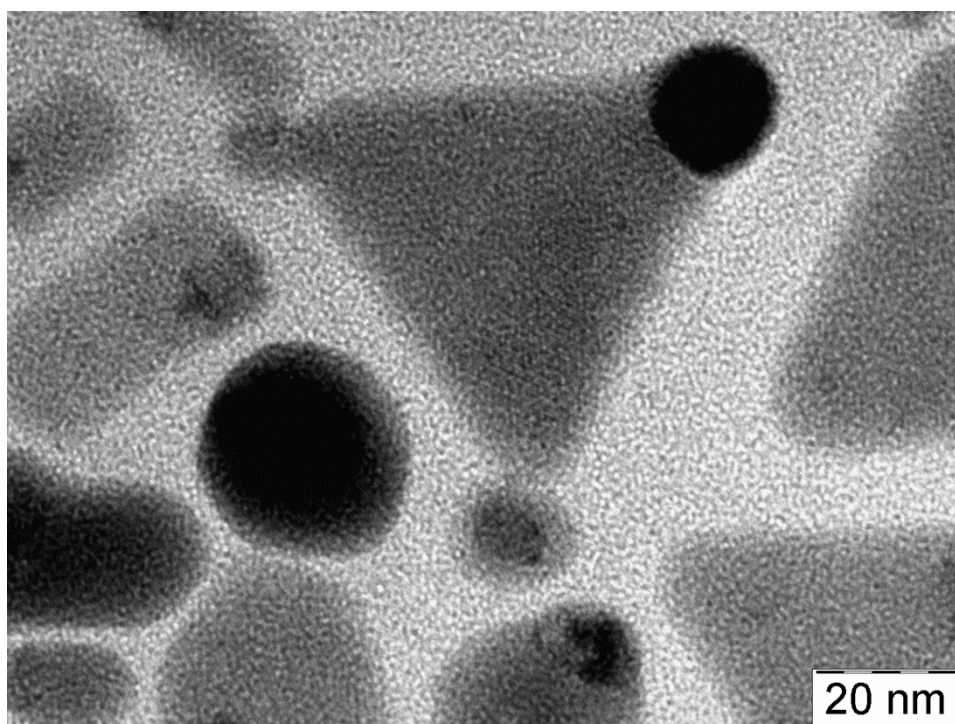
obrázek 33 : Glukózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,0005 mol/l



obrázek 34 : Glukózou redukovaný stříbrný koloid o koncentraci 0,003 mol/l



obrázek 35 : Trojúhelníkové částice glukózou redukováného stříbrného koloidu o koncentraci 0,003 mol/l



obrázek 36 : Přiblížený pohled na trojúhelníkové částice u glukózou redukováného stříbrného koloidu o koncentraci 0,0003 mol/l

Ze získaných výsledků měření závislosti velikosti částic na koncentraci kationického tenzidu CTAC je zřejmé, že při nízkých koncentracích CTAC lze v případě použití glukózy jako redukujícího cukru připravit nanočástice stříbra o velikosti okolo 30-70 nm (v závislosti na koncentraci CTAC). Současně se s koncentracemi tenzidu mění i zeta-potenciál připravených nanočástic stříbra, ovšem na rozdíl od velikosti částic je závislost zeta-potenciálu na koncentraci CTAC nelineární s maximem okolo hodnoty 1 mM. Z tohoto důvodu byla provedena studie stability těchto koloidů s koncentracemi CTAC pod touto hodnotou a nad touto hodnotou.

Na rozdíl od glukózy v případě použití maltózy jako redukujícího cukru nebyla pozorována jednoznačná závislost velikosti připravených částic stříbra na koncentraci přidaného tenzidu a rovněž hodnota zeta-potenciálu nepravidelně kolísala okolo hodnoty cca +25 mV bez zjevné závislosti na koncentraci CTAC. Tento fakt se rovněž projevuje na nízké stabilitě těchto koloidů ve srovnání se stabilitou koloidů připravených redukcí glukózou. Ve většině případů došlo v případě koloidů připravených redukcí maltózou k vysedimentování připravených částic stříbra do druhého, maximálně třetího dne. Proto ani v tomto případě nebyla prováděna s těmito koloidy stabilitní studie. Tyto závěry podporují i UV/VIS spektra disperzí nanočástic stříbra připravených při různých koncentracích CTAC a za použití obou redukčních látek – viz obrázek 23 a 24.

Elektronmikroskopické snímky (viz obrázek 31 až 36) připravených nanočástic stříbra ukazují, že mimo velikosti částic je přítomností CTAC ovlivněna i morfologie připravených nanočástic stříbra a to zejména v případě použití glukózy jako redukujícího cukru. Ze snímků na obrázcích 35 a 36 je zřejmé, že zvýšení koncentrace CTAC vede k tvorbě velmi pravděpodobně destičkových trojúhelníkových částic, kde v jednom z vrcholů je umístěna nanočástice stříbra o velikosti cca 10-20 nm. Tento útvar je velmi originální a nebyl dosud v literatuře popsán. Mechanismus jeho vzniku je ovšem nejasný a vznik těchto částic bude podroben další analýze. Naopak u částic připravených redukcí maltózou nebyl pozorován vliv přítomnosti CTAC na morfologii vznikajících částic stříbra – ty jsou jako v nemodifikovaném systému povětšinou sférické a vysoce polydisperzní, což je hlavní důvod, proč hodnoty průměrné velikosti částic určené z DLS neodpovídají rozměrům částic pozorovaným na TEM snímcích, kde se mimo tyto malé částice objevují i velmi rozměrné objekty, pravděpodobně agregáty primárních nanočástic stříbra.

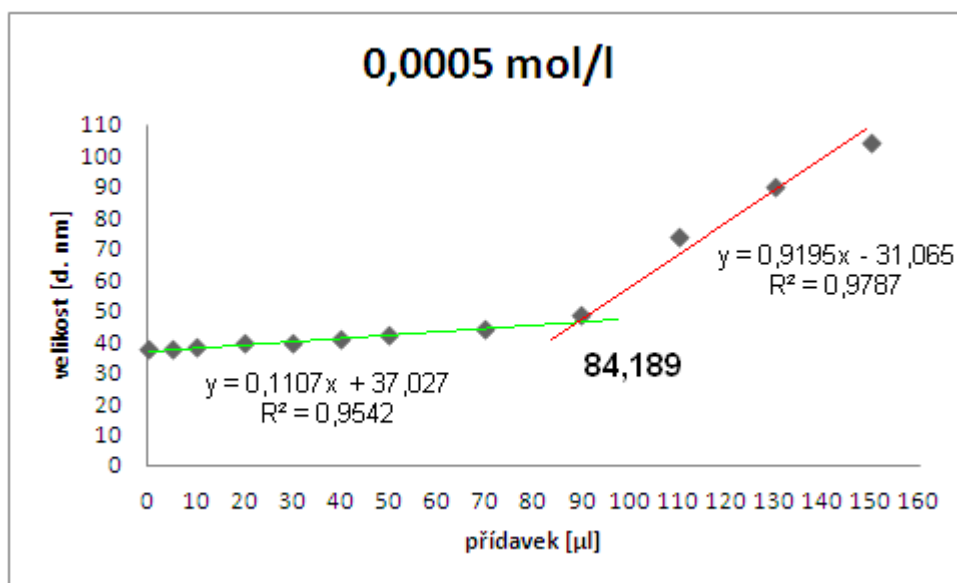
4.3. Stabilizace stanovená titrací polyakrylovou kyselinou

Tabulka 15 popisuje, jak probíhaly experimenty, kdy byly titrovány glukózou redukované koloidy, připravené při koncentraci CTAC 0,005M a 0,0005M. Vlevo jsou přídavky roztoku polyakrylové kyseliny, vpravo dva koloidy, z nichž pro každý je popsána velikost a polydisperzita.

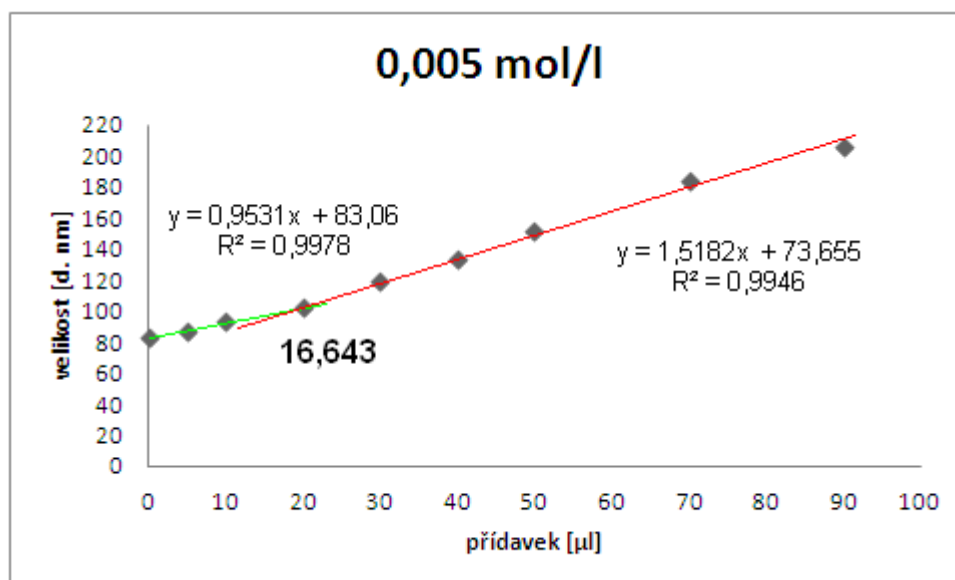
tabulka 15 : Titrace glukózou redukovaných stříbrných koloidů polyakrylovou kyselinou

přídavek roztoku polyakrylové kyseliny [μl]	koncentrace polyakrylové kyseliny v disperzi v objemových procentech	0,005 mol/l		0,0005 mol/l	
		velikost [d. nm]	polydisperzita	velikost [d. nm]	polydisperzita
0	0	83,3	0,345	37,5	0,352
5	0,0002	87,3	0,344	37,9	0,359
10	0,0004	92,9	0,317	38,5	0,335
20	0,0008	102,1	0,319	39,4	0,346
30	0,0012	119,3	0,305	39,7	0,355
40	0,0016	133,5	0,318	40,9	0,331
50	0,0020	151,7	0,304	41,9	0,33
70	0,0028	184,3	0,263	43,9	0,345
90	0,0036	206,5	0,26	48,4	0,332
110	0,0044	částice jsou již moc velké, dále jsem proto v titrování už nepokračoval		74,1	0,369
130	0,0052			90,3	0,383
150	0,0060			104,3	0,425
170	0,0068			89,4	0,61
190	0,0075			614,6	1,21

Pro každý roztok 0,005 mol/l a 0,0005 mol/l) byly sestaveny grafy, které ilustrují závislost velikosti nanočástic na přídavku polyakrylové kyseliny. V grafu pro 0,0005M koloid nebyly zaznamenány poslední dva body (přídavky 170 μl a 190 μl) pro jejich odlehlost.



obrázek 37 : 0,0005M koloid titrovaný polyakrylovou kyselinou



obrázek 38 : 0,005M koloid titrovaný polyakrylovou kyselinou

Průsečík červené a zelené přímky, určuje kritickou agregační koncentraci, od níž velikost částic prudce narůstá. Průsečík zjistíme jednoduchým porovnáním rovnice zelené a červené přímky (v grafech je rovnice zelené přímky vždy více vlevo než rovnice přímky červené). V grafu je objem hodnoty kritické agregační koncentrace znázorněn tučně a pro koncentraci CTAC 0,0005 mol/l je roven 84,189 μl, což odpovídá koncentraci 0,00336 obj. %. Pro 0,005M koloid se rovná 16,643 μl, tedy 0,00057 obj. % Je patrné, že přechod v prvním grafu (obrázek 37) je mnohem zřetelnější než u grafu druhého. To může být způsobeno tím, že 0,0005M koloid obsahuje méně CTAC.

Bylo zjištěno, že vyšší koncentrace CTAC nevede k vyšší stabilitě koloidu. Důvodem je růst velikosti částic s rostoucí koncentrací CTAC, větší částice jsou pak méně agregátně stabilní.

5. ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byl studován vliv kationického tenzidu CTAC na proces přípravy nanočástic stříbra, založený na modifikované Tollensově metodě. V rámci přípravy nanočástic stříbra byly využity dva základní redukující cukry – glukóza a její dimer maltóza. Získané výsledky ukázaly, že v případě použití glukózy jako redukujícího cukru dochází ke zřetelnému ovlivnění procesu redukce přítomností CTAC. S rostoucí koncentrací CTAC dochází ke zvětšování průměrné velikosti připravených nanočástic, závislost zeta-potenciálu těchto částic ovšem není tak jednoznačná vzhledem k množství přidaného tenzidu. U tohoto parametru prochází závislost maximem, což mimo jiné ovlivňuje i stabilitu připravených disperzí, kdy rostoucí koncentrace tenzidu automaticky nevede k růstu agregátní stability připravených částic stříbra. Zajímavé bylo i to, že v tomto případě přítomnost kationického tenzidu CTAC ovlivnila i morfologii připravených nanočástic stříbra – v disperzi se objevil nezanedbatelný podíl trojúhelníkových částic.

V případě použití maltózy jako redukujícího cukru neovlivnil přidaný tenzid výsledné částice tak významně jako v případě glukózy. Nebyla nalezena jednoznačná závislost velikosti částic i jejich zeta-potenciálu na dávce CTAC. Rovněž vliv tenzidu na morfologii připravených částic nebyl tak výrazný jako v případě použití glukózy jako redukujícího cukru.

Na závěr byly vybrány koloidy o koncentracích CTAC 0,0005 mol/l a 0,005 mol/l ke ztitrování polyakrylovou kyselinou. Kritické koagulační koncentrace přidávané kyseliny byly zjištěny pro 0,0005M koloid na 0,00336 obj. % a pro 0,005M koloid na 0,00057 obj. %. Zvýšení koncentrace CTAC nevede k vyšší stabilitě koloidu.

Ve všech případech (přidávání CTAC i polyakrylové kyseliny) koloid postupně tmavnul a měnil tak zbarvení do hněda v důsledku agregace nanočástic stříbra.

6. SUMMARY

As is written in an Introduction and Abstract, this bachelor thesis would like to introduce reader with colloid chemistry. To do so, there is a Theoretical part of work. The basic knowledge gained from different sources is gathered there. Theoretical part of work can be divided into four parts. First part consults solutions, dispersions and explains world *nano*. Second part introduces us into general properties of colloid system. In electrical properties, there is mentioned also zeta/potential, which is important for this work. Third part deals with measurement of nanoparticles, exactly what diameter do they have. Fourth part is not physical chemistry but organic. Something about surfactants can be found there, especially cetyl trimethylammonium chloride.

In an Experimental part is written, what chemicals and instruments were used during the work in laboratory. Also syntheses of colloids and a titration with polyacrylic acid is explained there. I inserted also pictures of instruments but only of those I worked with. Pictures of automatic pipettes etc. aren't included, although also this stuff can be called instrument.

Results and Discussion are composed mainly of tables and pictures. In tables can be found, how were experiments going. It can be found here, that on the one hand, sizes of colloids with maltose are problematic, while zeta-potential is more or less fine. On the other hand, colloids with glucose had good size (depending at amount of added CTAC), but zeta-potentials were problematic. At the beginning of this part are also unmodified colloids with no surfactant added. They can be used in comparing with colloids with CTAC. Results and Discussion describes also titration of two colloids of different concentrations by polyacrylic acid and determines a critical volume, from which the size of nanoparticles is growing importantly.

Results and Discussion contains also pictures from electron microscope. Two microscopes were used, scanning (SEM) and transmission (TEM). Interesting particles with shapes of triangle were found using TEM. Only colloid of CTAC concentration 0,003 mol/l contained them.

Chapter 5 – Ending summarises results of experiments and explains them.

At the end of work, there is of course the list of sources, where literature can be found and it can be used also as links for those, who are interested in topic and want to know more.

7. SEZNAM LITERATURY

- [1] SIVERA, M. *Studium stabilizace nanočástic stříbra roztoky želatiny*, bakalářská práce, Univerzita Palackého v Olomouci 2009
- [2] HOLMBERG, K. *Handbook of applied surface and colloid chemistry* [CD]. SHAH, D. O., SCHWUGER, M. J. Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 2002, svazek 1 – 2. ISBN 0-471-49083-0
- [3] KVÍTEK, L., PANÁČEK, A. *Základy koloidní chemie*. 1. vydání. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. Skripta. ISBN 978-80-244-1669-4
- [4] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2005 [citováno 10.4.2013]. P. 011. verze 1.0. ISBN 80-7080-579-X. dostupné z www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-pdf/011.html>
- [5] ŠČUKIN, E. D., PERCOV, A. V., AMELINOVÁ, E. A. *Koloidní chemie*. Praha: Academia Praha. 1990
- [6] MAREČEK, A., HONZA, J. *Chemie pro čtyřletá gymnázia: 1. díl*. 3. opravené vydání. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 1998. ISBN 80-7182-055-5
- [7] KOMERS, K. *Základy koloidní chemie*. 1. vydání, dotisk. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996. ISBN 80-7194-045-3
- [8] BERG, J. C. *An Introduction to Interfaces & colloids : The Bridge to Nanoscience*. Singapur. : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. ISBN 13 978-981-4293-07-5
- [9] DUNCAN, S. J., *Introduction to surface and colloid chemistry*. Oxford: Elsevier Science, 1992, 4. edice
- [10] KLOUDA, P. *Fyzikální chemie*. 2. vydání. Ostrava: Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4
- [11] POUCHLÝ, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, 3. edice. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008, ISBN 978-80-7080-674-6
- [12] COSGROVE, T. *Colloid science: Principles, methods and aplicatios* [CD]. Bristol: John Wiley & Sons Ltd, 2010, vydání 2. ISBN 978-1-4443-2019-0
- [13] SOUKUPOVÁ, J., KVÍTEK, L., PANÁČEK, A., NEVĚČNÁ, T., ZBOŘIL, R. Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles (NPs) prepared via

- modified Tollens process. *Material chemistry and physics*, March 2008, vol. 111, s. 77 – 81
- [14] KNAUF, K. *Physikochemische Charakterisierung homologer kationischer Tenside und deren Wechselwirkung mit Modellmembranen bestehend aus DMPC und DMPG*. disertační práce, Univerzita Martina Luthera v Halle-Wittembergu 1978
- [15] JITENDRA, M., DHARMESH, V., PRASHANT, B. Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. *Thermochimica Acta*. November 2004, vol. 428, s. 147 – 155
- [16] PANÁČEK, A., KVÍTEK, L., PRUCEK, R., KOLÁŘ, M., VEČEŘOVÁ, R., PIZŮROVÁ, N., SHARMA, V.K., NEVĚČNÁ, T., ZBOŘIL, R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterisation, and their antibacterial activity. *Journal of physical chemistry*, June 2006, vol. 110, s. 16248 – 16253
- [17] KVÍTEK, L., PRUCEK, R., PANÁČEK, A., NOVOTNÝ, R., HRBÁČ, J., ZBOŘIL, R. The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, December 2004, vol. 15, s. 1099 – 1105
- [18] KVÍTEK, L., PANÁČEK, A., SOUKUPOVÁ, J., KOLÁŘ, M., VEČEŘOVÁ, R., PRUCEK, R., HOLECOVÁ, M., ZBOŘIL, R. Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs). *The Journal of Physical Chemistry C*, December 2007, vol. 112, s. 5825 - 5834
- [19] HANÁK, O. *fch.upol.cz* [online]. 5.1.2013 [citováno dne 26.4.2013]. <<http://fch.upol.cz/>>
- [20] *www.rcptm.com/cs/* [online]. [citováno dne 26.4.2013]. <<http://www.rcptm.com/cs/>>