

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

**STUDIUM FÁZOVÉHO PŘENOSU NANOČÁSTIC KOVŮ
Z VODNÉ DO ORGANICKÉ FÁZE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce:

Bc. Kateřina Jachanová

Studijní obor:

Materiálová chemie

Vedoucí bakalářské práce:

Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2013

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a veškeré literární prameny jsem uvedla v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....
Kateřina Jachanová

Poděkování

Na tomto místě bych především chtěla poděkovat panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za jeho cenné rady a připomínky, které mi ochotně poskytoval, a za odborné vedení při vypracování mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Alešovi Panáčkovi, PhD. za pořízení TEM snímků, Mgr. Kláře Šafářové, PhD. za pořízení SEM snímků a Mgr. Janu Kolaříkovi a Mgr. Anně Balzerové za měření AAS.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mé rodině a přátelům za toleranci a podporu při studiu.

Bibliografická identifikace

| | |
|--------------------------|---|
| Jméno a příjmení autora: | Kateřina Jachanová |
| Název práce: | Studium fázového přenosu nanočástic kovů z vodné do organické fáze |
| Typ práce: | Diplomová |
| Pracoviště: | Katedra fyzikální chemie |
| Vedoucí práce: | doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc. |
| Rok obhajoby práce: | 2013 |
| Abstrakt: | Cílem diplomové práce bylo realizovat fázový přenos nanočástic kovů z vody do organického rozpouštědla se zaměřením na fázový přenos nanočástic stříbra za použití katalyzátorů fázového přenosu - oktadecylamin, oktadekanthiol, methoxy PEG thiol. Nanočástice stříbra byly připraveny borohydridovou metodou za stabilizace polyethylenglykolem. Pro fázový přenos byla testována tři nemísitelná organická rozpouštědla - cyklohexanon, chloroform a hexan. Připravené nanočástice byly analyzovány UV/VIS a AAS spektroskopií, metodou DLS, TEM a SEM mikroskopií. |
| Klíčová slova: | nanočástice stříbra, cyklohexanon, chloroform, hexan, polyethylenglykol, oktadecylamin, oktadekanthiol, methoxy PEG thiol |
| Počet stran: | 71 |
| Počet příloh: | 0 |
| Jazyk: | čeština |

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Kateřina Jachanová

Title: Study of Phase Transition of Metal Nanoparticle from Water to Organic Medium

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Master

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2013

Abstract: The aim of diploma thesis was to realization phase transfer of metal nanoparticles from water to organic solvent focusing on phase transfer of silver nanoparticles by using phase transfer catalysts - octadecylamine, octadecanethiol, methoxy PEG thiol. Silver nanoparticles were prepared by borohydride reduction in the present of poly(ethylene glycol). Three immiscible organic solvents - cyclohexanone, chloroform and hexane were tested. Prepared and transferred nanoparticles were analyzed by UV/VIS and AAS spectroscopy, using DLS, TEM and SEM microscopy.

Keywords: silver nanoparticles, cyclohexanone, chloroform, hexane, poly(ethylene glycol), octadecylamine, octadecanethiol, methoxy PEG thiol

Number of pages: 71

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

| | |
|--|----|
| 1. Úvod | 8 |
| 2. Teoretická část..... | 10 |
| 2.1. Disperzní soustavy | 10 |
| 2.2. Koloidně disperzní soustavy | 11 |
| 2.3. Vlastnosti koloidně disperzních soustav | 13 |
| 2.3.1. Kinetické vlastnosti | 13 |
| 2.3.1.1. Brownův pohyb | 13 |
| 2.3.1.2. Difúze | 13 |
| 2.3.1.3. Sedimentace | 15 |
| 2.3.1.4. Osmóza..... | 15 |
| 2.3.2. Reologické vlastnosti..... | 16 |
| 2.3.2.1. Viskozita kapalin a disperzních soustav | 16 |
| 2.3.3. Elektrické vlastnosti | 17 |
| 2.3.3.1. Elektrická dvojrstva | 17 |
| 2.3.3.2. Elektrokinetické jevy | 18 |
| 2.3.4. Optické vlastnosti | 19 |
| 2.3.4.1. Absorpce záření..... | 19 |
| 2.3.4.2. Rozptyl světla..... | 19 |
| 2.4. Příprava koloidně disperzních soustav | 21 |
| 2.4.1. Dispergační metody..... | 21 |
| 2.4.1.1. Laserová ablace | 22 |
| 2.4.2. Kondenzační metody | 22 |
| 2.4.2.1. Borohydridová metoda..... | 22 |
| 2.4.2.2. Citrátová metoda | 23 |
| 2.4.2.3. Tollensova metoda | 23 |
| 2.4.2.4. Redukce působením UV záření..... | 23 |
| 2.4.2.5. Redukce působením γ záření..... | 24 |
| 2.4.2.6. Biologické metody | 24 |
| 2.5. Stabilita koloidně disperzních částic..... | 25 |
| 2.5.1. Stabilizace elektrickou dvojrstvou | 25 |
| 2.5.2. Stérická stabilizace | 25 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.6. | Katalyzátory fázového přenosu | 26 |
| 3. | Experimentální část | 28 |
| 3.1. | Chemikálie | 28 |
| 3.2. | Přístroje a zařízení | 28 |
| 3.3. | Příprava nanočástic stříbra a jejich fázový přenos voda – organické rozpouštědlo | 29 |
| 3.3.1. | Stabilizace nanočástic stříbra | 30 |
| 4. | Výsledky a diskuze | 34 |
| 4.1. | Vliv ODA na fázový přenos nanočástic stříbra v soustavě voda – organické rozpouštědlo | 34 |
| 4.1.1. | System voda – hexan | 34 |
| 4.1.2. | System voda – chloroform..... | 36 |
| 4.1.3. | System voda - cyklohexanon..... | 42 |
| 4.1.4. | Shrnutí výsledků vlivu ODA | 47 |
| 4.2. | Vliv ODT na fázový přenos nanočástic stříbra v soustavě voda – organické rozpouštědlo | 48 |
| 4.2.1. | System voda – hexan | 49 |
| 4.2.2. | System voda – chloroform..... | 49 |
| 4.2.3. | System voda - cyklohexanon..... | 53 |
| 4.2.4. | Shrnutí výsledků vlivu ODT | 55 |
| 4.3. | Vliv mPEG-SH na fázový přenos nanočástic stříbra v soustavě voda – organické rozpouštědlo..... | 56 |
| 4.3.1. | System voda – chloroform..... | 56 |
| 4.3.2. | Shrnutí výsledků vlivu mPEG-SH..... | 62 |
| 5. | Závěr..... | 63 |
| 6. | Summary..... | 65 |
| 7. | Seznam použité literatury | 67 |
| 8. | Seznam použitých zkratk | 70 |

1. Úvod

Nanočástice kovů vykazují v důsledku své velikosti a chemické povahy zajímavé vlastnosti jak z hlediska základního výzkumu, tak i z hlediska jejich využití v praxi. Jedná se především o vlastnosti optické, elektrické a katalytické, díky kterým se staly aplikačně zajímavým materiálem a předmětem dlouhodobého výzkumu vzrůstajícího počtu pracovišť zabývajících se oblastí nanotechnologií [1].

Způsobem přípravy lze kontrolovat velikost a tvar syntetizovaných částic a tím i vlastnosti disperzních soustav. Pro přípravu nanočástic kovů existuje řada fyzikálně-chemických postupů jako je laserová ablace, redukce ultrazvukem, ultrafialovými paprsky či gama zářením [2]. Nejpoužívanější metodou přípravy je však jejich chemická syntéza redukcí rozpustných solí anorganickými i organickými redukčními činidly za současného použití povrchově aktivních látek a polymerů - stabilizátorů vznikajících disperzí nanočástic. Touto cestou lze nanočástice kovů připravit ve vodném prostředí i v nepolárních organických rozpouštědlech [3]. Ovšem malá polarita běžných organických rozpouštědel, tedy i malá rozpustnost kovových solí v takovém prostředí má za následek nízkou stabilitu vznikající disperze nanočástic během redukční syntézy [4].

Fázový přenos nanočástic kovů směrem z vodného prostředí do nepolárního tak představuje vhodnou alternativu přípravy nanočástic v organických rozpouštědlech, kdy je třeba modifikovat částice tak, aby byly pro daný přenos dostatečně hydrofobní. Jako modifikátory (též katalyzátory fázového přenosu) slouží k tomuto účelu thio a aminoorganické sloučeniny (ODT, ODA) [5, 6]. Fázový přenos částic do nepolárního prostředí závisí i na mnoha jiných faktorech. Například, zda byly ke stabilizaci nanočástic použity ještě jiné látky (např. PAL, které snižují mezifázovou energii soustavy), efektivita přenosu závisí i na velikosti částic - čím menší částice jsou, tím snadněji k přenosu dochází [3, 7]. Vhodné použití směsných systémů PAL - polymer pro fázové přenosy nanočástic kovů z vodné do organické fáze umožňuje rovněž tvorbu organizovaných monovrstev koloidních nanočástic na rozhraní voda organické rozpouštědlo, které mohou být přeneseny na pevný povrch za použití vhodné technologie pro další využití v praxi [5].

Nanočástice kovů, především nanočástice kovů ušlechtilých a z nich pak nanočástice stříbra, zaujímají důležité místo v oblasti nanotechnologií, protože se jedná o jeden z nanomateriálů, který velmi rychle proniká i do běžné lidské praxe. Jedna z možností jejich využití je povrchem zesílená Ramanova spektroskopie, citlivá metoda umožňující kvantitativní i kvalitativní analýzu. V neposlední řadě nacházejí nanočástice stříbra uplatnění v konstrukci nových chemických senzorů a díky své vysoké antimikrobiální aktivitě i v medicínské a kosmetické praxi [1, 2].

Z těchto důvodů se cílem mé práce stal výzkum realizace fázového přenosu nanočástic kovů z vodné do organické fáze se zaměřením na fázový přenos nanočástic stříbra. Hlavní pozornost je v práci soustředěna na vliv povrchově aktivních látek a modifikátorů přidaných do studovaného systému na průběh a efektivitu celého procesu fázového přenosu i výsledné vlastnosti nanočástic stříbra.

2. Teoretická část

První zmínky o nanočásticích ušlechtilých kovů pocházejí již ze starověkého Egypta a Číny. V té době bylo objeveno tzv. „rozpustné zlato“, které bylo používáno k estetickým a léčivým účelům. Mezi estetické účely patřila například výroba rubínového skla a barvení keramiky, mezi léčivé diagnóza syfilisu nebo epilepsie. Ovšem základy dnešního oboru nanotechnologie byly položeny v podobě koloidní chemie až v roce 1861, kdy byl na základě provedených výzkumu navržen Thomasem Grahamem nový termín „koloid“ (latinsky kolla), tedy látka podobná klišu pro systémy, ve kterých jsou velmi malé částice jedné látky rozptýleny v homogenním prostředí jiné látky [8, 9].

2.1. Disperzní soustavy

Disperzní soustavy tvoří dvě základní části, z nichž jedna je disperzní podíl, který je ve formě částic rozptýlen ve spojitém disperzním prostředí - druhá základní část. Jestliže tvoří disperzní podíl a disperzní prostředí jednu fázi, nazývá se disperzní soustava *homogenní*. Jestliže tvoří fáze dvě, nazývá se disperzní soustava *heterogenní* a o disperzním podílu pak mluvíme jako o disperzní fázi. Hranice, která tak vzniká mezi dvěma fázemi, se nazývá *fázové rozhraní* [10, 11].

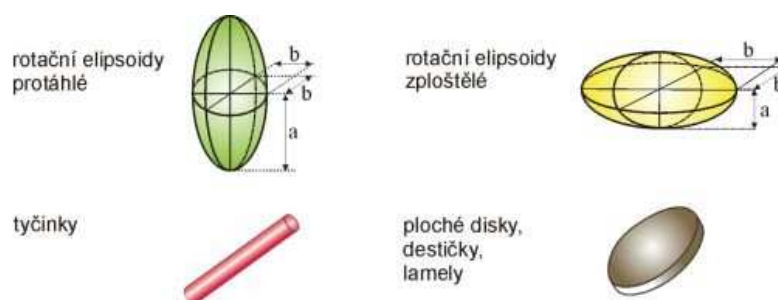
Podle *stupně disperzity*, tedy převrácené hodnoty rozměru disperzních částic, lze disperzní soustavy rozdělit na hrubé disperze, koloidní disperze a analytické disperze. Částice *hrubě disperzních systémů* jsou viditelné optickým mikroskopem (systém mikrodisperzní) či pouhým okem (systém makrodisperzní). Částice *analyticky disperzních systémů* však nejsou viditelné ani elektronovým mikroskopem. *Koloidně disperzní* systémy pak tvoří oblast ležící mezi zmíněnými dvěma systémy [10]. Přibližné rozsahy velikostí částic a příklady disperzních systémů jsou uvedeny v tabulce 1.

Systém, ve kterém mají částice stejnou velikost, se nazývá *monodisperzní*. Naopak, systém, ve kterém se vyskytují částice různých velikostí, se nazývá *polydisperzní*. Pro popis takového systému je třeba udat distribuční funkci velikostí disperzních částic, kterou znázorňujeme pomocí distribuční křivky [12].

Tabulka 1: Rozdělení disperzních soustav podle velikosti částic disperzního podílu [12].

| | Hrubá disperze | Koloidní disperze | Analytická disperze |
|---------------------|--------------------|--|--|
| Velikost částic d | $d > 10^{-6}$ m | $10^{-6} - 10^{-9}$ m | $d < 10^{-9}$ m |
| Příklad systému | prach, emulze, dým | micelární koloidní roztoky, roztoky makromolekulárních sloučenin | pravé roztoky nízkomolekulárních látek |

Mnoho základních vlastností disperzních soustav (např. filtrovatelnost, rozptyl světla) výrazně závisí nejen na velikosti částic disperzního podílu, ale i na jejich tvaru. Disperzní soustavy, jejichž částice mají stejné rozměry ve třech prostorových směrech (izometrické částice), se nazývají *korpuskulárně disperzní*. Soustavy, kdy převládá jeden rozměr nad dvěma a částice tak mají vzhled tyčinek nebo vláken, se nazývají *fibrilárně disperzní*. A konečně, soustavy, kdy převládají dva rozměry a částice mají vzhled destiček nebo lamel, se nazývají *laminárně disperzní*. V případě fibrilárních a laminárních částic se jedná o částice anizometrické [10, 13].



Obr. č. 1: Modely anizometrických částic [14]

2.2. Koloidně disperzní soustavy

Koloidní disperze jsou tvořeny částicemi, jejichž rozměry se řádově pohybují od několika nanometrů po zlomky mikrometrů a nelze je tedy pozorovat optickými mikroskopy [9].

Koloidně disperzní soustavy se obecně nazývají *sol*y, které lze rozdělit do osmi skupin na základě skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí,

jak je uvedeno v tabulce 2. Disperzní soustavy s plynným disperzním prostředím se nazývají *aerosoly* (aero = vzduch), disperzní soustavy s kapalným disperzním prostředím se nazývají *lyosoly* (lyos = rozpouštědlo).

Tabulka 2: Klasifikace koloidně disperzních soustav na základě skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí [9, 11].

| Disperzní prostředí | Disperzní fáze | Koloidně disperzní soustavy | Příklad |
|---------------------|----------------|-----------------------------|--|
| plynné | plynná | netvoří koloid | - |
| | kapalná | aerosol | mlhy |
| | pevná | aerosol | prachy, prášky |
| kapalné | plynná | pěna | vroucí kapalina |
| | kapalná | emulze | surová ropa |
| | pevná | lyosol | pasty |
| pevné | plynná | tuhá pěna | pěnový beton |
| | kapalná | tuhá emulze | struktura buněk tkáně živých organismů |
| | pevná | tuhý lyosol | rubínové sklo |

Podle vzájemných mezimolekulových interakcí na fázovém rozhraní lze rozdělit koloidně disperzní soustavy na tři typy, a to na lyofobní, lyofilní a micelární koloidy.

V případě *lyofobních* koloidů se jedná o heterogenní systémy, kde kohezní síly převládají nad adhezními a fázové rozhraní výrazně ovlivňuje vlastnosti disperzního podílu a disperzní složky. Pro lyofobní koloidy je charakteristické, že nejsou termodynamicky stálé a bez stabilizace zanikají. Pro jejich přípravu je potřeba dodat dostatečné množství energie. Disperzním podílem je obvykle anorganická látka. Do této skupiny patří soly, emulze nebo například pěny.

U *lyofilních* koloidů se naopak jedná o homogenní systémy, kde adhezní síly převažují nad kohezními. Pro lyofilní koloidy je charakteristické, že vznikají samovolně a také jsou termodynamicky stabilní. Disperzní fázi představují vysokomolekulární organické látky. Příkladem těchto koloidů jsou vodné roztoky přírodních polymerů – bílkovin, želatiny, albuminu.

Micelární koloidy jsou jinak také nazývané asociativní, protože vznikají samovolně reverzibilní asociací – shlukováním – molekul povrchově aktivních látek

(tenzidů) za vzniku micel. Micelární koloidy jsou termodynamicky stabilní a nacházejí využití při regulaci stability mnohých disperzních soustav [9 - 11].

2.3. Vlastnosti koloidně disperzních soustav

2.3.1. Kinetické vlastnosti

Dostatečně malé částice disperzního podílu se zapojují do tepelného pohybu a tím dochází ke vzniku jevů charakteristických pro roztoky molekul v disperzních soustavách – jevů jako difúze nebo osmóza. Tyto jevy nelze pozorovat u hrubých disperzí, jejichž částice se díky své velké hmotnosti nemohou zapojit do tepelného pohybu.

Výzkumu kinetických vlastností se dá velmi dobře využít ke studiu koloidních disperzí, především ke stanovení stupně disperzity a rozdělení částic dle velikostí [9].

2.3.1.1. Brownův pohyb

Brownův pohyb pojmenovaný po anglickém botanikovi Robertu Brownovi je charakteristický chaotický pohyb koloidních částic v disperzním prostředí způsobený molekulami disperzního prostředí, které vlivem tepelného pohybu do částic narážejí a mění jejich směr. Částice pak vykonávají translační a rotační pohyb. Brownův pohyb je závislý na teplotě, jeho intenzita roste se zvyšující se teplotou (roste pohybová energie molekul) a zmenšující se velikostí částic [11, 13].

R. Brown tento pohyb poprvé pozoroval u pylových zrn rozptýlených ve vodě a obdobnými pokusy s částicemi rozličných látek ověřil, že neustálý a nepravidelný pohyb částic lze pozorovat nezávisle na charakteru látky při dostatečném rozmělnění [9].

2.3.1.2. Difúze

Difúze je důsledek translačního pohybu částic – projevem Brownova pohybu. Hnací silou difúze je koncentrační gradient. Částice se rozptylují (*difundují*) z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí o nižší koncentraci ve snaze dosáhnout rovnováhy v celém systému.

První zákon difúze v roce 1855 formuloval A. E. Fick, proto je známý jako I. Fickův zákon; Rychlost difúze neboli difúzní tok J_i je ve stacionárním prostředí definován jako látkové množství látky, která projde za jednotku času jednotkovou plochou kolmo ke směru difúze, a je přímo úměrný koncentračnímu gradientu dc_i/dx .

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

kde D je difúzní koeficient [9, 10].

V roce 1908 A. Einstein odvodil vztah, později pojmenovaný jako Einsteinova rovnice, podle kterého je možné vypočítat rozměr koloidních částic z rychlosti jejich difúze:

$$D = \frac{kT}{B} \quad (2)$$

kde k představuje Boltzmannovu konstantu, T termodynamickou teplotu a B koeficient tření.

Pro kulové částice platí Stokesova rovnice:

$$B = 6\pi\eta r \quad (3)$$

kde je koeficient tření B přímo úměrný viskozitě prostředí η a poloměru částice r [11].



Obr. č. 2: Difúze v praxi – luhování čaje [15]

2.3.1.3. Sedimentace

Sedimentace je děj, kdy se částice disperzní fáze vlivem gravitační síly pohybují (*sedimentují*) ve směru gravitačního pole. Gravitačnímu působení podléhají hrubé a koloidní disperze. Částice menší než 100 nm díky intenzivnímu Brownovu pohybu nepodléhají gravitačnímu působení a označují se jako kineticky (sedimentačně) stálé. Sedimentace probíhá do doby, dokud se gravitační síla nevyrovná síle viskózního odporu, která proti ní působí – než se ustaví sedimentační rovnováha. Rychlost sedimentace lze vyjádřit vztahem:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (4)$$

kde r je poloměr částice, ρ je hustota disperzních částic, ρ_0 je hustota disperzního prostředí, g je gravitační zrychlení a η je viskozita disperzního prostředí.

V praxi se sedimentace většinou provádí použitím centrifug, na disperzní částice tak působí mnohem větší síla odstředivá místo síly gravitační, čímž se výrazně urychlí ustavení sedimentační rovnováhy. Vztah pro rychlost sedimentace potom vypadá takto:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega x}{9\eta} \quad (5)$$

kde ω představuje úhlovou rychlost a x vzdálenost od osy otáčení [9, 13].

2.3.1.4. Osmóza

Osmóza je děj, kdy se různé koncentrace roztoků stýkají přes polopropustnou (semipermeabilní) membránu (latinsky *membrana* = pergamen). Molekuly rozpouštědla pronikají skrz membránu z prostředí o nižší koncentraci do prostředí o vyšší koncentraci. Hnací silou osmózy je osmotický tlak π , který je pro velmi zředěné roztoky definován jako součin molární koncentrace c , univerzální plynové konstanty R a termodynamické teploty T . Tento vztah se nazývá van't Hoffova rovnice:

$$\pi = cRT \quad (6)$$

Na principu osmózy jsou postavené separační metody jako například dialýza nebo ultrafiltrace [11, 13].

2.3.2. Reologické vlastnosti

Reologie je věda, která se zabývá studiem změn tvarů látek působením vnějších mechanických sil. V užším pojetí se zabývá deformací a tokem hmoty.

Podle způsobu chování hmoty rozdělujeme materiály na plastické, viskoelastické a elastické. Mezními případy reologického chování jsou newtonský tok a hookeovská elasticita. Většina materiálů vykazuje viskoelastické chování, jejich odezva na vnější silové působení je kombinací jak viskózních tak elastických projevů [16].

2.3.2.1. Viskozita kapalin a disperzních soustav

Viskozita je fyzikální veličina, jež je závislá na přitažlivých mezimolekulových silách. Čím větší přitažlivá síla mezi částicemi, tím viskóznější kapalina. Důsledkem je brzděný pohyb kapaliny, který se nazývá *proudění*. Při pomalém pohybu kapaliny ve vrstvách nastává *laminární* proudění. A naopak, při rychlém pohybu kapaliny vznikají víry, nastává proudění *turbulentní*.

Brzdnou sílu F , která působí na plochu vrstvy kapaliny S , popisuje Newtonův zákon viskózního toku:

$$F = -\eta S \frac{dv}{dx} \quad (7)$$

kde η je dynamická viskozita a dv/dx představuje gradient rychlosti.

Kapaliny, pro které platí Newtonův zákon, se nazývají *newtonské*. Řadí se mezi ně čisté kapaliny a rovněž pravé roztoky. V opačném případě se jedná o kapaliny *nenewtonské*, mezi které se řadí koloidní disperze, emulze či suspenze.

U některých koloidně disperzních systémů klesá viskozita v závislosti na čase působením síly. Pokud je poté systém zanechán v klidovém stavu, viskozita opět dosáhne prvotní hodnoty. Tomuto jevu se říká *tixotropie*, který se uplatňuje v praxi například při natírání barev. Opačnému jevu se říká *reopexie* [11, 17]. Jedním z mála příkladů reopexie je vodná suspenze škrobu, která nachází uplatnění například v materiálech používaných pro potravinářské účely [18, 19].

2.3.3. Elektrické vlastnosti

Přítomnost elektrického náboje ve fázi a na rozhraní fází v disperzních systémech je příčinou jejich charakteristických elektrických vlastností a jejímž následkem vznikají elektrokinetické jevy. Elektrický náboj fázového rozhraní ovlivňuje stabilitu disperzních systémů [20].

2.3.3.1. Elektrická dvojvrstva

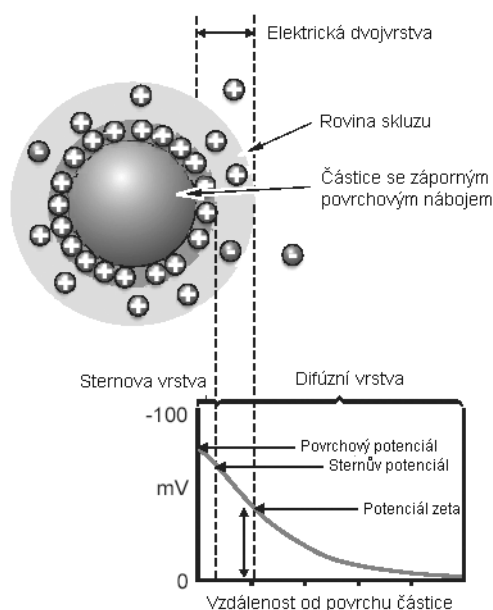
Elektrická dvojvrstva je útvar, který se může utvořit na fázovém rozhraní, včetně rozhraní částice – disperzní prostředí. Ionizací povrchových vrstev nebo adsorpcí malých iontů může částice získat elektrický náboj. Nabitý povrch částice pak vyvolá elektrické pole, jehož působením se ionty opačného znaménka k nabitému povrchu přitahují, zatímco ionty stejného znaménka se odpuzují. Takto vzniklé uspořádání se nazývá elektrická dvojvrstva, pro jejíž popis existuje několik modelů [13, 21].

První jednodušší model sestavil Helmholtz, proto je tento model známý jako *Helmholtzův*. Helmholtz viděl spojitost mezi elektrickou dvojvrstvou a deskovým kondenzátorem. Tak jako se kondenzátor skládá ze dvou desek, které odděluje dielektrikum, tak se elektrická dvojvrstva skládá ze dvou vrstev, kdy jedna je tvořena nábojem částic a druhá přitahovanými protiionty [9].

Protože první model neodpovídal skutečnosti, vypracovali pánové *Gouy a Chapman* model vylepšený. Podle nich ionty první vrstvy nepoutají ekvivalentní počet protiiontů, protože se ionty vlivem difúze pohybují a rozptylují se do celého objemu kapaliny. První vrstvě iontů se proto říká kompaktní, druhá vrstva se nazývá difúzní. *Gouy a Chapman* však neuvažovali skutečné rozměry iontů, a proto byl nevyhovující i jejich model.

Třetí model elektrické dvojvrstvy, který nejlépe odpovídá skutečnosti, sestavil Stern. Proto se tento model nazývá *Sternův*. Kompaktní vrstvu utváří ionty vázané na povrchu částice a Sternova vrstva, kterou utváří protiionty vázané adsorpčními silami. Difúzní vrstvu utváří protiionty vázané ke kompaktní vrstvě elektrostatickými silami. Jelikož kompaktní vrstva je pohyblivou částí (putuje systémem spolu s částicí) a difúzní vrstva naopak nepohyblivou částí elektrické dvojvrstvy, existuje mezi nimi rozhraní, kterému se říká pohybové rozhraní.

Potenciál na tomto pohybovém rozhraní se nazývá *elektrokinetický (zeta ζ) potenciál*. S rostoucí koncentrací elektrolytu difundují protiionty blíž ke kompaktní vrstvě, tím se difúzní vrstva zmenšuje a hodnota elektrokinetického potenciálu klesá. Klesá tím i stabilita disperzních částic a důsledkem je jejich agregace tak jak to popisuje teorie stability koloidních částic nazvaná DLVO [11, 21].



Obr. č. 3: Sternův model elektrické dvojevrstvy [22]

2.3.3.2. Elektrokinetické jevy

Jedním z elektrokinetických jevů je *elektroforéza*. Částice disperzní fáze migrují vlivem stejnosměrného elektrického pole. Rychlost migrace nabitých částic se liší. Elektroforéza se v praxi využívá k separaci látek právě na základě jejich rozdílných pohyblivostí. Příkladem technické aplikace je čištění léčivých sér nebo čištění kaolinu. Novější variantou elektroforézy je izotachoforéza, která se v praxi používá například ke stanovení škodlivých látek v biologických vzorcích [13, 23].

Sedimentační potenciál vzniká při sedimentaci nabitých částic v odstředivém nebo gravitačním poli. Jedná se o opačný jev k elektroforéze, který v běžné praxi nemá význam.

Mezi elektrokinetické jevy patří také *elektroosmóza*, kdy se kapalná disperzní fáze pohybuje vlivem vnějšího elektrického pole skrz nepohyblivou

disperzní fázi. V praxi se elektroosmózy využívá k odvodňování a vysušování, konkrétně například k vysoušení vlhkého zdiva [13].

Opačný jev k elektroosmóze se nazývá *potenciál proudění*, který vzniká působením vnější mechanické síly při protlačování kapaliny kapilárou. V přírodě vzniká proudový potenciál třeba při protékání vody zemskou kůrou. V praxi nachází využití v geofyzice nebo v medicíně [11, 13].

2.3.4. Optické vlastnosti

Intenzita světelného paprsku se zmenšuje při jeho průchodu disperzním systémem. Příčinou jsou dva efekty, ke kterým současně dochází, a to pravá absorpce a rozptyl světla. V závislosti na vlastnostech disperzního systému pak jeden z těchto jevů převládá.

2.3.4.1. Absorpce záření

Absorpce záření je fyzikální proces, kdy je elektromagnetické záření pohlcováno látkou, a v jehož důsledku dochází k energetickým změnám stavů valenčních a vazebných elektronů. Zvýšená vnitřní energie molekul v systému se mění na energii tepelnou. Absorpce záření je definována Lambert-Beerovým zákonem – absorbance A je záporný dekadický logaritmus podílu intenzity světla I , které látkou prochází, a intenzity světla I_0 , které na látku dopadá:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (9)$$

kde ε je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka květy (vzorku) [11].

2.3.4.2. Rozptyl světla

Při průchodu světelného paprsku jakýmkoliv prostředím (s výjimkou vakua) dochází k rozptylu světla. Zatímco u hrubých disperzí dochází k rozptylu světla a zároveň k jeho polarizaci (disperze se zakalí), u koloidních disperzí dochází ke snížení intenzity rozptýleného záření (disperze je čirá). Při rozptylu světla se totiž

kvantum světelné energie vyzáří náhodně všemi směry a nedochází ke změně vlnové délky. Pokud se koloidní disperze jemně zakalí, nazýváme tento jev *opalescence* – dochází k intenzivnímu rozptylu světla.

Paprsek světla, který prochází disperzním prostředím, má podobu kužele. Jelikož byl rozptyl světla poprvé pozorován v 17. století Johnem Tyndallem, byl tento jev pojmenován jako *Tyndallův jev* [11].

Na základě Tyndallova jevu pracuje ultramikroskop, kdy pozorujeme rozptýlené záření ve směru kolmém na směr původního paprsku v mikroskopu a částice disperzního systému se jeví jako svítící body [12].

Detekce zákalu se provádí metodou *turbidimetrie*, kdy se měří intenzita paprsku rozptýleného světla po průchodu vzorkem v původním směru. Jestliže se detekce intenzity rozptylu světla provádí pod úhlem 90° , pak se metoda nazývá *nefelometrie*. Tyto metody nacházejí uplatnění v mnoha oborech, typicky v potravinářství (např. při detekci zákalotvorných proteinů v pivu) [24].

Rozptylem světla se zabýval Lord Rayleigh, který v roce 1871 vypracoval teorii rozptylu založenou na elektromagnetické teorii popisu světla. Vlivem elektromagnetického pole dochází k polarizaci molekul a vzniku indukovaných oscilujících dipólů. V okolí oscilujícího dipólu tak vzniká elektrické pole, které se šíří jako vlnění o určité frekvenci ν . Tato teorie ale zahrnuje pouze částice kulového charakteru o velikosti menší než dvacetina vlnové délky, které zároveň neabsorbují světlo a mezi nimiž je dostatečná vzdálenost. Za těchto předpokladů definoval Rayleigh rovnici pro intenzitu světla rozptýleného jednou částicí I_θ pod úhlem θ :

$$I_\theta = I_0 \cdot \frac{\pi^2 \alpha^2 F_\theta}{\epsilon_0^2 r^2 \lambda^4} \quad (10)$$

kde I_0 je celková intenzita dopadajícího záření, α^2 polarizovatelnost částice, F_θ funkce úhlu pozorování, ϵ_0 permitivita vakua, λ vlnová délka dopadajícího a rozptýleného světla a r je vzdálenost detektoru od zdroje rozptýleného světla [12].

Nepřímá úměra mezi intenzitou rozptýleného světla a vlnovou délkou se v přírodě projevuje tak, že krátkovlnné záření je rozptylováno s větší intenzitou (modrá složka světla) než záření dlouhovlnné (červená složka světla), a proto je barva oblohy ve dne modrá a při západu slunce červená. Při západu je slunce nízko nad obzorem a paprsky musí urazit v atmosféře delší dráhu [13].

Nahrazením nekoherentního zdroje záření (žárovky) koherentním (laserem) dochází k interferenci a tím k zesílení intenzity rozptýleného záření. Difundující částice v systému však toto zesílení značně ovlivňují. Důsledkem jsou fluktuace intenzity rozptýleného záření kolem průměrné hodnoty. Tento jev je označován jako *dynamický rozptyl světla* (DLS – Dynamic Light Scattering). Z průběžných fluktuací intenzity je měřena rychlost pohybu částice v systému a následně je možné stanovit její rozměr podle Einsteinovy rovnice difúze.

K pozorování optických vlastností koloidních částic lze tedy použít ultramikroskop, nebo elektronový mikroskop s vyšší rozlišovací schopností anebo mikroskop atomárních sil k trojrozměrnému zobrazování povrchů [11].

2.4. Příprava koloidně disperzních soustav

Protože se částice koloidních disperzí velikostně pohybují mezi hrubými a analytickými disperzemi, existují pro přípravu koloidně disperzních soustav dva způsoby metod přípravy. Jednou z možností je mechanické či vibrační rozmělnění z částic hrubě disperzního podílu, tyto metody jsou označovány jako *dispergační*. Druhou možností je využití chemických reakcí – spojování částic analyticky disperzních soustav za účelem vzniku částic koloidních, tyto metody jsou označovány jako *kondenzační*.

V praxi se zpravidla uplatňují metody kondenzační, jelikož jsou z hlediska časové náročnosti a praktické jednoduchosti výhodnější. Volbou vhodné metody přípravy můžeme výrazně ovlivnit vlastnosti charakteristické pro koloidně disperzní částice.

2.4.1. Dispergační metody

V případě dispergačních metod se koloidní částice připravují za pomoci mechanických prostředků, proto je potřeba při přípravě částic vynaložit práci. Částice hrubě disperzního podílu se buď roztírají, nebo jsou drceny tlakem či úderem. Mezi tyto metody patří také rozmělnění působením ultrazvuku, elektrické rozprašování nebo laserová ablace [25]. V praxi se dispergační metody pro přípravu

kovových nanočástic zpravidla nepoužívají, výjimkou je již zmíněná laserová ablace a elektrické rozprašování [26].

2.4.1.1. Laserová ablace

Laserová ablace je jednou z nejpoužívanějších a snadno proveditelných metod přípravy koloidně disperzních systémů. Je založena na rozrušování makroskopického materiálu působením vysokoenergetického laserového paprsku a následném odtrhávání koloidních částic. Velikost takto připravených částic se řádově pohybuje v desítkách nanometrů a závisí na vlnové délce, intenzitě a délce ozařování laserem a také je závislá na přítomnosti aditiv například povrchově aktivních látek. Výhodou laserové ablace je jednoduchost a také, že při výrobě částic nedochází ke kontaminaci jinými chemickými látkami (proto jsou stříbrné nanočástice používány pro studia v oblasti SERS) [26, 27].

Laserová ablace byla nedávno uplatněna ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (zkráceně LA-ICP-MS) při studiu močových kamenů, resp. jejich struktury a mineralogického složení. Metoda byla již dříve uplatněna při studiu prostorové distribuce prvků v zubech [28].

2.4.2. Kondenzační metody

Kondenzační metody jsou pro přípravu koloidně disperzních systémů více využívány z hlediska jejich jednoduchosti, ale i vzniku značně dispergovaných a zároveň monodisperzních systémů. Tyto metody využívají buď fyzikálních postupů (změna teploty, změna rozpouštědla) nebo chemických postupů, které jsou preferovanější z hlediska možnosti přípravy větších objemů disperzí o rozdílném chemickém složení. Pro přípravu kovových nanočástic se nejvíce využívají redukční reakce.

2.4.2.1. Borohydridová metoda

Borohydridová metoda je založena na redukci roztoku dusičnanu stříbrného AgNO_3 silným anorganickým redukčním činidlem, jak plyne z názvu, tetrahydridoboritanem sodným NaBH_4 ve vodném prostředí. Tento postup poprvé

aplikovali pánové Albrecht, Blatchford a Creighton. Vzniklé nanočástice o rozměrech 5 – 20 nm jsou poměrně stabilní v řádu několika měsíců. Pro tuto velikost nanočástic se v UV/VIS spektru objevuje charakteristický absorpční pík povrchového plazmonu při vlnové délce cca 400 nm v místě absorpčního maxima. Nevýhodou této metody je, že vzniklé nanočástice mají na povrchu naadsorbován borátový aniont a tudíž jsou pro některé následné aplikace nevhodné [29, 30].

2.4.2.2. Citrátová metoda

Citrátová metoda je založena na redukci roztoku dusičnanu stříbrného AgNO_3 mírnějším organickým redukčním činidlem citrátem sodným. Tento postup poprvé aplikovali pánové Lee a Meisel. Směs se přivede k varu a nechá se hodinu vařit. Připravené nanočástice dosahují větších rozměrů než v případě borohydridové metody, přibližně 30 – 120 nm, a jsou tedy i méně stabilní. Maximum absorpčního píku povrchového plazmonu pak odpovídá hodnotě 420 nm [31].

2.4.2.3. Tollensova metoda

Tollensova metoda je založena na redukci komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukujícím sacharidem v zásaditém prostředí – za přítomnosti hydroxidu sodného. Pro redukci může být použit monosacharid, jako je glukóza, galaktóza nebo xylóza, nebo disacharid, jako je laktóza nebo maltóza. Připravené nanočástice dosahují rozměrů v rozmezí 25 – 450 nm v závislosti na použitém sacharidu, na koncentraci amoniaku a také na pH [30, 32].

2.4.2.4. Redukce působením UV záření

Tato fotochemická metoda je založena na ozařování roztoku soli kovu zpravidla stabilizovaném PVP, želatinou, CMC nebo benzofenonem v přítomnosti organické látky. Jako zdroj světla se často používá rtuťová výbojka jako zdroj UV záření o vlnové délce 253,7 nm. Organická látka poskytuje působením UV záření radikály, které redukují ionty kovu v roztoku. Pro redukci světelným zářením lze použít také zdroj z oblasti viditelného záření - sodíkovou lampu o vlnové délce 589 nm a jako organické redukční činidlo citrát [1, 33].

2.4.2.5. Redukce působením γ záření

Příprava nanočástic kovů touto metodou spočívá v ozařování γ zářením roztoku soli daného kovu. Působením γ záření se v roztoku tvoří vodíkové ionty a hydroxylové radikály, které mohou způsobit reoxidaci, a proto je nutné, aby reakce probíhala bez přítomnosti kyslíku. Kyslík se odstraňuje probubláváním roztoku dusíkem po dobu dvaceti až třiceti minut, poté je roztok ozařován γ zářením po dobu dvou hodin.

Redukce se provádí i za přítomnosti stabilizátorů. Velikost připravených nanočástic stříbra závisí na použitém stabilizátoru a jeho koncentraci. V přítomnosti PVP mají nanočástice velikost 15 – 35 nm, v přítomnosti chitosanu 5 – 30 nm [34-36].

2.4.2.6. Biologické metody

Biologické metody jsou založeny na redukci roztoku soli daného kovu extraktem z organismů za vzniku stabilních a tvarově řízených nanočástic. Jako redukční činidla tedy slouží bioorganické sloučeniny, jako jsou enzymy, aminokyseliny, polysacharidy nebo vitamíny.

Příkladem redukčního činidla jsou proteiny z extraktu jednobuněčné zelené řasy *Chlorella vulgaris*, které redukují Ag^+ ionty za vzniku nanodestiček stříbra o nízké polydisperzitě [37].

Jiným příkladem redukčního činidla je extrakt z hub *Pleurotus florida*, který se přidá do roztoku AgNO_3 . Roztok se na několik minut vystaví slunečnímu záření. Vznikají nanočástice kulového tvaru o velikosti 5 – 20 nm a polydisperzního charakteru [38].

Příkladem biosyntézy nanočástic CdO je redukce vodného roztoku chloridu kademnatého CdCl_2 extraktem z květiny *Achillea wilhelmsii*. Roztok se ponechá pár minut reagovat při pokojové teplotě. Připravené nanočástice jsou nepravidelného kulového tvaru o velikosti 35 nm [39].

2.5. Stabilita koloidně disperzních částic

Částice disperzního podílu koloidních soustav jsou velmi malých rozměrů, jejich plocha povrchu je velká a tím je i velká povrchová energie soustavy. Obecně platí, že soustava zachovává takový povrch, který je pro ni energeticky výhodný. A proto v případě že neexistuje dostatečná energetická bariéra, probíhá přechod soustavy do stavu o nižší energii spontánně. Cílem je tedy vytvořit takovou energetickou bariéru, která zabrání poklesu povrchové energie a současně spojování (*agregaci*) částic.

2.5.1. Stabilizace elektrickou dvojvrstvou

Stabilizace elektrickou dvojvrstvou je obvyklý způsob, jak lze zamezit agregaci částic u soustav s vodným prostředím. V případě, že se přiblíží dva stejně nabitě povrchy, dojde k prostupu difúzních částí elektrických dvojvrstev, což má za následek nové rozložení iontů a tím změnu průběhu potenciálu a hustoty náboje. V důsledku toho vznikají mezi částicemi odpudivé síly a k agregaci částic nedojde [10, 11].

2.5.2. Stérická stabilizace

Stérická stabilizace se provádí za pomoci látek, které jsou schopny dostatečně se adsorbovat na povrch částic a tak zabránit jejich agregaci. Ke stabilizaci je nutná znalost přesné koncentrace ochranné látky a její schopnost se rozpouštět v disperzním prostředí [10].

Jako ochranné látky se používají makromolekuly (polymery) a PAL (tenzidy). Mezi používané PAL patří dodecylsulfát sodný (SDS) ze skupiny anionických PAL, cetyltrimetylamonium chlorid a bromid (CTAC a CTAB) zastupující skupinu kationických PAL, dále pak Brij, Tween nebo Triton X-100 ze skupiny neionických PAL. Mezi používané polymery jakožto stabilizátory disperzí se řadí polyethylenglykoly (PEG), polyvinylalkoholy (PVA), již zmiňovaný polyvinylpyrrolidon (PVP) nebo polyuretany (PU) [3].

Polyethylenglykoly plní nejen funkci stabilizátoru, ale chovají se i jako redukční činidla, proto byly vybrány pro tuto diplomovou práci. Redukční aktivita PEG se liší v závislosti na molekulové hmotnosti a délce řetězce [40].

PEGy již byly aplikovány jako ochranné látky jak při výrobě nanočástic stříbra, tak i jiných kovů. Studia ukazují, že jejich použitím lze kontrolovat velikost a tvar vznikajících nanočástic. Povrchová úprava koloidních nanočástic je důležitá pro další aplikace v biotechnologiích a při výrobě nanokompozitů [41].

2.6. Katalyzátory fázového přenosu

Nanočástice kovů – stříbro, zlato, ale i CdS nebo CdTe je možné převést z vodného do organického prostředí pomocí různých metod, které jsou nejčastěji založeny na přímé koordinaci alkanthiolů nebo alkylaminů s povrchem nanočástic [42].

Brust a jeho spolupracovníci se zabývali syntézou nanočástic zlata v nepolárním prostředí. Za pomoci modifikátoru tetraalkylamonium bromidu extrahovali chlorozlatité ionty do toluenu. Poté nanočástice redukovali borohydridem sodným v přítomnosti alkanthiolů nebo alkylaminů. Takto připravené nanočástice jsou požadovaných rozměrů monodisperzního charakteru a je možné je dále extrahovat z roztoku ve formě prášku.

Sarathy a spol. demonstrovali fázový přenos nanočástic zlata, stříbra a platiny do nepolárního prostředí obsahující thiol.

Platinové nanočástice jsou zajímavé z hlediska vynikající katalytické aktivity. Ahmadi a spol. prokázali, že nanočástice platiny odlišných tvarů mohou být vyrobeny změnou koncentrace polyakrylátu sodného v roztoku. Koloidní částice platiny ve vodě mohou být přeneseny do hexanu přímou koordinací s molekulami oktadecylaminu přítomným v organické fázi. Intenzivní třepání dvoufázové směsi vede k hydrofobizaci nanočástic molekulami ODA a tedy k jejich přenosu do organické fáze. Platinové nanočásticové filmy se dají snadno připravit ponořením vhodného substrátu do roztoku nanočástic a následně odpařením z organické složky. Takto připravené hydrofobní platinové nanočástice vykazují vysokou katalytickou aktivitu a mohou být opakovaně usušeny a redispergovány v různých organických rozpouštědlech [43].

Leff a spol. demonstrovali fázový přenos nanočástic zlata do toluenu obsahujícím ODA. Zlaté nanočástice mohou být z toluenu separovány ve formě prášku a opět mohou být snadno redispergovány v organických rozpouštědlech, jako jsou chloroform nebo benzen.

Jako katalyzátory fázového přenosu je tedy možné využít alkanthioly, aromatické thioly, alkylaminy, dialkyl disulfidy či thiolované cyklodextriny [44].

3. Experimentální část

3.1. Chemikálie

Při přípravě disperzí nanočástic stříbra byly použity tyto chemikálie: dusičnan stříbrný (p.a., Fagron), tetrahydridoboritan sodný (p.a., Sigma Aldrich), polyethylenglykoly – PEG 300, PEG 600, PEG 1500, PEG 4000, PEG 10000 a PEG 35000 (p.a., Fluka), hexan (p.a., Lachner), cyklohexanon (p.a., Lachema), chloroform (p.a., Lachema), toluen (p.a., Lachner), cyklohexan (p.a., Lachema), butanol (p.a., Lachema). Pro fázový přenos nanočástic byly použity modifikátory oktadecylamin - ODA (p.a., Sigma Aldrich), oktadekanthiol - ODT (p.a., sigma Aldrich) a methoxy PEG thiol - mPEG-SH (p.a., Sigma Aldrich). Pro přípravu roztoků dusičnanu stříbrného, borohydridu sodného a polyethylenglykolů byla použita demineralizovaná voda o čistotě $0,05 \text{ S.cm}^{-1}$ z přístroje AQUAL 29 firmy MERCI.

3.2. Přístroje a zařízení

Velikost a polydisperzita připravených nanočástic stříbra byla měřena na přístroji Zetasizer Nano ZS od firmy Malvern, jenž pracuje na principu dynamického rozptylu světla. Kontrolní měření velikostí nanočástic bylo prováděno na transmisním elektronovém mikroskopu Jeol JEM 2010, kterým byly pořízeny snímky při urychlovacím napětí 100 kV, a na skenovacím elektronovém mikroskopu Hitachi SU-6600 při urychlovacím napětí 5 kV. Dále byl ověřován nanočásticový charakter metodou UV/VIS spektrofotometrie na přístroji Specord S600 od firmy Analytik Jena. Koncentrace připravených nanočástic v organické fázi byla měřena metodou atomové absorpční spektroskopie na přístroji contraAA 300 firmy Analytik Jena.

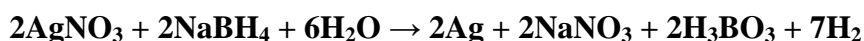
3.3. Příprava nanočástic stříbra a jejich fázový přenos voda – organické rozpouštědlo

Hlavním cílem práce bylo studium fázového přenosu nanočástic stříbra z vodného prostředí do organického rozpouštědla. Bylo vyzkoušeno šest rozpouštědel nemísitelných s vodou, z nichž byla později na základě úspěchu testovacích experimentů vybrána tři, a to hexan, cyklohexanon a chloroform.

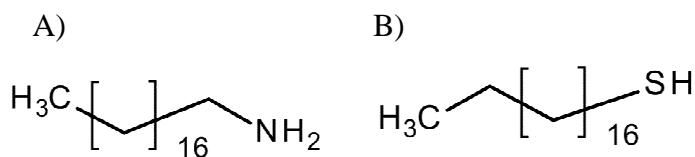
Tabulka 3: Použitá nemísitelná rozpouštědla a jejich vlastnosti (hustota ρ , viskozita η , dielektrická konstanta ϵ_r , dipólmoment p).

| org. fáze | ρ [g/cm ³] | η [mPa.s] | ϵ_r | p |
|--------------|-----------------------------|----------------|--------------|------|
| butanol | 0,8095 | 2,593 | 17,510 | 1,66 |
| cyklohexan | 0,7739 | 0,898 | 2,023 | 0,00 |
| cyklohexanon | 0,9478 | 1,998 | 17,100 | 2,90 |
| chloroform | 1,4830 | 0,540 | 4,806 | 1,01 |
| hexan | 0,6548 | 0,297 | 1,879 | 0,08 |
| toluen | 0,8669 | 0,590 | 2,379 | 0,36 |

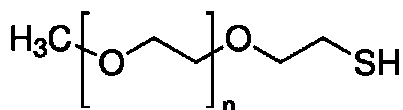
Při přípravě výchozích nanočástic stříbra byla použita borohydridová metoda, založená na redukci dusičnanu stříbrného borohydridem sodným, kdy je za stálého prudkého míchání postupně přidáván chlazený AgNO_3 o koncentraci 4,4 mM do roztoku NaBH_4 o koncentraci 1,1 mM. Redukce probíhá podle rovnice:



Připravená vodná koloidní disperze nanočástic stříbra byla smíchána v děličce s organickým nemísitelným rozpouštědlem v objemovém poměru 5 : 2 modifikovaným jedním z vybraných katalyzátorů fázového přenosu – ODA (Obr. 6A), ODT (Obr. 6B) nebo mPEG-SH (Obr. 7). Tato směs byla po protřepání v děličce ponechána 24 hodin v digestoři a poté byly analyzovány výsledky fázového přenosu.



Obr. č. 4: Strukturální vzorec A) ODA [45] B) ODT [46]



Obr. č. 5: Strukturální vzorec mPEG-SH [47]

Fázový přenos nanočástic stříbra se projevil vizuálně žlutým zabarvením organické fáze, jednotlivé disperze byly po oddělení od vodné fáze měřeny metodou DLS ve skleněné kyvetě a byla snímána UV/VIS absorpční spektra za použití křemenných kyvet. Jednotlivé vzorky byly ředěny odlišně dle potřeby postupným ředěním příslušným organickým rozpouštědlem.

Koncentrace nanočástic přešlých do rozpouštědla byla měřena metodou AAS. Vždy byl odebrán 1 ml vzorku, ke kterému byly přidány 3 ml 20% kyseliny dusičné a vytřepáno. Po oddělení organické fáze bylo stanoveno množství stříbra v kyselině.

Některé vzorky byly odebrány na síťku a pozorovány transmisním elektronovým mikroskopem. V případě tvorby vrstvy nanočástic na fázovém rozhraní byla vrstva odebrána na sklíčko a byly pořízeny snímky skenovací elektronovou mikroskopií.

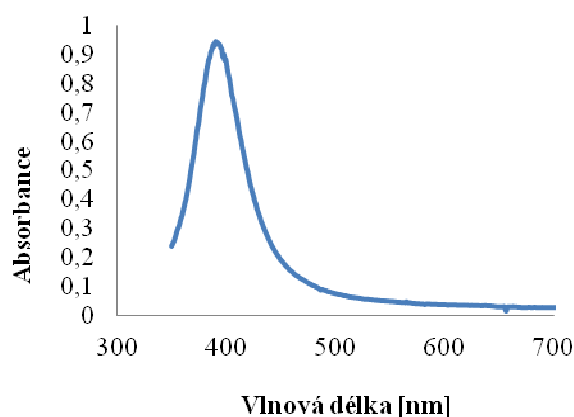
Před dalším experimentem bylo veškeré použité sklo (kádinky, děličky, kyvety, míchadélko atp.) pečlivě vyčištěno zředěnou kyselinou dusičnou (1 : 1).

3.3.1. Stabilizace nanočástic stříbra

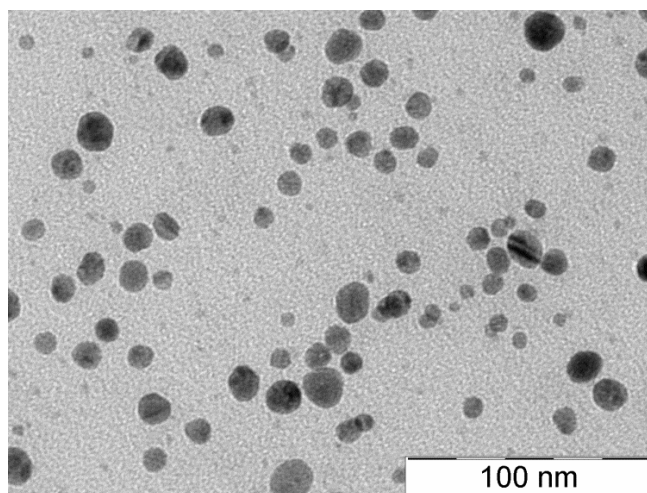
Pro základní modifikaci stříbrných nanočástic byl vybrán PEG o šesti molekulových hmotnostech. Povrch částice se tak stává částečně hydrofobním. Jak již bylo uvedeno výše, PEG plní funkci stabilizátoru, jeho vliv jako redukčního činidla je díky přítomnosti silného redukčního činidla NaBH_4 zanedbatelný. Tato

práce byla tedy zaměřena nejen na vliv katalyzátorů fázového přenosu, ale i na vliv PEGů odlišných molekulových hmotností na fázový přenos nanočástic stříbra.

Připravená koloidní disperze bez stabilizace obsahovala nanočástice stříbra o průměrné velikosti 18,5 nm, maximum absorpce povrchového plazmonu se pohybovalo okolo hodnoty vlnové délky 386 nm. Polydisperzita se pohybovala okolo hodnoty 0,33.



Obr. č. 6: Absorpční spektrum nanočástic stříbra připravených ve vodném prostředí borohydridovou metodou bez stabilizace (naředěno 10x), $d = 18,5$ nm, $\lambda_{\max} = 386$ nm.



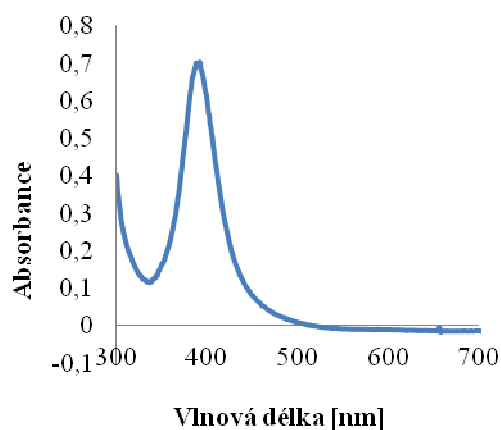
Obr. č. 7: Snímek TEM nanočástic stříbra připravených ve vodném prostředí borohydridovou metodou bez stabilizace.

Koloidní disperze stabilizovaná polymery PEG byla připravena redukcí AgNO_3 o koncentraci 4,4 mM NaBH_4 o koncentraci 1,1 mM. Po redukcí byl do roztoku přidán PEG o koncentraci 5 mM.

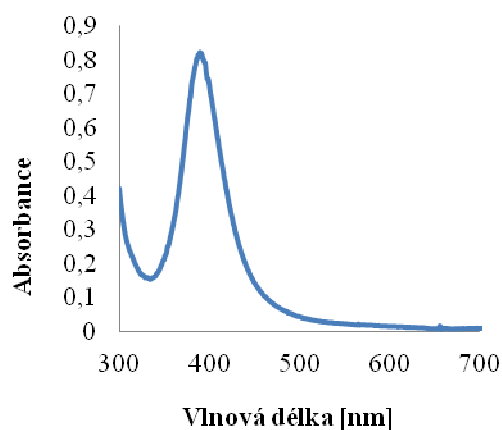
Měření disperzí za/bez stabilizace PEG bylo opakováno 3krát. Všechny vzorky pro UV/VIS spektrometrii byly ředěny 10krát. Spektra byla měřena 2 hodiny od přípravy.

Vliv přidavku polymeru PEG o různých molekulových hmotnostech na velikost částic stříbra (měřeno metodou DLS) připravených ve vodném prostředí borohydridovou metodou je uveden v tabulce 4:

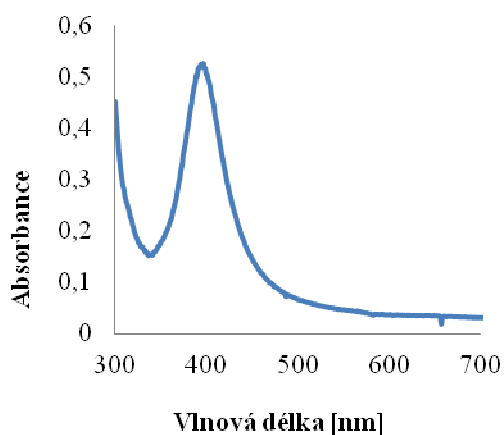
| 5 mM PEG | d | λ_{\max} | PDI |
|-----------|-------|------------------|-------|
| PEG 300 | 18,33 | 385 | 0,501 |
| PEG 600 | 16,74 | 384 | 0,654 |
| PEG 1500 | 18,11 | 385 | 0,588 |
| PEG 4000 | 31,48 | 387 | 0,587 |
| PEG 10000 | 24,76 | 385 | 0,574 |
| PEG 35000 | 76,85 | 387 | 0,435 |



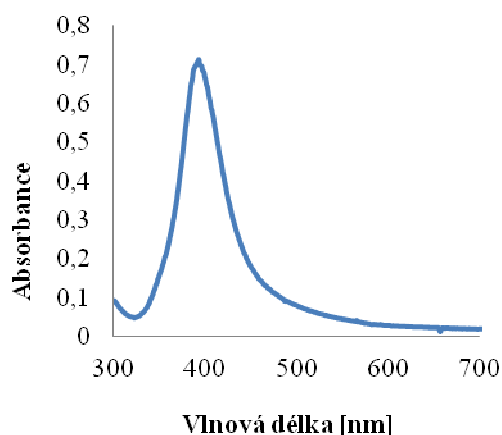
A) PEG 300



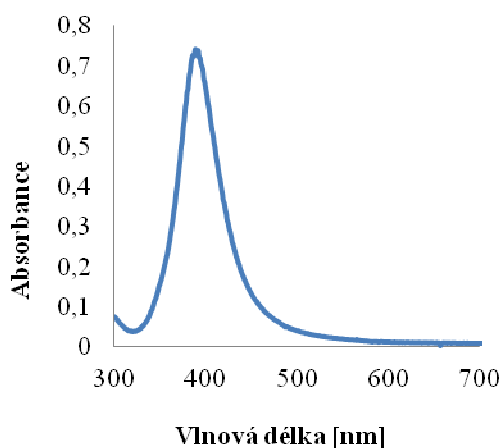
B) PEG 600



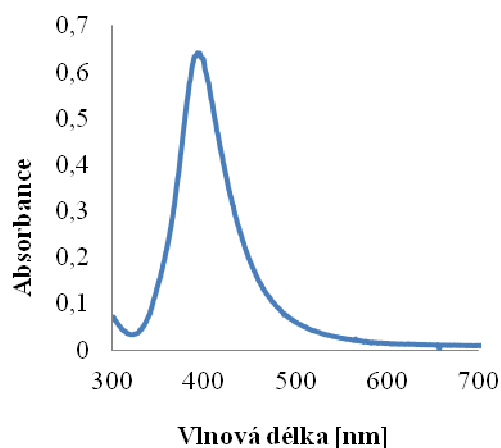
C) PEG 1500



D) PEG 4000

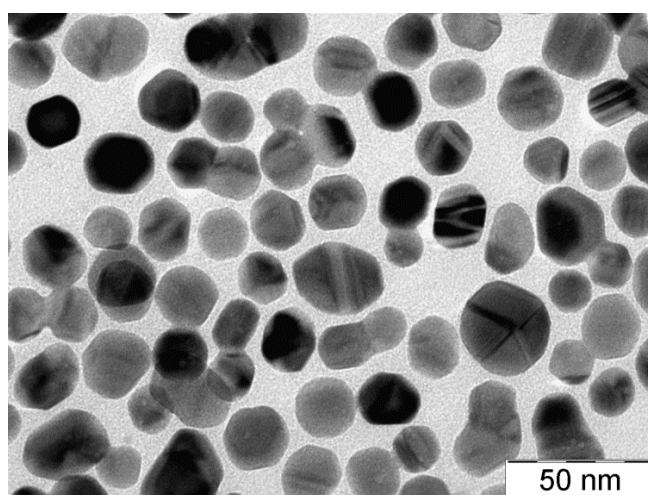


E) PEG 10000



F) PEG 35000

Obr. č. 8: Absorpční spektra nanočástic stříbra připravených ve vodném prostředí borohydridovou metodou za stabilizace PEG. Maxima absorpce povrchového plazmonu se pohybovala opět okolo hodnot vlnových délek 386 nm. Odtud i z elektronové mikroskopie (viz Obr. 11) je tak zřejmé, že nárůst průměrné velikosti nanočástic stříbra ve vodné disperzi po přidavku polymerů PEG s vyšší molekulovou hmotností (od 4000 Da) pozorovaný metodou DLS je způsobený přítomností rozměrných molekul polymeru a neznamená skutečnou změnu velikosti primárně připravených nanočástic stříbra.



Obr. č. 9: Snímek TEM nanočástic stříbra připravených ve vodném prostředí borohydridovou metodou za stabilizace polymerem PEG 4000.

4. Výsledky a diskuze

4.1. Vliv ODA na fázový přenos nanočástic stříbra v soustavě voda – organické rozpouštědlo

Úkolem této části práce bylo studium vlivu katalyzátoru fázového přenosu ODA na fázový přenos nanočástic stříbra, které byly ve vodném prostředí modifikovány polymerem PEG. Pozornost pak byla věnována základní charakteristice nanočástic stříbra přenesených do organického rozpouštědla.

S koloidní disperzí připravenou redukcí borohydridem sodným v přítomnosti polymeru 5 mM PEG o různé molekulové hmotnosti byl testován fázový přenos do organických rozpouštědel s přídavkem ODA o koncentracích 0,01 – 0,05 M v objemovém poměru 3 : 2 (hydrosol : organika). Tento dvoufázový systém byl ponechán v klidu 24 hodin v digestoři. Po oddělení fází v děliči byla provedena analýza částic v organické fázi. Experiment byl třikrát opakován.

Nejprve bylo testováno šest nemísitelných rozpouštědel, dle kladných výsledků fázového přenosu byla následná práce soustředěna na tři z nich (Tab. 6).

Tabulka 5: Výběr rozpouštědel dle fázového přenosu pomocí 0,2 mM ODA.

| | | | |
|---------------------|-------------------|---|--------|
| butanol | rozhraní | | |
| cyklohexan | rozhraní/organika | | |
| cyklohexanon | organika | → | vybrán |
| chloroform | organika | → | vybrán |
| hexan | rozhraní/organika | → | vybrán |
| toluen | bez reakce | | |

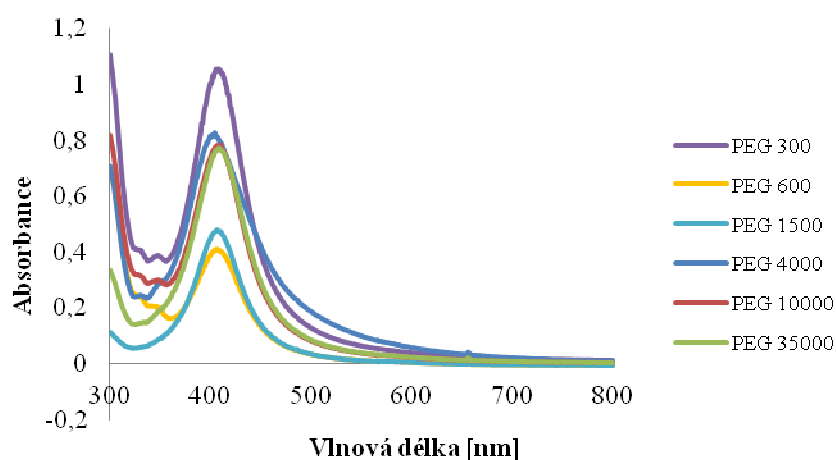
4.1.1. Systém voda – hexan

Fázový přenos z vodného prostředí do hexanu s přídavkem 0,02 M ODA bylo možné provést pouze u systémů stabilizovaných polymerem PEG pouze ve dvou systémech, a to v systémech s PEG 300 a PEG 600. Přenos částic byl navíc slabý, koncentrace stříbra v hexanu se pohybovala mezi 0,5 až 1,6 mg/l (oproti původní koncentraci Ag ve vodné fázi 105,6 mg/l). Další série experimentů s jinými

koncentracemi ODA proto nebyly provedeny. Velikost částic v hexanu se pohybovala mezi 120 až 135 nm, poloha absorpčního maxima povrchového plasmonu λ_{\max} byla v tomto případě okolo 415 nm. Zároveň však docházelo u všech systémů k zakoncentrování částic na fázovém rozhraní a část jich vždy zůstala ve vodné fázi. Vrstva částic na rozhraní fází v systému s PEG 300 a PEG 600 byla přenesena na sklíčko a byla prohlédnuta za využití metody SEM.

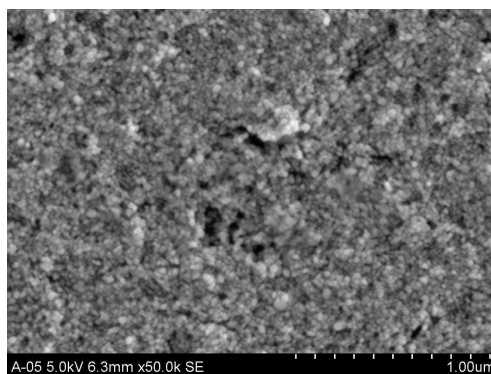
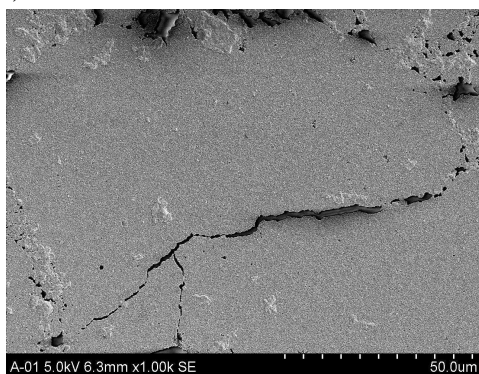
Tabulka 6: Fázový přenos nanočástic stříbra do hexanu obsahujícího 0,02 M ODA (aq. – vodná fáze, R – fázové rozhraní, org. – organická fáze, neř. - neředěno).

| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |

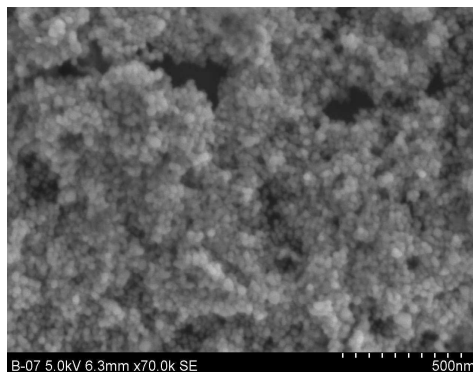
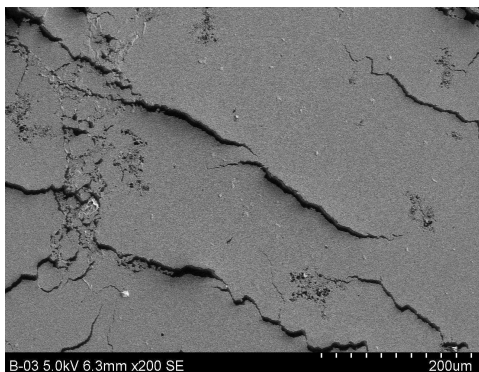


Obr. č. 10: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do hexanu za přítomnosti 0,02 M ODA a za stabilizace polymery PEG (5 mM).

A)



B)



Obr. č. 11: SEM snímky vrstev nanočástic stříbra na rozhraní voda - hexan za přítomnosti 0,02 M ODA a za stabilizace polymerem PEG A) 5mM PEG 300, B) 5 mM PEG 600. Ze snímků je patrné, že částice na rozhraní dosahují velikosti okolo 25 nm.

4.1.2. Systém voda – chloroform

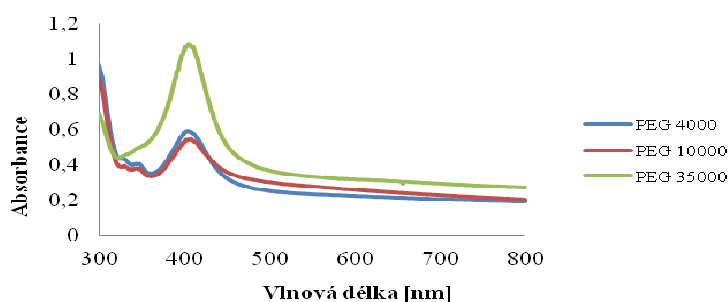
Fázový přenos z vodného prostředí do chloroformu pomocí modifikátoru ODA bylo možné provést obdobně jako do hexanu. Přenos byl uskutečněn pouze v některých systémech, ale pro změnu v systémech s PEG o molekulové hmotnosti 4000 a vyšší. V případě přítomnosti PEG nižších molekulových hmotností zůstala disperze beze změny. K zakoncentrování částic stříbra na fázovém rozhraní nedocházelo.

V případě úspěšného přenosu se koncentrace stříbrných nanočástic v chloroformu pohybovala mezi 9,5 až 36 mg/l v závislosti na molekulové hmotnosti použitého typu PEG. Nejlépe se tak osvědčil systém 0,02 M ODA + PEG 10000, kde byla naměřena nejvyšší koncentrace stříbra. Částice stříbra přenesené

do chloroformu měřené metodou DLS dosahovaly rozměrů 158 až 930 nm, polydisperzita (údaj PDI v tabulce) se pohybovala v rozmezí hodnot 0,3 až 0,57. λ_{\max} povrchového plazmonu se zpravidla pohybovala v rozmezí 405 – 410 nm. S rostoucí velikostí částic by však mělo docházet k posunu λ_{\max} k vyšším vlnovým délkám, což se však nestalo. Proto byly pro kontrolu naměřených velikostí pořízeny snímky TEM, které potvrzují, že se v chloroformu nacházejí částice několikrát menší, než uvádí metoda DLS. Patrně je to způsobeno stabilizací vysokomolekulárním polymerem PEG, který tvoří ochranný obal, zároveň dochází k překryvu nanočástic a přístroj DLS je pak vnímá jako agregáty. Velikosti částic získané ze snímků TEM se pohybují v rozmezí přibližně 10 – 25 nm a odpovídají tak původní vodné disperzi (obr. č 19). Zvláštní pozornost si zaslouží absorpční spektra v systémech s 0,01 M a 0,02 M ODA, kde se náznakem objevuje sekundární maximum v oblasti vlnových délek 315 – 350 nm. Dle studií vědce Shao K. [48] může být toto maximum přisuzováno přítomnosti částic rozměrů menších než 2 nm. Tyto částice jsou rovněž viditelné na snímcích z TEM.

Tabulka 7: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,01 M ODA.

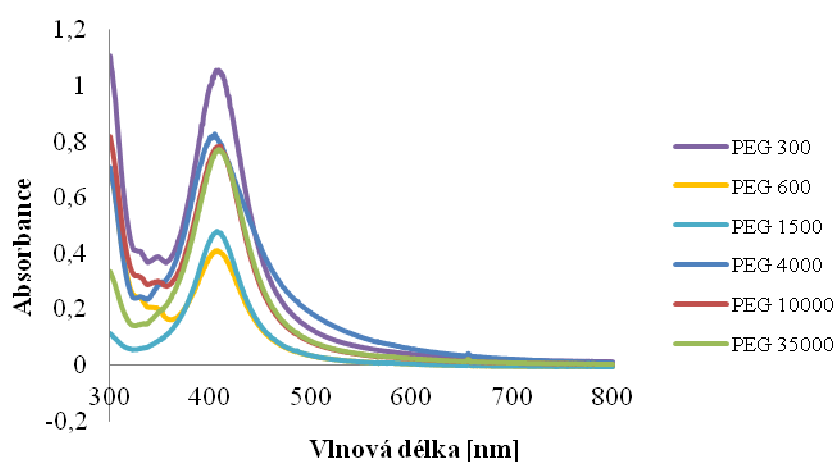
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | √ | √ | √ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | √ | √ | √ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | √ | √ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | √ | √ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | √ | √ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | √ | √ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 12: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu v přítomnosti 0,01 M ODA za stabilizace polymerů PEG (5 mM).

Tabulka 8: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,02 M ODA.

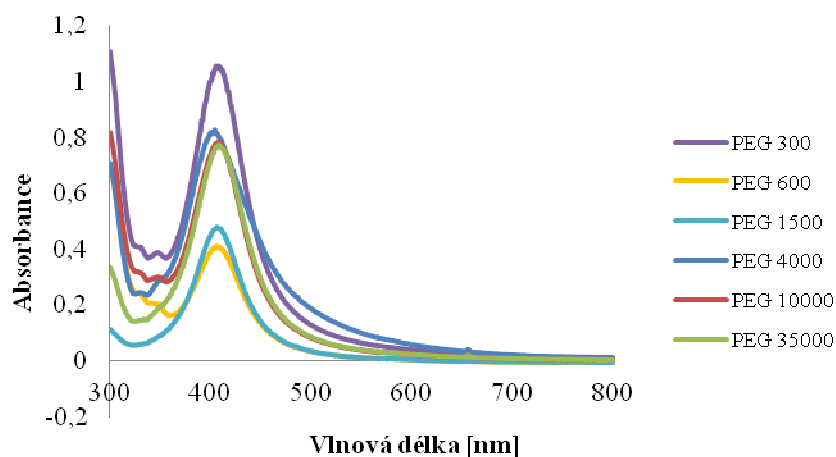
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 13: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu v přítomnosti 0,02 M za stabilizace polymery PEG (5 mM).

Tabulka 9: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,03 M ODA.

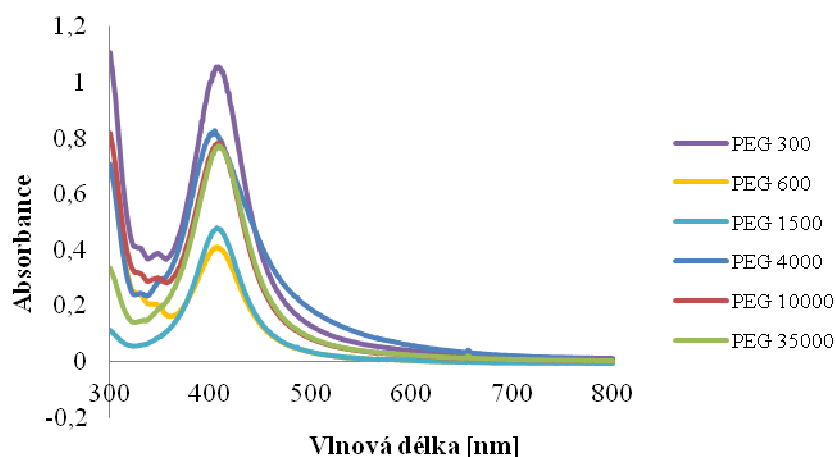
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 14: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu v přítomnosti 0,03 M ODA za stabilizace polymery PEG (5 mM).

Tabulka 10: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,04 M ODA.

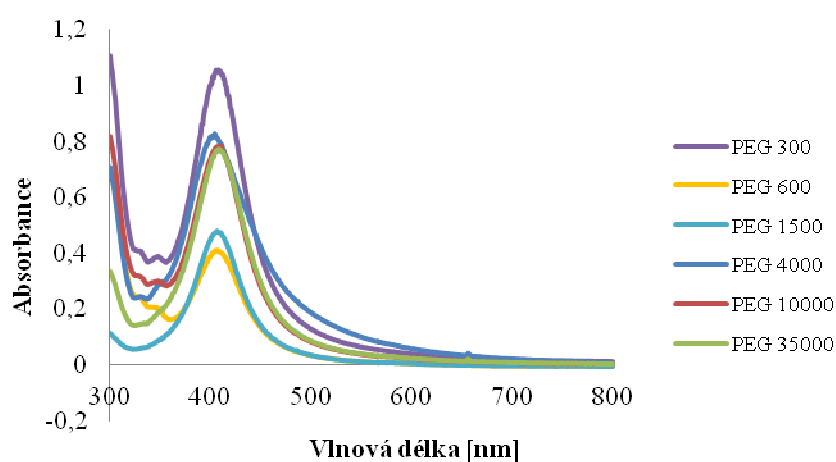
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |



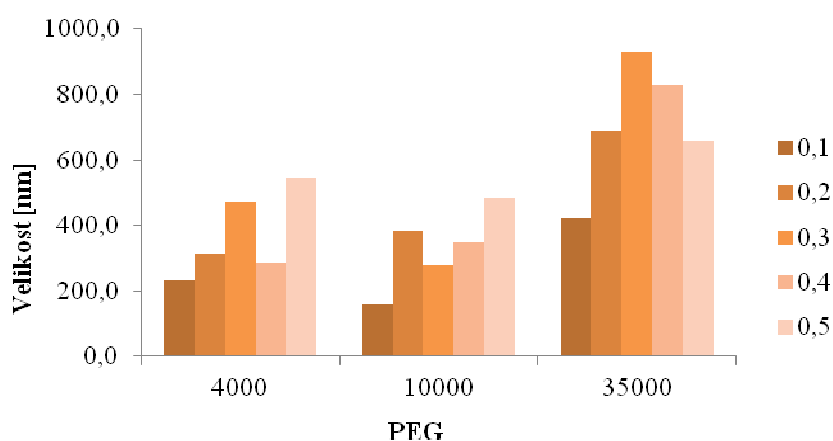
Obr. č. 15: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu v přítomnosti 0,04 M ODA za stabilizace polymery PEG (5 mM).

Tabulka 11: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,05 M ODA.

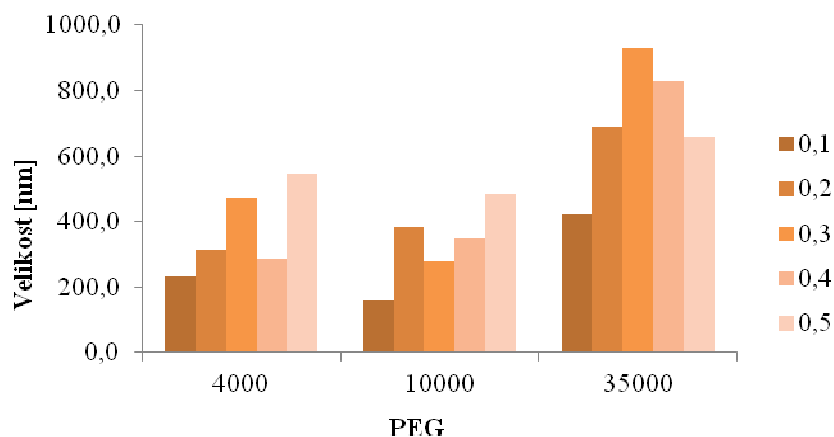
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 16: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu v přítomnosti 0,05 M ODA za stabilizace polymery PEG (5 mM).

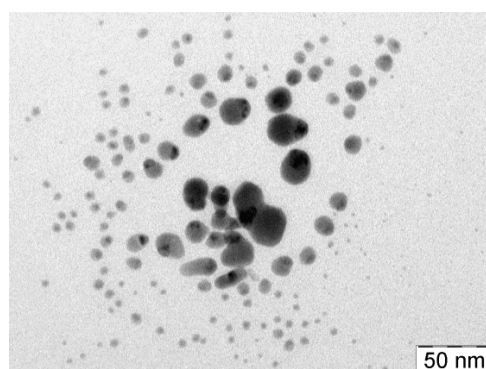
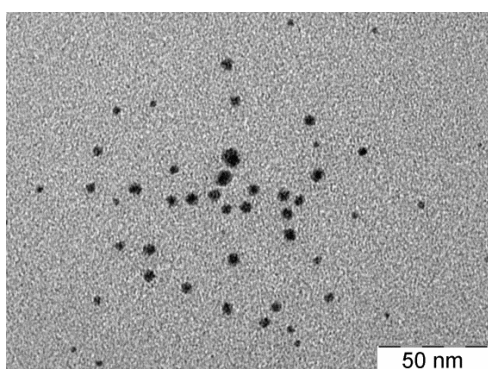


Obr. č. 17: Graf závislosti velikostí nanočástic stříbra přenesených do chloroformu za přítomnosti polymeru PEG (5 mM) a modifikátoru ODA o koncentracích 0,01 – 0,05 M.

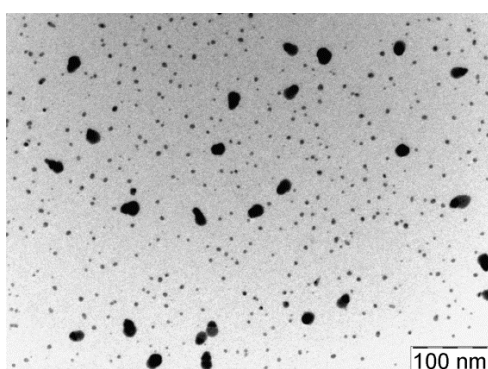


Obr. č. 18: Graf závislosti hmotnostní koncentrace částic stříbra po přenosu do chloroformu za přítomnosti polymeru PEG (5 mM) a modifikátoru ODA o koncentracích 0,01 – 0,05 M.

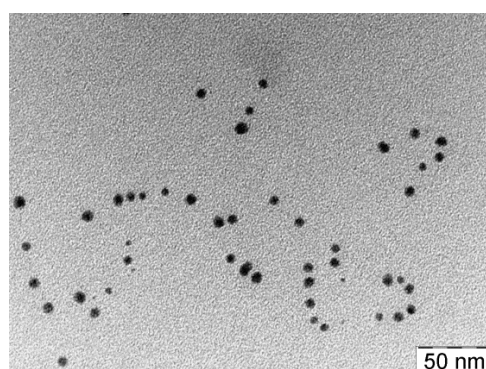
A)



B)



C)



Obr. č. 19: Snímky TEM nanočástic stříbra přenesených do chloroformu za přítomnosti ODA a za stabilizace polymerem PEG A) 0,04 M ODA + PEG 4000, B) 0,02 M ODA + PEG 10000, C) 0,02 M ODA + PEG 35000.

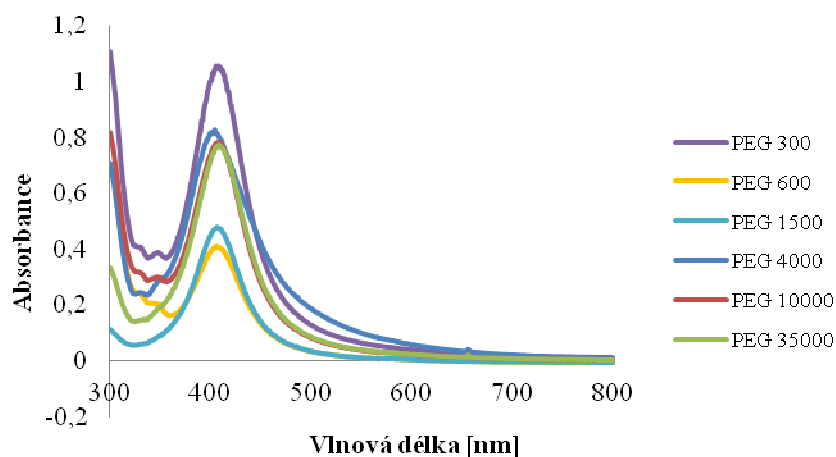
4.1.3. Systém voda - cyklohexanon

Z vodného prostředí do cyklohexanonu byl pomocí katalyzátoru fázového přenosu ODA realizován fázový přenos nanočástic stříbra současně stabilizovanými polymerem PEG, a to ve všech variantách studovaných systémů. Obdobně jako ve smíšeném prostředí voda - chloroform byly částice rozděleny mezi vodnou fází a cyklohexanonem, avšak ve vodném prostředí po ukončení přenosu zbylé částice agregovaly. K tvorbě vrstev na fázovém rozhraní nedocházelo.

Koncentrace stříbra v organické fázi po přenosu měřené pomocí AAS se pohybovaly mezi 0,5 až 37 mg/l v závislosti na molekulové hmotnosti použitého polymeru PEG. Nejvíce stříbra obsahoval systém 0,03 M ODA + PEG 1500, nejméně pak všechny systémy s ODA + PEG 35000. Hodnoty polydisperzity se pohybovaly v rozmezí 0,3 – 1. Nanočástice v cyklohexanonu měřené pomocí DLS dosahovaly rozměrů cca 32 – 524 nm. Maxima vlnových délek se pohybovaly mezi 400 – 410 nm. Protože nedocházelo k posunu λ_{\max} k vyšším vlnovým délkám, lze opět usuzovat, že velikosti částic připravených v cyklohexanonu byly ve skutečnosti menší než velikosti naměřené metodou DLS, jako tomu bylo u chloroformu. Tento předpoklad byl potvrzen snímky TEM, částice měly skutečnou velikost okolo 30 – 40 nm. V UV/VIS spektrech jsou zejména u systémů s PEG o vyšší molekulové hmotnosti zřetelná sekundární maxima při vyšších vlnových délkách, která odpovídají větším částicím přítomným v disperzi, velmi pravděpodobně se jedná o agregáty několika jednotek částic, které se tvoří v těchto systémech po fázovém přenosu.

Tabulka 12: Fázový přenos nanočástic stříbra do cyklohexanonu obsahujícího 0,01 M ODA.

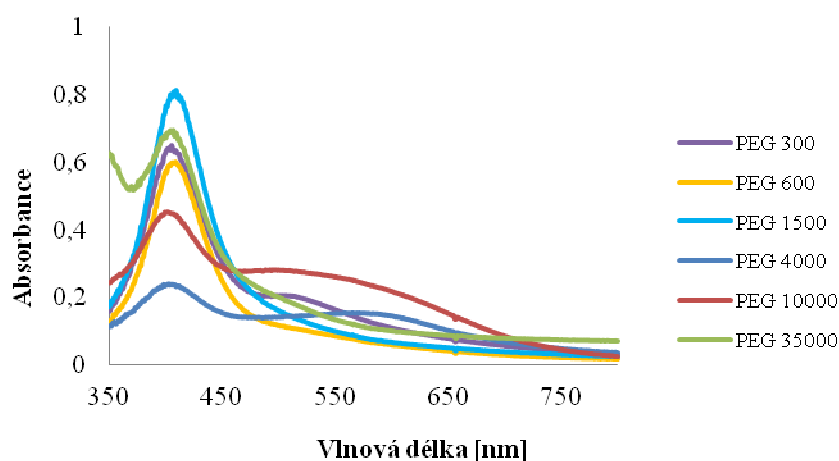
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 20: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do cyklohexanonu v přítomnosti 0,01 M ODA a za stabilizace polymerů PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 13: Fázový přenos nanočástic stříbra do cyklohexanonu obsahujícího 0,02 M ODA.

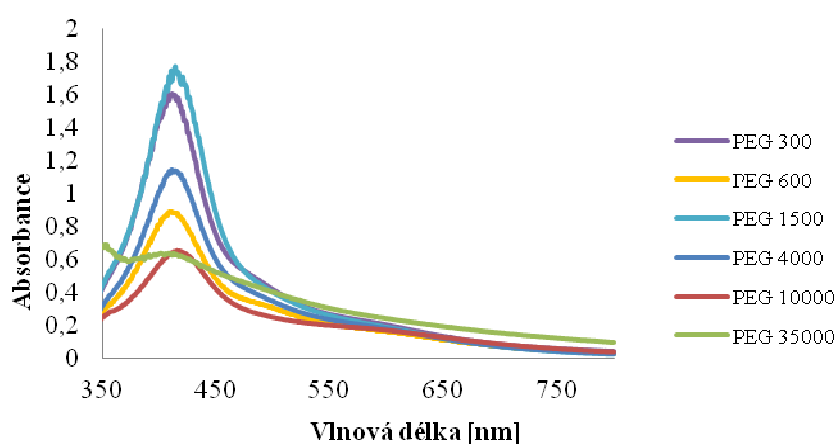
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |



Obr. č. 21: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do cyklohexanonu v přítomnosti 0,02 M ODA a za stabilizace polymerů PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 14: Fázový přenos nanočástic stříbra do cyklohexanonu obsahujícího 0,03 M ODA.

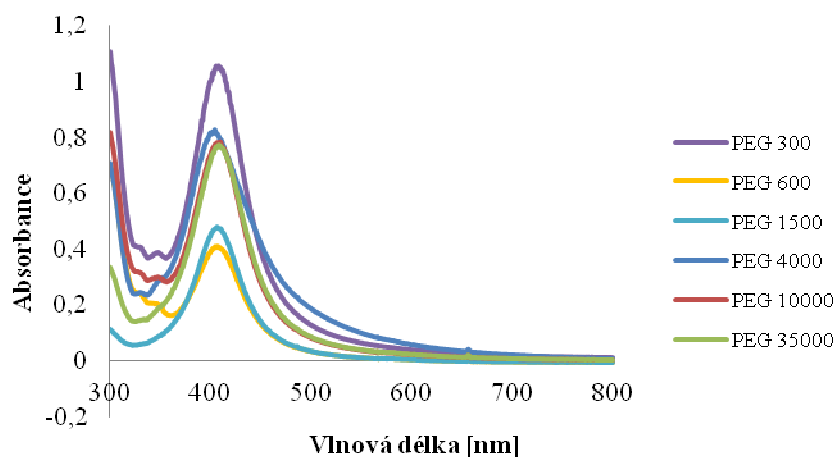
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 22: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do cyklohexanonu v přítomnosti 0,03 M ODA a za stabilizace polymerů PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 15: Fázový přenos nanočástic stříbra do cyklohexanonu obsahujícího 0,04 M ODA.

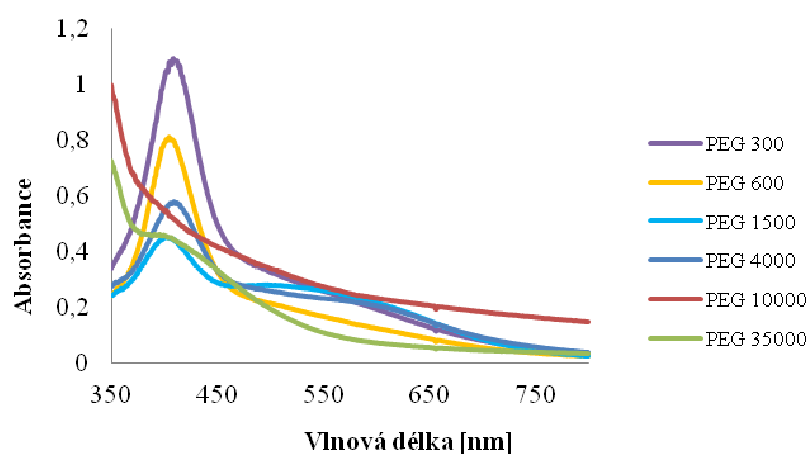
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



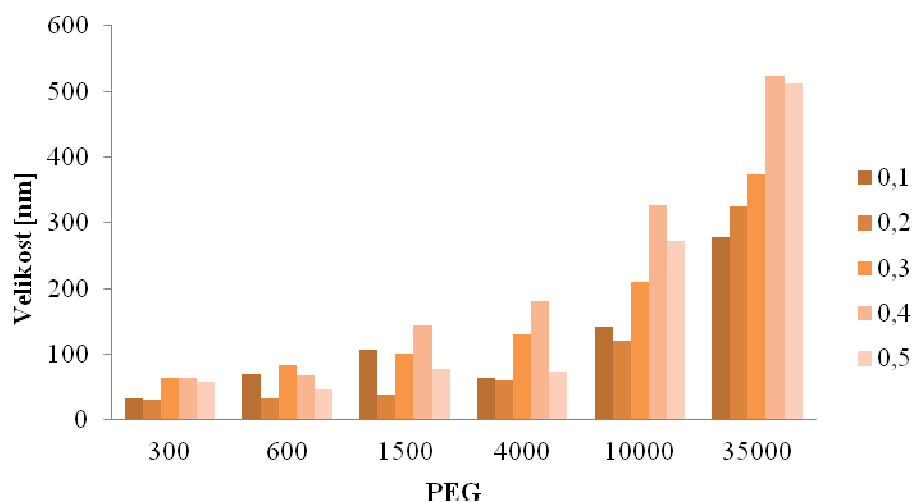
Obr. č. 23: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do cyklohexanonu v přítomnosti 0,04 M ODA a za stabilizace polymerů PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 16: Fázový přenos nanočástic stříbra do cyklohexanonu obsahujícího 0,05 M ODA.

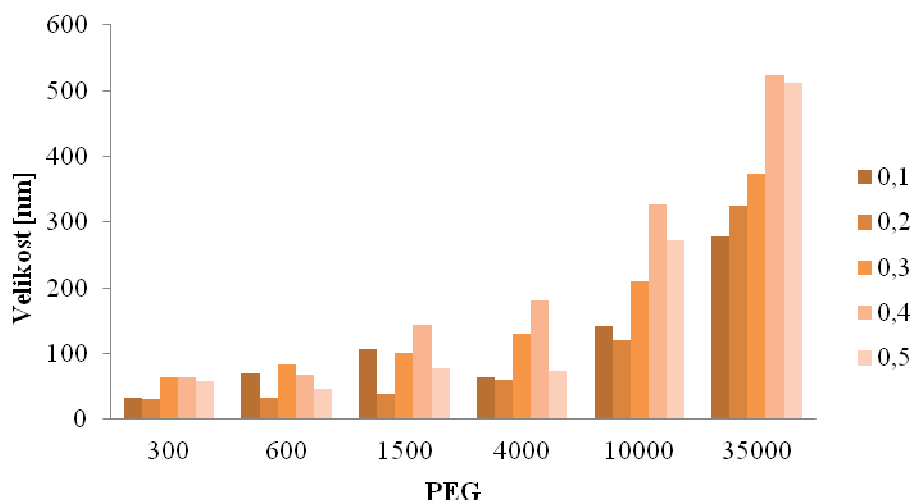
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |



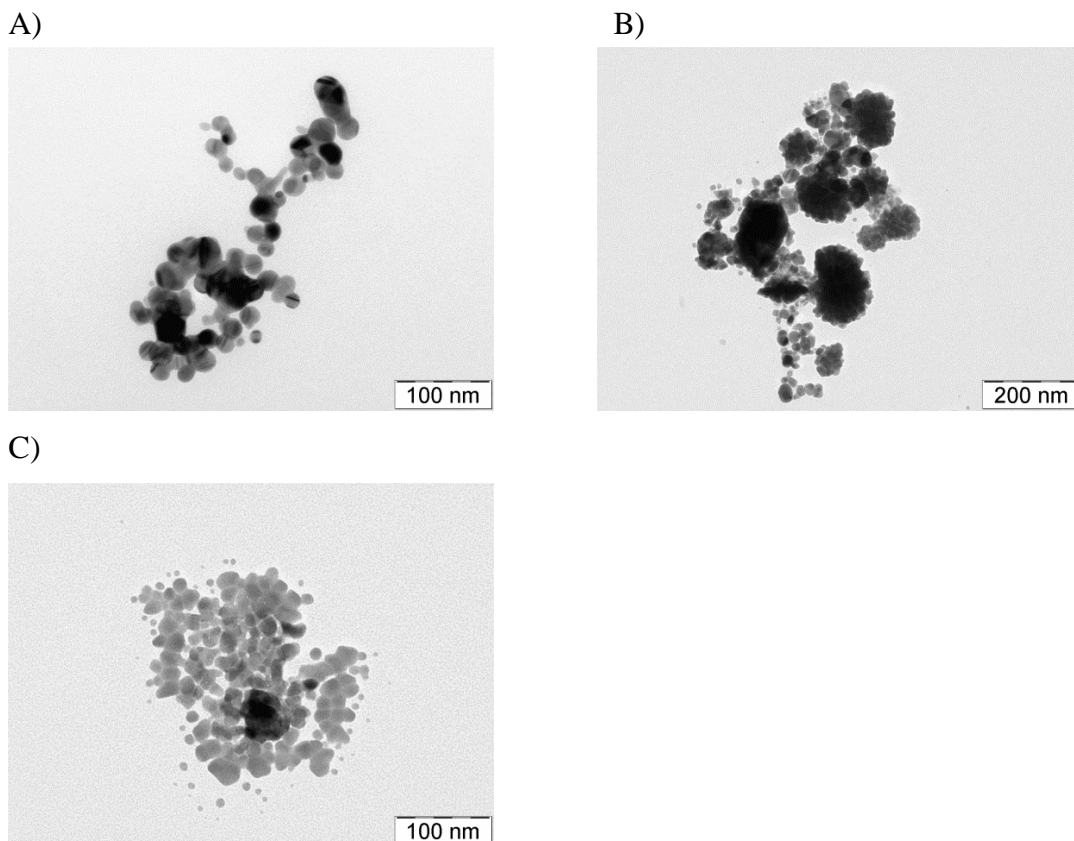
Obr. č. 24: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do cyklohexanonu v přítomnosti 0,05 M ODA a za stabilizace polymerů PEG o koncentraci 5 mM.



Obr. č. 25: Graf závislosti velikostí částic stříbra po fázovém přenosu do cyklohexanonu na přítomnosti polymeru PEG o koncentraci 5 mM a modifikátoru ODA o koncentracích 0,01 – 0,05 M.



Obr. č. 26: Graf závislosti hmotnostní koncentrace částic stříbra po fázovém přenosu do cyklohexanonu na přítomnosti polymeru PEG o koncentraci 5 mM a modifikátoru ODA o koncentracích 0,01 – 0,05 M.



Obr. č. 27: Snímky TEM nanočástic stříbra po přenosu do cyklohexanonu za přítomnosti 0,02 M ODA a za stabilizace polymeru PEG A) PEG 600, B) PEG 4000, C) PEG 35000.

4.1.4. Shrnutí výsledků vlivu ODA

Vliv ODA na fázový přenos se projevil následovně. Přenos nanočástic do organické fáze byl pozorován v každém z vybraných testovaných rozpouštědel, k přenosu nanočástic na rozhraní fází docházelo pouze v hexanu. Bylo tedy prokázáno, že ODA je pro zvolená organická prostředí velmi dobrým katalyzátorem fázového přenosu nanočástic stříbra. Nejzdařilejší přenosy byly realizovány při 0,02 M ODA a systémech voda-cyklohexanon.

Všechny systémy byly zároveň ovlivněny současným použitím stabilizace nanočástic stříbra ve vodné fázi polymery PEG o různé molekulové hmotnosti, jak je zřejmé ze závislostí uvedených v grafech na obr. č. 18 a 26. Zatímco pro hexan se fázový přenos podařilo uskutečnit pouze pro polymery PEG s nejnižší molekulovou hmotností, u chloroformu byl fázový přenos úspěšný naopak

u polymerů PEG s nejvyšší molekulovou hmotností. A nakonec u cyklohexanonu se jako nejefektivnější projevil polymer PEG se střední molekulovou hmotností 1500, kdy byly naměřeny koncentrace až 37 mg/l, na obě strany od této molekulové hmotnosti se koncentrace přenesených částic do organické fáze jak k nižším tak k vyšším molekulovým hmotnostem snižovala. Srovnáním velikostí částic naměřených pomocí DLS se snímky TEM bylo zjištěno, že DLS poskytovala zkreslené výsledky ovlivněné použitím polymerních modifikátorů. Obecně lze říci, že velikosti částic připravených v organické fázi s ODA dosahovaly hodnot okolo 20 – 25 nm, tedy nedocházelo při fázovém přenosu k nějaké významné změně velikostí původních nanočástic stříbra. Porovnáním velikostí částic na snímcích TEM a SEM (obr. č. 11, 19 a 27) bylo zjištěno, že velmi pravděpodobně efektivita fázového přenosu závisí i na velikosti nanočástic stříbra, např. u systému voda + chloroform + PEG 35000 byly do organické fáze převedeny především nejmenší částice přítomné ve výchozí vodné disperzi, kde byla naměřena velikost pod 10 nm. V prostředí chloroformu se v disperzi objevovaly i částice s rozměry menšími než 2 nm. V UV/VIS spektrech chloroformu lze také pozorovat vznik nepatrného sekundárního maxima odpovídající dle literatury přítomnosti takto malých nanočástic.

4.2. Vliv ODT na fázový přenos nanočástic stříbra v soustavě voda – organické rozpouštědlo

Cílem této části práce bylo studium vlivu modifikátoru ODT na fázový přenos nanočástic stříbra, které byly ve vodném prostředí stabilizovány polymerem PEG. Pozornost pak byla věnována základním vlastnostem nanočástic stříbra po přenosu do organického rozpouštědla.

Redukcí borohydridem sodným byla připravena koloidní disperze nanočástic stříbra za současné stabilizace částic polymerem PEG o koncentraci 5 mM, se kterou byl zkoušen fázový přenos do organických rozpouštědel s přídatkem ODT o koncentracích 0,05 M v objemovém poměru 3 : 2 (hydrosol : organika). Tento dvoufázový systém byl ponechán v klidu 24 hodin v digestoři. Po oddělení fází v děliči byla provedena analýza částic v organické fázi. Experiment byl třikrát opakován.

4.2.1. Systém voda – hexan

Fázový přenos neproběhl v systému vodná fáze – hexan, pro všechny základní kombinace ODT a PEG, vodná fáze zůstala vždy beze změny.

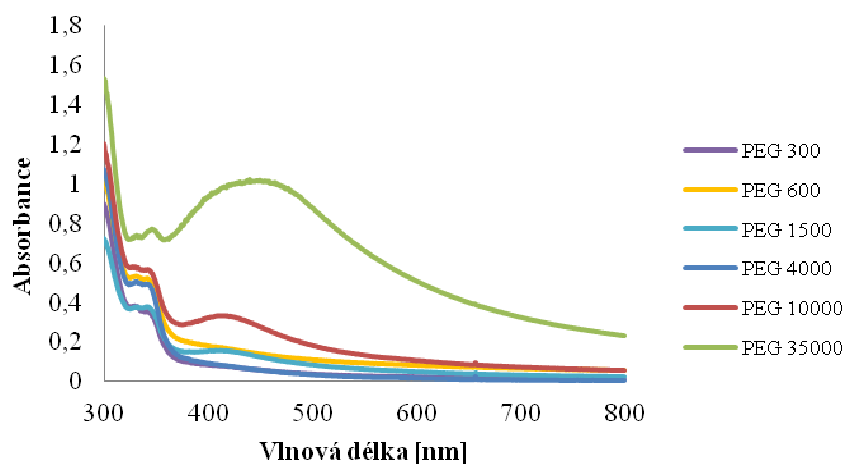
4.2.2. Systém voda – chloroform

Z vodného prostředí do chloroformu byl pomocí modifikátoru ODT uskutečněn fázový přenos nanočástic stříbra primárně modifikovaných polymerem PEG ve všech testovaných systémech. K zakoncentrování nanočástic stříbra na fázovém rozhraní však nedocházelo.

Koncentrace stříbrných nanočástic v chloroformu s ODT se přibližně pohybovala mezi 0 – 10 mg/l, opět záleželo na použitém typu PEG. Jak je patrné z grafu (obr. č. 34), nejvíce se osvědčily systémy s PEG 35000, kde byla naměřena až desetkrát vyšší koncentrace po přenosu do organické fáze než u systémů s PEG s nižšími molekulovými hmotnostmi. Téměř všechny disperze v organické fázi měly hodnotu polydisperzity (sloupec PDI v následujících tabulkách) rovnu 1, výjimkou byly systémy s PEG 35000, kde se hodnoty pohybovaly od 0,64 do 1. Částice v chloroformu s ODT měřené pomocí DLS dosahovaly rozměrů od 12 nm po jednotky μm . Velikosti rostly se zvyšující se molekulovou hmotností PEG (obr. č. 33). Poloha λ_{max} povrchového plazmonu nanočástic stříbra v organické fázi po přenosu se pohybovala v rozmezí cca 400 – 440 nm. S rostoucí velikostí částic docházelo k posunu absorpčního píku k vyšším vlnovým délkám. Podobně jako u systémů chloroform + ODA se ve spektrech objevují sekundární maxima v oblasti vlnových délek 315 – 360 nm, a to u všech systémů chloroform + ODT. Lze tedy usuzovat i na významnou přítomnost částic rozměrů menších než 2 nm.

Tabulka 17: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,01 M ODT.

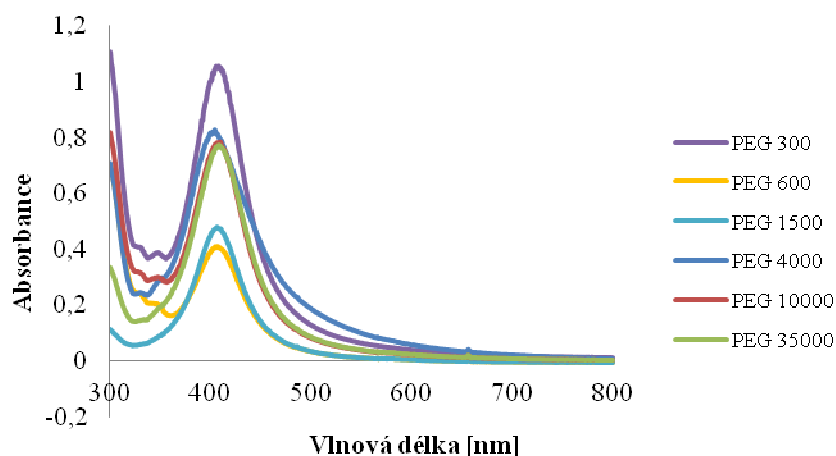
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 28: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu obsahujícího 0,01 M ODT za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 18: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,02 M ODT.

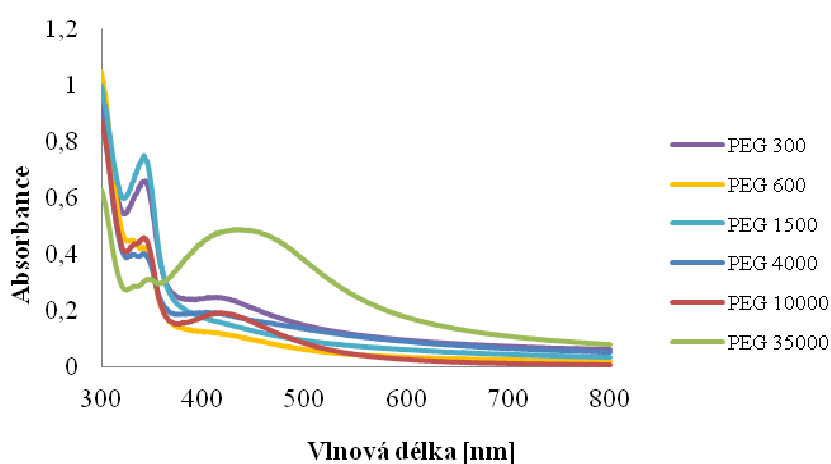
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |



Obr. č. 29: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu obsahujícího 0,02 M ODT za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 19: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,03 M ODT.

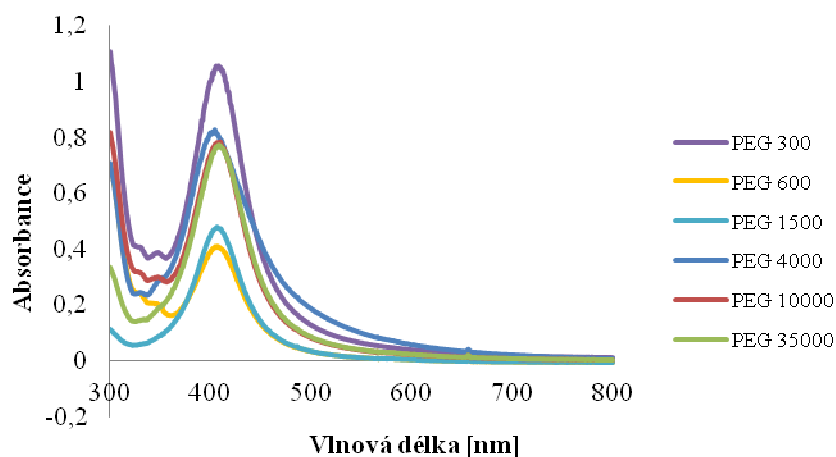
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 30: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu obsahujícího 0,03 M ODT za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 20: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,04 M ODT.

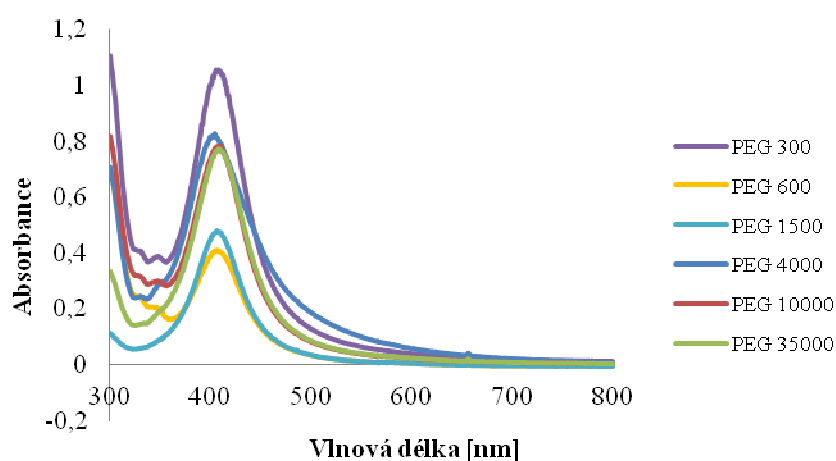
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



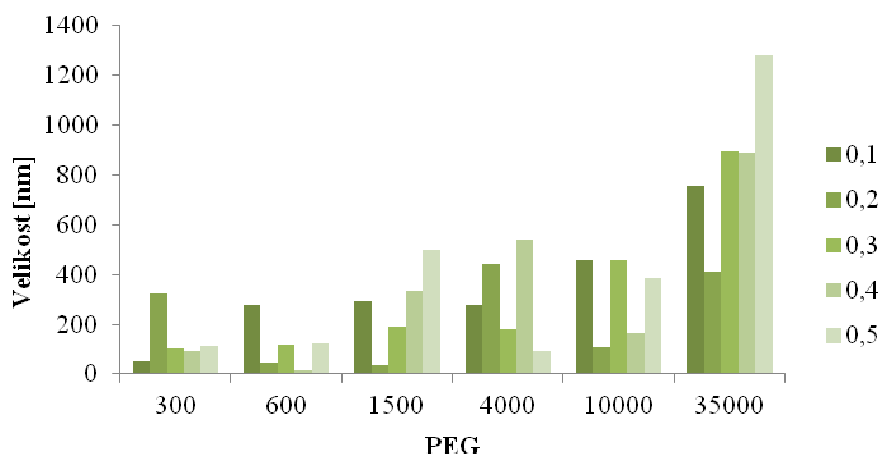
Obr. č. 31: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu obsahujícího 0,04 M ODT za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 21: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,05 M ODT.

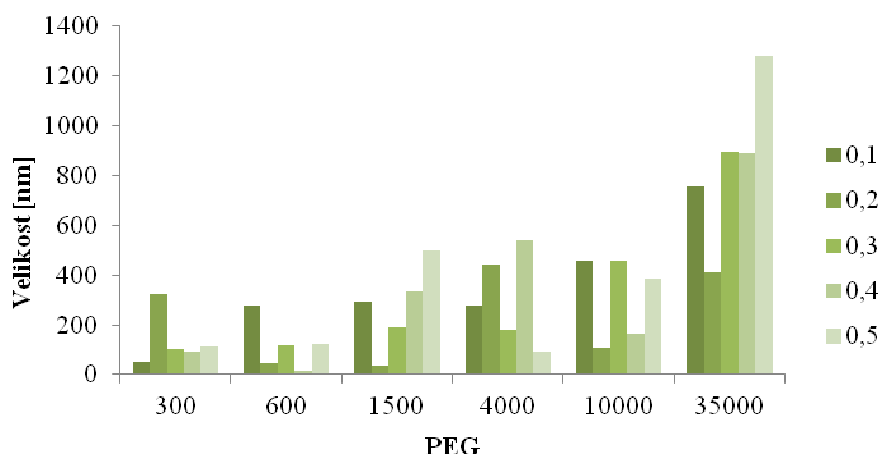
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | - | - | - | - | - | - |



Obr. č. 32: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu obsahujícího 0,05 M ODT za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.



Obr. č. 33: Graf závislosti velikostí částic stříbra po přenosu do chloroformu na přítomnosti polymeru PEG o koncentraci 5 mM a modifikátoru ODT o koncentracích 0,01 – 0,05 M.



Obr. č. 34: Graf závislosti hmotnostní koncentrace částic stříbra po přenosu do chloroformu na přítomnosti polymeru PEG o koncentraci 5 mM a modifikátoru ODT o koncentracích 0,01 – 0,05 M.

4.2.3. Systém voda - cyklohexanon

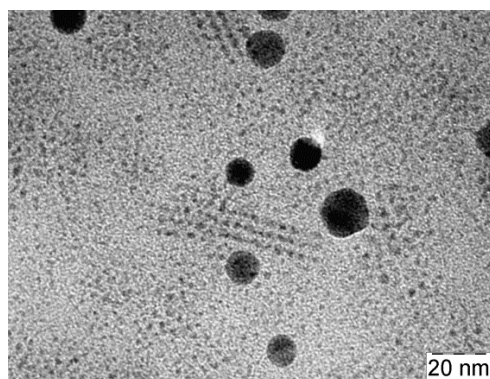
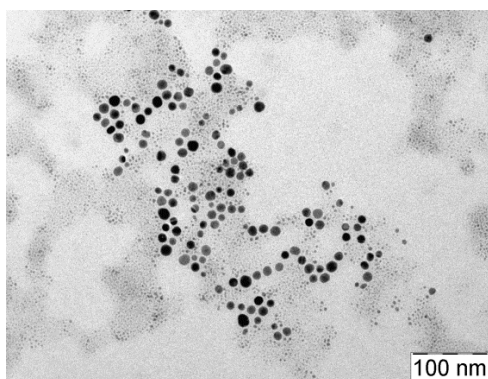
Fázovým přenosem z vodného prostředí do cyklohexanonu s přidávkou 0,02 M ODT nebylo možné připravit nanočástice stříbra v této organické fázi. Docházelo k zakonzentrování částic a tvorbě vrstev na fázovém rozhraní. Z tohoto důvodu nebyly provedeny další série experimentů s jinou koncentrací ODT.

Částice z rozhraní vodná fáze – cyklohexanon ze systému s PEG 600, PEG 1500 a PEG 10000 byly odebrány na síťku a podrobeny dalšímu studiu metodou TEM. Ze snímků TEM je patrné, že se velikosti částic pohybovaly okolo 15 – 20 nm, zároveň lze však pozorovat hojný výskyt částic rozměrů menších než 2 nm.

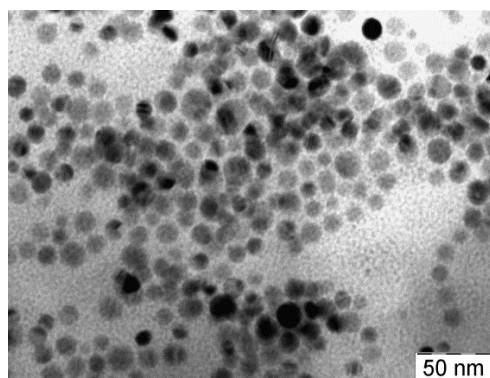
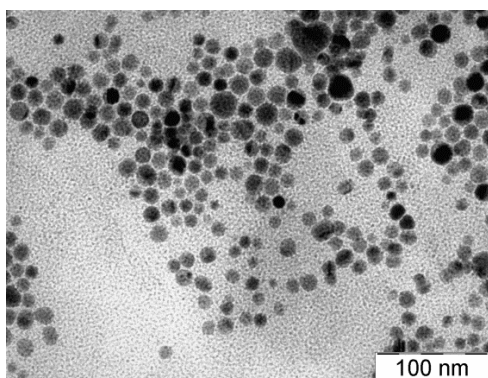
Tabulka 22: Fázový přenos nanočástic stříbra do cyklohexanonu obsahujícího 0,02 M ODT.

| fáze | 0,2 mM ODT | | |
|-----------|------------|---|------|
| | aq. | R | org. |
| PEG 300 | √ | √ | – |
| PEG 600 | √ | √ | – |
| PEG 1500 | √ | √ | – |
| PEG 4000 | √ | √ | – |
| PEG 10000 | √ | √ | – |
| PEG 35000 | √ | √ | – |

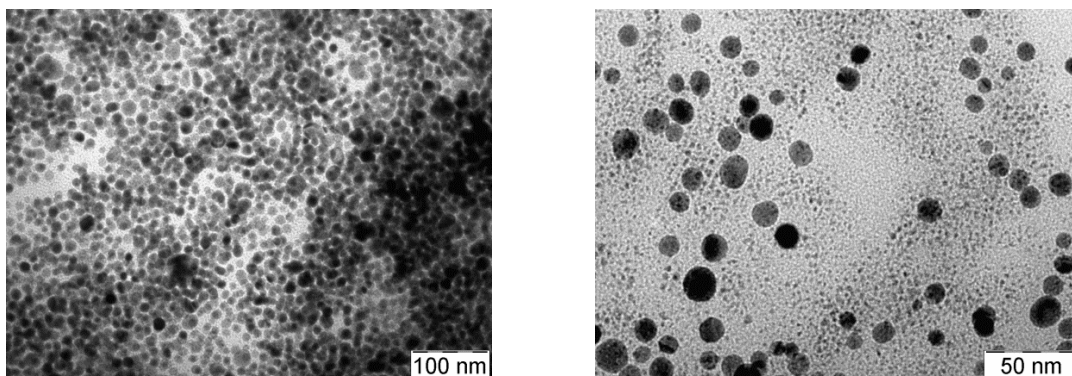
A)



B)



C)



Obr. č. 35: TEM snímky vrstev nanočástic stříbra sejmutých z rozhraní voda - cyklohexanon za přítomnosti 0,02 M ODT a za stabilizace polymerem PEG A) PEG 600, B) PEG 1500, C) PEG 10000.

4.2.4. Shrnutí výsledků vlivu ODT

Vliv ODT na fázový přenos nanočástic se projevil následovně. Přenos nanočástic do organické fáze proběhl pouze v případě chloroformu, dále k přenosu částic alespoň na fázové rozhraní docházelo v případě cyklohexanonu, do hexanu fázový přenos ani tvorba vrstvy neproběhla. ODT se tak jeví jako méně vhodný katalyzátor fázového přenosu stříbrných nanočástic ve srovnání s ODA. Vliv koncentrace ODT v organické fázi se při přenosu částic do organické fáze zásadně neprojevil.

V případě ODT byl fázový přenos obdobně jako u ODA ovlivněn přidaným polymerním stabilizátorem PEG, jak je patrné v grafu na obr. č. 34. Se zvyšující se molekulovou hmotností PEG vzrůstalo i přenesené množství nanočástic stříbra do chloroformu. Nejlepší výsledky vykazovaly systémy voda-chloroform + PEG 35000, kde koncentrace koloidního stříbra v organické fázi dosahovala po přenosu hodnot až 10 mg/l. Fázový přenos do chloroformu byl v ostatních případech velmi slabý. Velikosti částic v organické fázi byly měřeny pomocí DLS a dosahovaly hodnot od 12 nm až po jednotky μm . Charakter UV/VIS ovšem ve většině případů takovým velikostem neodpovídal a proto se lze domnívat, že měření velikosti přenesených částic metodou DLS je jako v případě ODA ovlivněno přítomností polymeru PEG. Velikosti částic přešlých z vodné fáze na rozhraní vodná fáze cyklohexanon (obr. č. 35) dosahovaly hodnot 15 – 20 nm. Na snímcích TEM

z rozhraní lze pozorovat částice menší než 2 nm, současně lze usuzovat na jejich přítomnost i u systémů chloroform + ODT díky existenci sekundárních maxim v UV/VIS spektrech v rozmezí vlnových délek 315 – 360 nm. Použitím ODT jako katalyzátoru fázového přenosu je tedy možné provést zakoncentrování velmi malých nanočástic stříbra přenosem z vodné do organické fáze.

4.3. Vliv mPEG-SH na fázový přenos nanočástic stříbra v soustavě voda – organické rozpouštědlo

Cílem této části diplomové práce bylo studium vlivu katalyzátoru fázového přenosu mPEG-SH na fázový přenos nanočástic stříbra, které již byly ve vodném prostředí stabilizovány polymerem PEG. Pozornost pak byla věnována vlastnostem stříbrných nanočástic po přenosu do organického rozpouštědla.

Redukcí borohydridem sodným byl připraven koloidně disperzní systém nanočástic stříbra, částice byly stabilizovány polymerem PEG o koncentraci 5 mM. S tímto systémem byl zkoušen fázový přenos do organických rozpouštědel s přídavkem mPEG-SH o koncentracích 0,01 – 0,05 mM v objemovém poměru 3 : 2 (hydrosol : organika). Tento dvofázový systém byl ponechán v klidu 24 hodin v digestoři. Po oddělení fází v děliče byla provedena analýza částic v organické fázi. Experiment byl třikrát opakován.

Modifikátor mPEG-SH se ukázal být nerozpustný v rozpouštědlech hexan a cyklohexanon, fázový přenos proto nebyl pro tato organická rozpouštědla prováděn.

4.3.1. Systém voda – chloroform

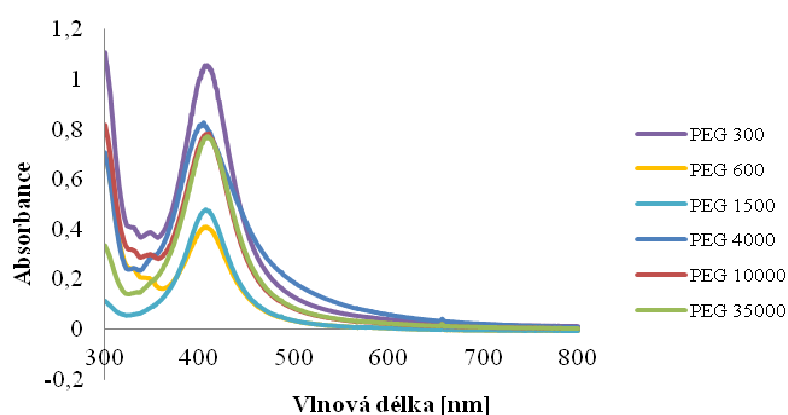
Z vodného prostředí do chloroformu s přídavkem modifikátoru mPEG-SH byl realizován fázový přenos stříbrných nanočástic současně stabilizovaných polymerem PEG. Částice byly stejně jako v systémech chloroform s ODA nebo s ODT rozděleny mezi vodnou a organickou fázi. K tvorbě vrstev částic na fázovém rozhraní tedy nedocházelo.

Koncentrace nanočástic stříbra v chloroformu s mPEG-SH se přibližně pohybovala mezi 4 – 42,5 mg/l v závislosti na typu PEG v systému. Nejvyšší koncentrace stříbra v chloroformu byla naměřena v systému 0,02 M mPEG-SH +

PEG 4000 (obr. č. 42). Polydisperzita se pohybovala mezi 0,12 až 0,93, nebyl patrný žádný trend. Tyto částice, v rámci měření velikosti pomocí DLS dosahovaly rozměrů 26 – 338 nm. Maxima vlnových délek absorpce povrchového plazmonu se zpravidla pohybovaly v rozmezí 404 – 410 nm. Jelikož nedocházelo k posunu absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám, hodnoty λ_{\max} se příliš nelišily, lze podle předchozích zkušeností usuzovat, že stříbrné nanočástice měly ve skutečnosti menší velikosti, než jaké byly naměřeny metodou DLS. Předpoklad potvrdily pořízené snímky TEM, částice převedení do chloroformu s mPEG-SH měly podle těchto snímků velikost menší než 15 nm. Opět jako v mnoha předchozích případech přenosu v systému voda-chloroform lze i zde pozorovat hojný výskyt částic rozměrů menších než 2 nm (obr. č. 43).

Tabulka 23: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,01 M mPEG-SH.

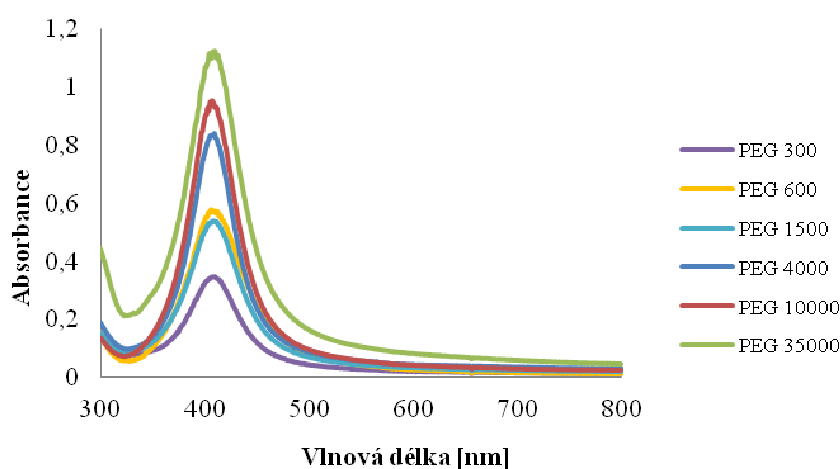
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 36: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu za modifikace 0,01 M mPEG-SH a za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 24: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,02 M mPEG-SH.

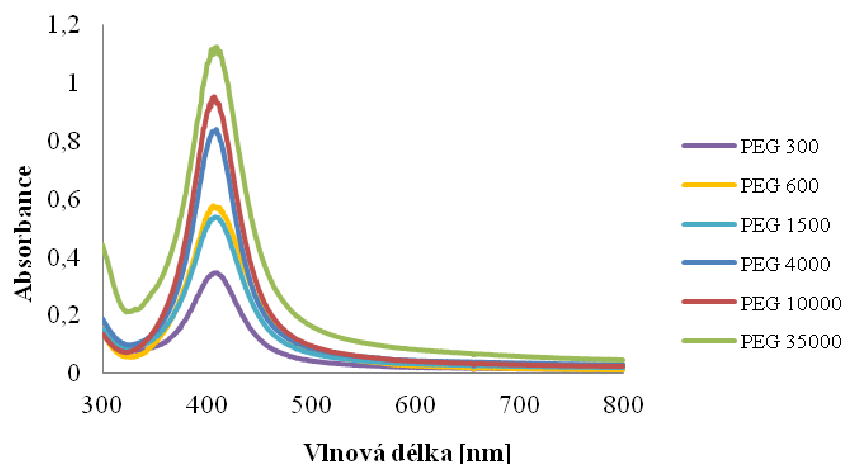
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 37: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu za modifikace 0,02 M mPEG-SH a za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 25: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,03 M mPEG-SH.

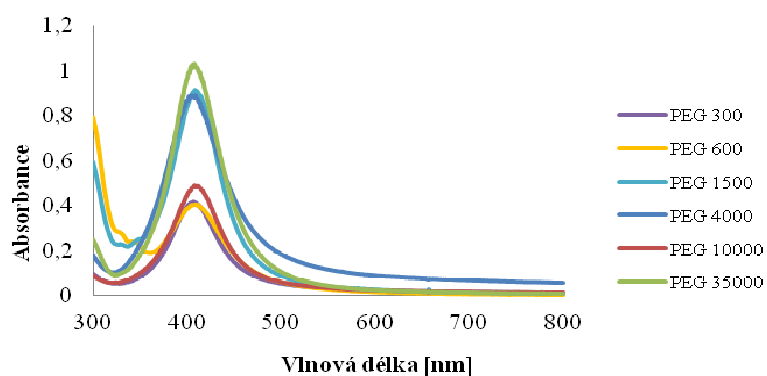
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



Obr. č. 38: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu za modifikace 0,03 mPEG-SH a za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 26: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,04 M mPEG-SH.

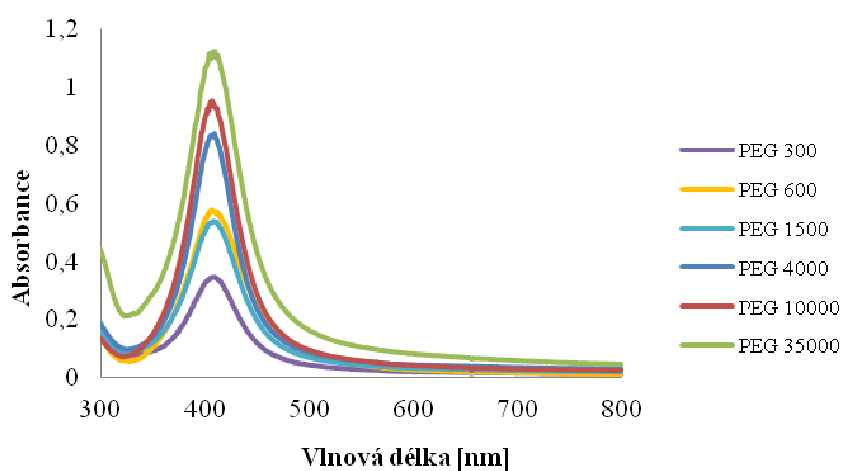
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



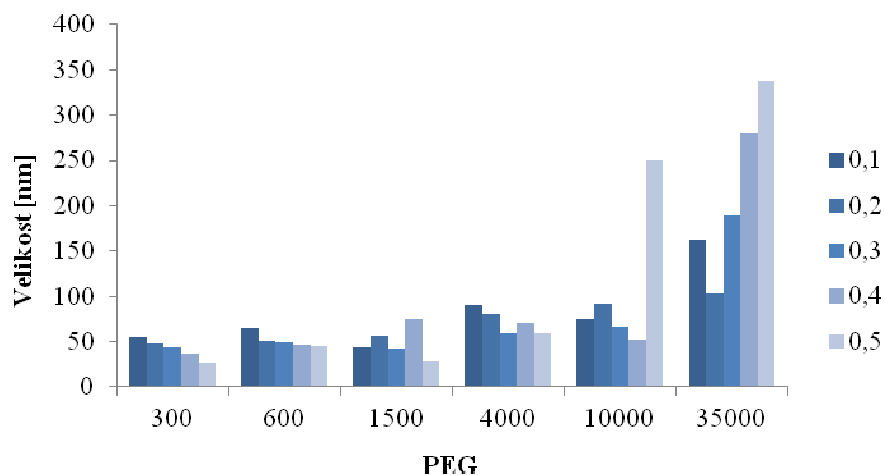
Obr. č. 39: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu za modifikace 0,04 M mPEG-SH a za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.

Tabulka 27: Fázový přenos nanočástic stříbra do chloroformu obsahujícího 0,05 M mPEG-SH.

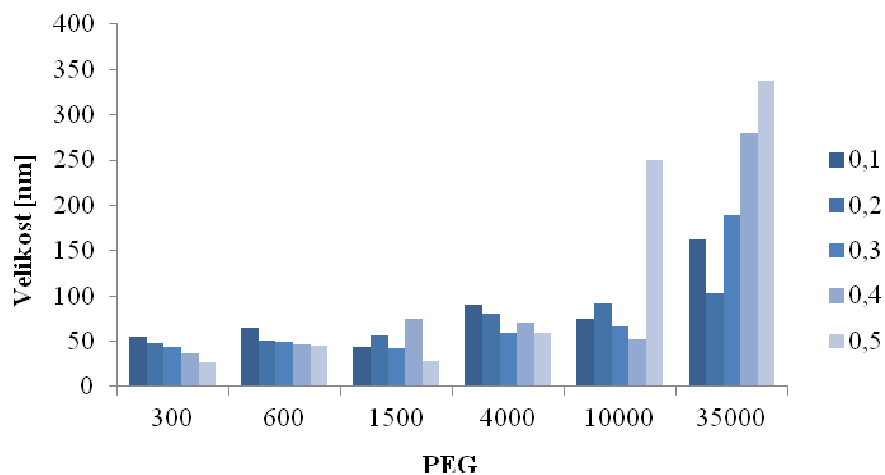
| fáze | 5 mM PEG | | | DLS [nm] | AAS [mg/l] | λ_{\max} [nm] | PDI | ředění |
|-----------|----------|---|------|-------------|---------------|--------------------------|-------|--------|
| | aq. | R | org. | | | | | |
| PEG 300 | ✓ | ✓ | ✓ | 134,8 | 0,586 | 417 | 0,534 | neř. |
| PEG 600 | ✓ | ✓ | ✓ | 119,0 | 1,625 | 415 | 0,602 | neř. |
| PEG 1500 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 4000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 10000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |
| PEG 35000 | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – |



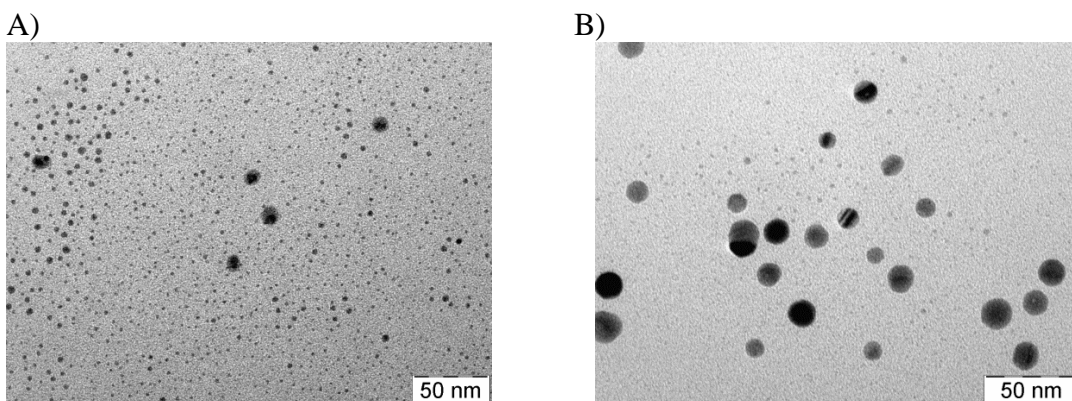
Obr. č. 40: Absorpční spektra nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu za modifikace 0,05 M mPEG-SH a za stabilizace polymery PEG o koncentraci 5 mM.



Obr. č. 41: Graf závislosti velikostí částic stříbra po přenosu do chloroformu na přítomnosti polymeru PEG o koncentraci 5 mM a za přítomnosti modifikátoru mPEG-SH o koncentracích 0,01 – 0,05 M.



Obr. č. 42: Graf závislosti hmotnostní koncentrace částic stříbra po přenosu do chloroformu na přítomnosti polymeru PEG o koncentraci 5 mM a za přítomnosti modifikátoru mPEG-SH o koncentracích 0,01 – 0,05 M.



Obr. č. 43: TEM snímky nanočástic stříbra po přenosu do chloroformu za přítomnosti 0,04 M mPEG-SH a za stabilizace polymeru PEG A) PEG 600, B) PEG 1500.

4.3.2. Shrnutí výsledků vlivu mPEG-SH

Za katalýzy mPEG-SH byl uskutečněn fázový přenos nanočástic stříbra pouze do chloroformu. Do hexanu ani do cyklohexanonu fázový přenos nebyl proveden z důvodu nerozpustnosti mPEG-SH v daných rozpouštědlech. V tomto případě nedocházelo ani k zakoncentrování nanočástic stříbra na rozhraní obou fází.

Nejúspěšnější přenosy částic byly provedeny za přítomnosti mPEG-SH o koncentraci 0,02 M. Při této koncentraci bylo v systému chloroform s PEG 4000 naměřeno až 42,5 mg/l stříbra (obr. č. 42). Jak je z grafu patrné, přidavek polymerů PEG ovlivnil fázový přenos u všech systémů, ve srovnání s předchozími zde studovanými případy je zajímavé, že maximální efektivita přenosu nanočástic stříbra z vodné do organické fáze prochází maximem pro polymer PEG o molekulové hmotnosti 4000, což je velmi blízké situaci pro případ, kdy jako katalyzátor přenosu byl použit ODA a přenos byl uskutečněn v systému voda-cyklohexanon. I v tomto případě procházela závislost efektivy přenosu maximem, ovšem maxima bylo dosaženo již při molekulové hmotnosti PEG polymeru 1500. Nutno rovněž konstatovat, že stejně jako v předchozích případech velikosti částic určené metodou DLS ve srovnání s velikostmi podle snímků z TEM, jsou výrazně ovlivněny přítomnými polymerními stabilizátory. Částice v organické fázi měly podle TEM snímků velikost pod 20 nm, tedy výrazně menší než bylo stanoveno z DLS. Přestože fázový přenos do hexanu a cyklohexanonu nebylo možné z důvodu špatné rozpustnosti provést, z hlediska přenosu do chloroformu se mPEG-SH jeví jako velmi dobrý katalyzátor fázového přenosu.

5. Závěr

Hlavním cílem této diplomové práce bylo uskutečnit fázový přenos nanočástic stříbra z vodného do organického prostředí za využití katalyzátorů fázového přenosu ODA, ODT a mPEG-SH a za pomoci stabilizace polymery PEG o různé molekulové hmotnosti.

Nanočástice stříbra byly připraveny borohydridovou metodou v přítomnosti polymeru PEG, který plnil funkci stabilizátoru, a to jak ve vodné, tak i následně v rámci fázového přenosu i v organické fázi. Na základě předběžných testů byla pro vlastní fázový přenos vybrána tři organická rozpouštědla nemísitelná s vodou – cyklohexanon, chloroform a hexan. Vlastnosti jak připravených nanočástic stříbra tak i nanočástic stříbra přenesených do organické fáze byly charakterizovány použitím dynamického rozptylu světla (velikost částic a polydispersita), jejich nanorozměr byl potvrzen rovněž pomocí UV/VIS spektroskopie. Koncentrace částic stříbra po přenosu do organické fáze byly měřeny pomocí AAS spektroskopie. Vybrané vzorky nanočástic stříbra odebrané jak z objemu organické fáze, tak i z fázového rozhraní byly charakterizovány rovněž pomocí TEM a SEM mikroskopie.

Studium vlivu modifikátorů na fázový přenos nanočástic stříbra ukázalo, že koncentrace i velikosti částic přenesených do organické fáze závisí na použité koncentraci použitých katalyzátorů fázového přenosu. Zároveň ve všech systémech docházelo k ovlivnění přenosu částic použitím stabilizátoru PEG, kde byla navíc pozorována významná závislost na molekulové hmotnosti použitého polymeru. K totálnímu přenosu částic nedošlo v žádném ze studovaných systémů.

Při použití ODA byl uskutečněn nejen fázový přenos do organické fáze, ale také docházelo k tvorbě vrstev na rozhraní vodná fáze – hexan. Nejefektivněji tento katalyzátor fázového přenosu účinkoval při koncentraci 0,02 M. V systému voda - chloroform docházelo k efektivnímu přenosu nanočástic stříbra pouze za situace, kdy byly nanočástice stabilizovány vysokomolekulárními polymery PEG, v neoptimálnějších případech dosahovala koncentrace přenesených nanočástic stříbra v organické fázi téměř hodnoty 37 mg/l, což představuje výtěžnost přenosu přesně na úrovni 1/3 původního množství stříbra ve vodné fázi. Při přenosu v systému voda-cyklohexanon byly dosaženy podobně vysoké výtěžky fázového přenosu, ale

na rozdíl od předchozího případu byly přenosy efektivnější při použití polymerů PEG s nižšími molekulovými hmotnostmi.

Při použití ODT byl fázový přenos úspěšný pouze do chloroformu, ke tvorbě vrstev docházelo na rozhraní vodná fáze – cyklohexanon, přenos do hexanu neproběhl. Opět jako v případě ODA byl fázový přenos ovlivněn i molekulovou hmotností PEG polymeru, obdobně jako u ODA byly i v tomto případě efektivnější přenosy realizovány s vysokomolekulárními variantami tohoto polymeru. Výtěžek fázového přenosu byl ale i v takovém případě výrazně nižší než při použití ODA a dosahoval maximálně 10% původního množství stříbra ve vodné fázi, tedy přibližně 10 mg/l stříbra po přenosu do organické fáze.

Při použití mPEG-SH byl fázový přenos úspěšný opět jen do chloroformu. Ovšem na rozdíl od ODT probíhal fázový přenos výrazně efektivněji a dosažený nejvyšší výtěžek pro systém s PEG 4000, kdy koncentrace Ag v organické fázi byla na úrovni cca 40% (42,5 mg/l) původního množství ve vodné fázi, byl vůbec nejvyšší výtěžek dosažený v této práci.

Závěrem tak lze konstatovat, že ze zde použitých organických rozpouštědel pro fázový přenos nanočástic stříbra v systému voda - organické rozpouštědlo je nejvhodnější chloroform. Přitom v praxi nejvíce používaný katalyzátor fázového přenosu oktadekanthiol (ODT) se pro studovaný fázový přenos neosvědčil a podstatně lepších výtěžků bylo dosaženo s dalšími použitými katalyzátory – oktadecylaminem (ODA) a methoxy PEG thiolem (mPEG-SH).

6. Summary

The main objective of this thesis was to implement the phase transfer of silver nanoparticles from aqueous to an organic medium using phase transfer catalysts ODA, ODT and mPEG-SH and for auxiliary stabilizing polymers PEG of different molecular weights.

Silver nanoparticles were prepared by a borohydride reduction at the presence of PEG polymer that was used as a stabilizer both in an aqueous and in an organic phase. On the basis of preliminary tests were for own phase transfer selected three organic solvent immiscible with water - cyclohexanone, chloroform and hexane. Properties of prepared silver nanoparticles as well as silver nanoparticles transferred into the organic phase were characterized using dynamic light scattering (particle size and polydispersity), the nanoscale was confirmed also by UV/VIS spectroscopy. The concentration of silver particles after transfer to the organic phase was measured by AAS spectroscopy. Selected samples of silver nanoparticles taken from volume of the organic phase and from the phase interface were also characterized by TEM and SEM microscopy.

The study of the effect of modifiers on the phase transfer of silver nanoparticles showed that the concentration and size of particles transferred to the organic phase depend on the concentration of the phase transfer catalysts. At the same time the transfer of particles was affected by PEG used in all systems, where was moreover observed a significant dependence on the molecular weight of the polymer used. There was no total transfer of particles in any of all studied systems.

A phase transfer was carried out to the organic phase by ODA using, and also layers occurred at the interface aqueous phase – hexane. The most effectively the phase transfer catalyst performed at a concentration of 0,02 M. At the system of water-chloroform the effective transfer of silver nanoparticles was realized only in situations, where the nanoparticles were stabilized by high molecular weight polymers PEG, in the most optimal case, reached concentrations of transferred silver nanoparticles in the organic phase value nearly 37 mg/l, which represents a yield of the transfer exactly at the level of 1/3 of the original amount of silver

in the aqueous phase. By the transfer to the system of a water-cyclohexanone were achieved similarly high yields of the phase transfer, but unlike the previous case, the transfers were more efficient by using the PEG polymers with lower molecular weights.

By using ODT was the successful phase transfer only in chloroform, to the formation of layers occurred at the interface aqueous phase – cyclohexanone, there was no transfer to hexane there. Again, as in the case of ODA was phase transfer influenced by the molecular weight of the PEG polymer, similarly as for ODA were in this case implemented the more effective transfers with the high molecular variants of this polymer. Yield of the phase transfer was in this case significantly lower than when using ODA and reached a maximum of 10% of the initial amount of silver in the aqueous phase, approximately 10 mg/l of the silver after the transfer to the organic phase.

By using mPEG-SH was the phase transfer successful again only in chloroform. But unlike the ODT proceeded the phase transfer substantially more effectively and the achieved highest yield for the system with PEG 4000 was the highest yield achieved in this work, the concentration of the silver in the organic phase was at about 40% (42,5 mg / l) of the initial amount in the aqueous phase.

In conclusion it can be stated that from the organic solvents, which was used for the phase transfer of the silver nanoparticles in the water - organic solvent, is most suitable chloroform. However, in practice the most commonly used the phase transfer catalyst oktadecanethiol (ODT) did not proven successful for the studied phase transfer, considerably better yields were obtained with the other catalysts which were used - octadecylamine (ODA) and methoxy PEG thiol (mPEG-SH).

7. Seznam použité literatury

- [1] Kapoor S., *Langmuir* 14 (1998) 1021-1025.
- [2] Luo C., Zhang Y., Zeng X., Zeng Y., Wang Y., *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 444.
- [3] Kvítek L., Panáček A., Soukupová J., Kolář M., Večeřová R., Pucek R., Holecová M., Zbořil R., *J. Phys. Chem. C* 112 (2007) 4724-4723.
- [4] Reichardt Ch., *Chem. Rev.* 94 (1994) 2319-2358.
- [5] Sastry M., Kumar A., Mukherjee P., *Colloids and Surfaces A* 171 (2001) 244-248.
- [6] Tarlov, M. J., *Langmuir* 8 (1992) 80-89.
- [7] Šmidrkal J., *Chem. Listy* 93 (1999) 421-427.
- [8] Řezanka P., Záruba K., Král V., *Chem. Listy* 101 (2007) 881-885.
- [9] Ščukin E. D., Percov A. V., Amelinovová E. A., *Koloidní chemie*, Academia Praha, Praha 1990.
- [10] Bartovská L., Šišková M., *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, 5. vyd. VŠCHT, Praha 2005.
- [11] Kvítek L., Panáček A., *Základy koloidní chemie*, Vydavatelství univerzity Palackého v Olomouci, Olomouc 2007.
- [12] Pouchlý J., *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, VŠCHT, Praha 2008.
- [13] Komers K., *Základy koloidní chemie*, Pardubice 1996.
- [14] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/anizometricka_castice.html (staženo dne 4. 2. 2013)
- [15] <http://plus.maths.org/content/diffusion-plays-rules> (staženo dne 6. 2. 2013)
- [16] Meissner B., Zilvar V., *Fyzika polymerů – Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*, Praha 1987.
- [17] Nevěčná T. a kol., *Cvičení z fyzikální chemie 1*, Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc 1996.
- [18] Schramm G., *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe 1994.
- [19] Šárka E., Bubník Z., *Chem. listy* 104 (2010) 318-325.

- [20] Adamson A. W., Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester 1997.
- [21] Novák J. a kol., *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz*, VŠCHT, Praha 2008.
- [22] <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.h18.gif> (staženo dne 10. 2. 2013)
- [23] Chýlková J., Fadrná R., *Chem. listy* 98 (2004) 260-263.
- [24] Dienstbier M., Janková L., Sladký P., Dostálek P., *Chem. listy* 104 (2010) 86-92.
- [25] Pucek R., Kvítek L., Hrbáč J., *Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica* 43 (2004) 59.
- [26] Kvítek L., Pucek R., *Journal of Materials Science* 2005.
- [27] Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M., *Applied Surface Science* 202 (2002) 80-85.
- [28] Proksová K., Novotný K., Galiová M., Vaculovič T., Kuta J., Nováčková M., Kanický V., *Chem. listy* 106 (2012) 229-235.
- [29] Dong X., Ji X., Jing J., Li M., Li J., Yang W., *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2070-2074.
- [30] Kvítek L., Pucek R., Panáček A., Novotný R., Hrbáč J., Zbořil R., *J. Mater.Chem.* 15 (2005) 1099-1105.
- [31] Lee P. C., Meisel D., *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3391-3395.
- [32] Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V. K., Nevěčná T., Zbořil R., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16248-16253.
- [33] Jia H., Zeng J., Song W., An J., Zhao B., *Thin Solid Films* 496 (2006) 281-287.
- [34] Choi S. H., Zhang Y. P., Gopalan A., Lee K. P., Kang H. D., *Colloids and Surfaces A* 256 (2005) 165-170.
- [35] Li T., Park H. G., Choi S. H., *Materials Chemistry and Physics* 105 (2007) 325-330.
- [36] Huang N. M., Radiman S., Lim H. N., Khiew P. S., Chiu W. S., Lee K. H., Syahida A., Hashim R., Chia C. H., *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 499-507.
- [37] Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y., *Advances in Colloid and Interface Science* 145 (2009) 83-96.

- [38] Bhat R., Deshpande R., Ganachari S. V., Huh D. S., Venkataraman A., *Bioinorganic Chemistry and Applications 2011*.
- [39] Andeani J. K., Mohsenzadeh S., *Journal of Chemistry 2013*.
- [40] Radziuk D., Skirtach A., Sukhorukov G., Shchukin D., Möhwald H., *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 848-855.
- [41] Shameli K., Ahmad M. B., Jazayeri S. D., Sedaghat S., Shabanzadeh P., Jahangirian H., Mahdavi M., Abdollahi Y., *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 6639-6650.
- [42] Mayya K. S., Caruso F., *Langmuir* 19 (2003) 6987-6993.
- [43] Kumar A., Joshi H. M., Mandale A. B., Srivastava R., Adyanthaya S. D., Pasricha R., Sastry M., *J. Chem. Sci.* 116 (2004) 293-300.
- [44] Sastry M., *Current Science* 85 (2003) 1735-1745.
- [45] <http://structuresearch.merck-chemicals.com/cgi-bin/getStructureImage.pl?owner=MDA&unit=CHEM&product=841029>
(staženo dne 9. 4. 2013).
- [46] http://www.merckmillipore.com/czech-republic/1-oktadekanthiol/MDA_CHEM-814444/p_hFeb.s1LMa4AAAEWnuEfVhTl
(staženo dne 9. 4. 2013).
- [47] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/729140?lang=en®ion=CZ> (staženo dne 9. 4. 2013)
- [48] Shao K.; Yao J., *Mater. Lett.* 60 (2006) 3826-3829.

8. Seznam použitých zkratk

| | |
|-----------|---|
| CMC | karboxymethylcelulóza |
| CTAB | cetyltrimetylamonium bromid |
| CTAC | cetyltrimetylamonium chlorid |
| DLS | dynamický rozptyl světla |
| LA-ICP-MS | laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem |
| mPEG-SH | methoxy PEG thiol |
| ODA | oktadecylamin |
| ODT | oktadekanthiol |
| PAL | povrchově aktivní látka |
| PEG | polyethylenglykol |
| PU | polyuretany |
| PVA | polyvinylalkohol |
| PVP | polyvinylpyrrolidon |
| SDS | dodecylsulfát sodný |
| SERS | povrchem zesílená Ramanova spektroskopie |