



Univerzita Palackého  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální chemie

**NANOČÁSTICE STŘÍBRA**  
**PŘÍPRAVA A JEJICH APLIKACE V PRAXI**

*Bakalářská práce*

*2010*

Autor:	<b>Soňa Kozáková</b>
Studijní program:	<b>B 1407 Chemie</b>
Studijní obor:	<b>Management v chemii</b>
Forma studia:	<b>Prezenční</b>
Vedoucí práce:	<b>Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.</b>

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením  
Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. s použitím uvedené literatury.

V Olomouci 1. května 2010

.....

Kozáková Soňa

*Chtěla bych velice poděkovat Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za cenné rady a připomínky, které mi po celou dobu ochotně poskytoval a pomohl mi tak dovést bakalářskou práci ke zdárnému konci.*

*Dále bych chtěla poděkovat za ochotu a vstřícnost paní laborantce Karle Slavičkové.*

## OBSAH

<b>Úvod .....</b>	<b>6</b>
<b>Teoretická část .....</b>	<b>7</b>
<b>1. Disperzní soustavy .....</b>	<b>7</b>
1.1 Charakteristika disperzních soustav .....	7
1.2 Koloidní disperze .....	8
1.2.1 Klasifikace koloidních soustav .....	8
<b>2. Vlastnosti koloidních soustav.....</b>	<b>9</b>
2.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav .....	9
2.1.1 Tepelný pohyb disperzních částic .....	9
2.1.2 Difúze .....	10
2.1.3 Sedimentace.....	10
2.2 Optické vlastnosti koloidních soustav .....	11
2.2.1 Rozptyl záření.....	11
2.2.2 Absorpce záření.....	12
2.3 Elektrokinetické vlastnosti koloidních soustav .....	13
2.3.1 Elektrická dvojrstva, elektrokinetické děje .....	13
2.3.2 Stabilita a koagulace.....	14
<b>3. Metody přípravy koloidních soustav.....</b>	<b>15</b>
3.1 Metody dispergační .....	15
3.2 Metody kondenzační .....	16
<b>4. Adsorpce .....</b>	<b>17</b>
4.1 Fyzikální adsorpce.....	17
4.2 Chemická adsorpce .....	17
4.3 Adsorpční rovnováha .....	17
4.4 Adsorpční izotermy .....	18
<b>5. Koloidní soustavy kovů .....</b>	<b>20</b>
5.1 Metody přípravy koloidního stříbra .....	20
5.2 Vlastnosti a použití nanočástic stříbra.....	23
5.2.1 Katalytické vlastnosti nanočástic stříbra .....	23
5.2.2 Ramanova spektroskopie (SERS ) .....	23
5.2.3 Aplikace nanočástic stříbra jako senzorů .....	24
5.2.4 Aplikace nanočástic stříbra jako pigmentů a jejich využití v elektronice a informačních technologiích .....	24
5.2.5 Antibakteriální aktivita nanočástic stříbra.....	24

5.2.6 Toxicita stříbra .....	26
5.3 Současné aplikace nanočástic stříbra v praxi .....	26
5.3.1 Textilie s obsahem stříbrných nanočástic.....	26
5.3.2 Hygienické přípravky s obsahem stříbrných nanočástic .....	27
5.3.3 Další využití stříbrných nanočástic v praxi .....	29
<b>Praktická část.....</b>	<b>30</b>
<b>6. Použité chemikálie a vybavení.....</b>	<b>30</b>
6.1 Chemikálie .....	30
6.2 Přístroje a zařízení.....	31
<b>7. Pracovní postup.....</b>	<b>31</b>
7.1 Příprava disperze nanočástic stříbra.....	31
7.2 Spektrofotometrické stanovení obsahu stříbrných nanočástic .....	32
7.3 Adsorpce nanočástic stříbra na adsorbentech.....	32
<b>8. Výsledky.....</b>	<b>33</b>
8.1 Spektrofotometrické stanovení obsahu stříbrných nanočástic .....	33
8.2 Adsorpce nanočástic stříbra na adsorbentech.....	34
8.2.1 Adsorpce nanočástic stříbra na zeolitu Sodium Y.....	34
8.2.2 Adsorpce nanočástic stříbra na zeolitu Ammonium Y.....	36
8.2.3 Adsorpce nanočástic stříbra na zeolitu 13x.....	37
<b>9. Diskuze výsledků.....</b>	<b>39</b>
<b>10. Závěr .....</b>	<b>42</b>
<b>11. Summary.....</b>	<b>43</b>
<b>12. Použitá literatura .....</b>	<b>44</b>

## ÚVOD

Nanočástice, hlavní produkt nanotechnologií, nacházejí stále více uplatnění jak ve výzkumných laboratořích, tak i v běžné praxi díky svým unikátním vlastnostem biologickým, optickým a katalytickým. V tomto případě nejde pouze o úsporu materiálu a energie na výrobu příslušných produktů, ale hlavním důvodem jejich rozšiřujícího se uplatnění jsou jedinečné vlastnosti hmoty rozptýlené do částecek o velikosti několika jednotek až desítek nanometrů. Díky svým velmi malým rozměrům ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) vykazují vlastnosti, které již nelze pozorovat u částic o velikosti mikrometrů či milimetrů. Vynikají také díky svému vnějšímu i vnitřnímu uspořádání, které je odlišné od makroskopického uspořádání hmoty.<sup>1,2</sup>

Typickým příkladem nanotechnologií dneška je příprava a využití koloidních resp. nanočástic stříbra. Stříbro bylo již odedávna aplikačně známé svými optickými vlastnostmi (barvení skla a keramiky) i biologickými účinky (jeho baktericidní účinky využívali již staří Římané). Právě díky své biologické aktivitě jsou vysoce účinné proti bakteriím či kvasinkám a v současné době se intenzivně studují také účinky proti virům (např. HIV).<sup>1,2</sup> S narůstající resistencí bakterií vůči antibiotikům při infekčních onemocněních právě dochází k velkému zájmu o vývoj nových přípravků s antibakteriálními účinky, tedy i přípravků na bázi stříbra.<sup>3</sup>

Biologická aktivita nanočástic stříbra však není pouze vědeckým tématem, poněvadž antibakteriální aktivity stříbra se ve velké míře využívá i např. v lékařství (léky používané při léčbě popálenin), ve farmacii (částice stříbra jakožto antibiotikum), ale i v běžném životě člověka.<sup>1</sup>

Cílem mé bakalářské práce bylo mimo zhodnocení aktuálního stavu aplikačních možností nanočástic stříbra (tzn. zpracovat základní přehled výrobků s obsahem nanočástic stříbra, které jsou v současné době již na českém trhu dostupné) i vlastní experimentální studium adsorpce nanočástic stříbra na vybraných zeolitech s cílem hledání jednoduchých metod přípravy anorganických kompozitů obsahujících nanočástice stříbra.

# TEORETICKÁ ČÁST

---

## 1. DISPERZNÍ SOUSTAVY

Disperzní soustava (disperze) je systém složený za dvou nebo více fází, přičemž je jedna fáze rozptýlena ve formě částic ve fázi druhé. Rozptýlená fáze se nazývá disperzní podíl a spojitá fáze se nazývá disperzní prostředí. Příkladem disperzního systému může být mlha (voda ve vzduchu), pěna (vzduch v kapalině) apod.<sup>4,5</sup>

### 1.1 CHARAKTERISTIKA DISPERZNÍCH SOUSTAV

Disperzní soustavy můžeme rozdělovat podle různých hledisek, jako jsou např. velikost či tvar dispergovaných částic anebo skupenství disperzní fáze či disperzního prostředí. Velikost částic disperzní soustavy vyjadřujeme tzv. stupněm disperzity, což je převrácená hodnota lineárního rozměru částice (průměr, délka hrany apod.).<sup>6</sup>

Dělení podle velikosti částic:

- a) *monodisperzní soustavy* – mají-li všechny částice disperzní fáze stejnou velikost
- b) *polydisperzní soustavy* – mají-li částice disperzní fáze různé velikosti<sup>4,7</sup>

Dělení podle tvaru částic:

- a) *homodisperzní soustavy* – obsahují částice stejného tvaru
- b) *heterodisperzní soustavy* – obsahují částice různých tvarů<sup>4,7</sup>

Dělení podle velikosti částic disperzní fáze:

- a) *hrubě disperzní soustavy* – velikost dispergovaných částic je větší než 1000 nm a jsou pozorovatelné okem nebo mikroskopem, nevykazují osmotický tlak ani difúzi, vykonávají pouze slabý Brownův pohyb a jsou vždy heterogenní
- b) *koloidně disperzní soustavy* – velikost dispergovaných částic je 1-1000 nm a jsou pozorovatelné ultramikroskopem nebo elektronovým mikroskopem, vykazují osmotický tlak, difúzi a vykonávají i Brownův pohyb
- c) *analyticky disperzní soustavy* – velikost dispergovaných částic je menší než 1 nm a nejsou pozorovatelné mikroskopem, snadno difundují a vykazují intenzivní tepelný pohyb, jsou vždy homogenní a tvoří pravé roztoky<sup>4,7</sup>

Dělení podle tvaru dispergovaných částic:

- a) *korpuskulárně disperzní soustavy* – korpuskulární částice mají tvar kuliček
- b) *laminárně disperzní soustavy* – laminární částice mají tvar destiček nebo lamel
- c) *fibrilárně disperzní soustavy* – fibrilární částice mají tvar tyčinky nebo vlákna <sup>6</sup>

## 1. 2 KOLOIDNÍ DISPERZE

Koloidní disperze jsou významné díky svým unikátním fyzikálně chemickým vlastnostem. Specifické chování koloidně disperzních soustav souvisí s jejich velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzním prostředím a disperzní fází v porovnání s vlastním objemem rozptýlené disperzní fáze. S klesající velikostí částic tedy roste plocha fázového rozhraní mezi disperzním prostředím a disperzní fází. Z čehož vyplývá, že specifické chování koloidních částic vyplývá z jejich malých rozměrů resp. z jejich velice rozměrné plochy fázového rozhraní, kde se značně uplatňují povrchové jevy. <sup>6-8</sup>

### 1. 2. 1 KLASIFIKACE KOLOIDNÍCH SOUSTAV

Koloidní soustavy lze třídit do několika skupin podle různých kritérií stejně jako disperzní soustavy. Je-li klasifikačním kritériem skupenský stav disperzní fáze a disperzního prostředí, lze koloidní soustavy rozdělit do osmi skupin. Obecně lze koloidní soustavy označit jako soly, předpony *aero* (*aero* = vzduch) pak označuje soly s plynným disperzním prostředím a předpona *lyo* (*lyos* = rozpouštědlo) označuje soly s kapalným disperzním prostředím. <sup>6,7</sup>

**Tab. č. 1. :** Klasifikace koloidních soustav podle fázového složení <sup>6</sup>

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Označení koloidní disperze
Plynné	Plynný	netvoří koloid
	Kapalný	Aerosoly
	Pevný	Aerosoly
Kapalné	Plynný	Pěny
	Kapalný	Emulze
	Pevný	Lyosoly
Pevné	Plynný	tuhé pěny
	Kapalný	tuhé emulze
	Pevný	tuhé soly



Podle charakteru mezimolekulových interakcí na fázovém rozhraní, lze lyosoly rozdělit na tři skupiny koloidních soustav.<sup>6</sup>

*Lyofobní soly* jsou heterogenní soustavy, jejichž fázové rozhraní je velice úzké a vlastnosti fází se mění skokem, jsou většinou tvořeny anorganickými látkami, nevznikají samovolně a jsou termodynamicky nestálé.<sup>7-10</sup>

*Lyofilní soly* jsou heterogenní soustavy, jejichž fázové rozhraní je rozprostřeno do větších šířek. Jsou tvořeny většinou vysokomolekulárními látkami, vznikají samovolným rozpouštěním a jsou termodynamicky stabilní, proto se často označují jako koloidní roztoky.<sup>7-10</sup>

*Asociativní (micelární) koloidní soustavy* vznikají spojováním molekul povrchově aktivních látek v útvary koloidních velikostí. Nemají pevně definované fázové rozhraní, protože u nich dochází k nepřetržité výměně molekul povrchově aktivní látky mezi koloidní částicí a disperzním prostředím.<sup>7-10</sup>

## 2. VLASTNOSTI KOLOIDNÍCH SOUSTAV

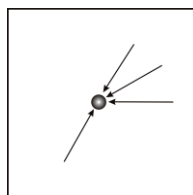
Koloidní částice oproti analytickým a hrubě disperzním částicím vykazují řadu ojedinělých vlastností, jako jsou např. Brownův pohyb, difúze, rozptyl světla nebo elektrické vlastnosti.<sup>6</sup>

### 2.1 KINETICKÉ VLASTNOSTI KOLOIDNÍCH SOUSTAV

#### 2.1.1 TEPELNÝ POHYB DISPERZNÍCH ČÁSTIC

Do koloidních částic narážejí vlivem tepelného pohybu molekuly disperzního prostředí, tyto nárazy mají za následek pohyb částic, který nazýváme Brownův pohyb. Tento pohyb je tím intenzivnější, čím jsou částice menší a čím je vyšší teplota. Se zvyšující se velikostí částic nad 5  $\mu\text{m}$  Brownův pohyb ustává a neprojevuje se. Brownův pohyb se projevuje zejména v difúzi, sedimentaci a má značný vliv na stabilitu koloidních soustav.<sup>6,7</sup>

**Obr. č. 1.:** Nárazy molekul disperzního prostředí do koloidní částice<sup>6</sup>



## 2. 1. 2 DIFÚZE

Difúze je projevem Brownova pohybu. Jedná se o samovolný přechod koloidních částic ve směru klesající koncentrace (z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí o koncentraci nižší) se snahou vyrovnat koncentraci v celém systému. Stejně jako u pravých roztoků se difúze v koloidních soustavách popisuje 1. Fickovým zákonem:

$$\frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

kde  $n$  je množství prošlé látky,  $D$  je difúzní koeficient,  $dc/dx$  je koncentrační gradient a  $S$  je plocha, kolmá na směr difúze,  $t$  je čas.<sup>6</sup>

Rovnici lze také zapsat ve tvaru:

$$J = \frac{dn}{Sdt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

kde  $J$  je difúzní tok, definovaný jako látkové množství, prošlé jednotkovou plochou za jednotku času. Difúzní tok je obecně funkcí  $x$  a  $t$ .<sup>8</sup>

Einsteinova rovnice popisuje vztah mezi difúzním koeficientem, koeficientem tření a absolutní teplotou:

$$D = \frac{kT}{B} \quad (3)$$

kde  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $B$  je koeficient tření.<sup>6,8</sup>

## 2. 1. 3 SEDIMENTACE

Pohyb částic ke dnu nádoby, zvaný sedimentace částic, způsobuje gravitační pole, které působí na každou soustavu. Ještě více způsobuje sedimentaci pole odstředivé. Je-li hustota částic větší než hustota prostředí, klesají částice ke dnu, v opačném případě vystupují k povrchu. Při sedimentaci v odstředivém poli se částice s vyšší hustotou pohybují od středu otáčení. Působí-li sedimentace po určitý čas, a určitou rychlostí, začne se v systému ustavovat tzv. sedimentační rovnováha, což je stav, když se v jednotlivých vrstvách nemění koncentrace částic. Ustanovení sedimentační rovnováhy je způsobeno difúzí, působící proti sedimentaci. Při sedimentaci dochází k nerovnoměrnému hromadění částic v jedné části soustavy a v druhé jich právě naopak ubývá, čímž dochází ke vzniku velkých rozdílů koncentrací v těchto částech a ty se pak vyrovnávají působením difúze. Pro rychlost sedimentace kulové částice o poloměru  $r$  platí vztah (pro případ bez ovlivnění difúzí):

$$v = \frac{m \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (4)$$

Rychlost sedimentace závisí na hmotnosti  $m$ , hustotě částic  $\rho$ , hustotě disperzního prostředí  $\rho_0$  a velikosti gravitačního zrychlení  $g$ . Působením gravitačního pole Země je rychlost sedimentace u koloidů velmi nízká, použitím ultracentrifugy můžeme tuto rychlost zvýšit až 400 000 krát.<sup>4,9-11</sup>

## 2. 2 OPTICKÉ VLASTNOSTI KOLOIDNÍCH SOUSTAV

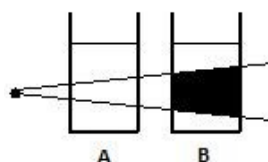
Optické vlastnosti patří k významným vlastnostem koloidních soustav. Při dopadu světelného paprsku na koloidní soustavu dochází současně k absorpci a rozptylu dopadajícího záření, přičemž velikost a vlastnosti částic koloidního systému určují, který z těchto efektů převládá.

### 2. 2. 1 ROZPTYL ZÁŘENÍ

U rozptylu záření dochází k pohlcení kvanta energie koloidní soustavou, které je následně vyzářeno všemi směry beze změny vlnové délky. Rozptyl světla obecně závisí na velikosti koloidních částic (velké částice rozptylují světlo více než malé) a na vlnové délce dopadajícího světla (kratší vlnové délky jsou rozptylovány více).<sup>6,12</sup>

Rozptyl světla byl podrobně popsán v 19. století Tyndallem, po němž byl pojmenován efekt rozšiřujícího se paprsku (kužele) procházejícího disperzním prostředím.<sup>6</sup> Světelný kužel je způsoben světlem odraženým od jednotlivých částic. Pokud jsou částice dostatečně velké (hrubé disperze), vnímá lidské oko každou částici jednotlivě. Pokud jsou částice malé, splývá odražené světlo v difúzně rozptýlené světlo. Uvedený rozptyl světla je označován jako Tyndallův jev.<sup>13</sup>

**Obr. č. 2:** Schematické znázornění průchodu světla pravým a koloidním roztokem. A – pravý roztok, B – koloidní roztok<sup>13</sup>



Mechanismus rozptylu záření spočívá v indukci elektrického dipólu v částici vlivem elektromagnetického pole dopadajícího záření, přičemž tento indukovaný dipól emituje záření o stejné vlnové délce, jako bylo záření dopadající. Kvantitativně se podíl rozptylu světla na zeslabení intenzity dopadajícího záření ve směru pozorování popisuje zákonem podobným Lambert-Beerovu:

$$-\log \frac{I}{I_0} = \tau \quad (5)$$

kde  $\tau$  značí turbiditu, která je mírou úhrnné energie, která se při průchodu paprsku koloidním prostředím rozptýlí na všechny strany od tohoto paprsku. Je závislá na stupni disperzity, vlnové délce a na optických vlastnostech koloidní soustavy.<sup>6</sup>

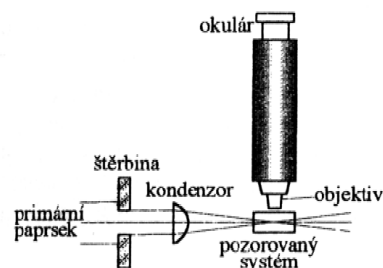
Teoretickým popisem rozptylu světla na koloidních částicích se zabýval Rayleigh. Jeho teorie, zveřejněná v roce 1871, je omezena pouze na částice o velikostech  $d \leq \lambda/20$  (6), které nevykazují vlastní absorpci světla a jsou od sebe dostatečně vzdáleny.<sup>6</sup> Pro intenzitu rozptýleného světla odvodil vztah:

$$I_r = I_0 \cdot \left( \frac{24\pi^4 Nv^2}{\lambda^4} \right) \cdot \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (7)$$

kde  $I_r$  je celková intenzita rozptýleného světla,  $I_0$  je intenzita dopadajícího světla,  $\lambda$  vlnová délka světla,  $n_1$  a  $n_0$  jsou indexy lomu roztoku a čistého rozpouštědla,  $v$  je objem jedné částice a  $N$  je počet částic v jednotce objemu.<sup>9-11</sup>

Zařízení, které lze použít k nepřímému pozorování koloidních částic, se nazývá ultramikroskop, který pracuje na principu rozptylu záření.<sup>6</sup>

**Obr. č. 3.:** Schéma ultramikroskopu<sup>13</sup>



### 2. 2. 2 ABSORPCE ZÁŘENÍ

Při absorpci záření hmotou dojde k pohlcení kvanta energie elektromagnetického záření, to má za následek změny energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Absorpcí dochází ke zvýšení vnitřní energie molekul systému, která se obvykle přemění v tepelnou energii. Absorpci světla látkou  $A$  popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (8)$$

kde  $I$  je intenzita záření prošlého látkou,  $I_0$  je intenzita dopadajícího světla,  $\varepsilon$  je absorpční koeficient,  $c$  je koncentrace látky a  $d$  je tloušťka vrstvy, kterou paprsek prochází. Lambert-Beerův zákon je komplikován závislostí absorpce záření na velikosti částic u koloidních soustav.<sup>6,11</sup>

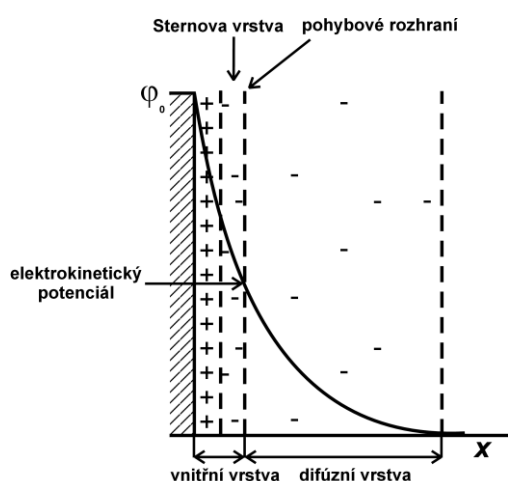
U kovových elektricky vodivých částic, jako jsou např. koloidní částice zlata nebo stříbra, se společně s rozptylem záření velmi výrazně uplatňuje specifická absorpce některých vlnových délek dopadajícího záření. Při specifické absorpci přestává platit Rayleighova teorie. Intenzita rozptýleného záření a absorpce záření nevzrůstá s klesající vlnovou délkou dopadajícího záření, ale prochází maximem. Poloha tohoto maxima je závislá na chemickém složení, stupni disperzity, morfologii a míře agregace disperzních částic. Teorii rozptylu a absorpce světla elektricky vodivými částicemi popsal Mie. Příčinou specifické absorpce elektromagnetického záření kovovými částicemi je shoda frekvence hromadné oscilace vodivostních elektronů s frekvencí dopadajícího záření. Tato rezonance se nazývá jako povrchová plasmonová rezonance (SPR – surface plasmon resonance).<sup>15,25</sup>

## 2. 3 ELEKTROKINETICKÉ VLASTNOSTI KOLOIDNÍCH SOUSTAV

Povrch pevné disperzní částice se při styku s kapalnou fází většinou elektricky nabíjí. K nabití povrchu dochází buď adsorpcí iontů z kapalně fáze anebo disociací povrchové vrstvy tuhé fáze.<sup>13</sup>

### 2. 3. 1 ELEKTRICKÁ DVOJVrstVA, ELEKTROKINETICKÉ DĚJE

Elektrický náboj na povrchu koloidních částic vytváří elektrické pole, jehož vlivem dochází v těsné blízkosti částice k uspořádání opačně nabitých iontů a vzniká tak útvar složený ze dvou vrstev opačně nabitých iontů, které se nazývají elektrická dvojvrstva. Mezi nabitým povrchem a objemovou fází disperzního prostředí je rozdíl elektrických potenciálů  $\varphi$ . První vrstva nabitých částic je vrstva vnitřní, která se skládá z vrstvy Sternovy, která je těsně na povrchu částice a poutá několik iontů z koloidního roztoku a vnější vrstva je vrstva difúzní, která je tvořena difúzně uspořádanými ionty.<sup>6,9-11</sup>



Obr. č. 4.: Sternův model uspořádání elektrické dvojvrstvy<sup>6</sup>

Při pohybu částic s elektrickou dvojvrstvou vůči nepohyblivému roztoku se vnitřní vrstva pohybuje s částicí, kdežto vrstva difuzní se s částicí nepohybuje. Rozhraní, které odděluje pohyblivou a nepohyblivou část se nazývá pohyblivé rozhraní a potenciál naměřený v tomto místě nazýváme elektrokinetický potenciál resp.  $\zeta$  – potenciál. Zeta – potenciál je veličina, která významně ovlivňuje stabilitu koloidních soustav.<sup>4,5,8,11,14</sup>

Existenci  $\zeta$  – potenciálu lze vysvětlit elektrokinetické děje, které vznikají při pohybu jedné fáze koloidních soustav vůči druhé. Podle toho čím je pohyb způsoben můžeme tyto děje rozdělit do dvou skupin. Na jevy vyvolané vnějším elektrickým polem nebo mechanickou silou. Mezi tyto děje patří elektroforéza, elektroosmóza, sedimentační potenciál a potenciál proudění.<sup>8,11</sup> Elektroforéza vzniká působením vnějšího elektrického pole. Částice se pohybují v nepohyblivém kapalném prostředí k elektrodě s opačným nábojem, než je náboj částic. Jev opačný k elektroforéze se nazývá sedimentační potenciál. Jedná se o pohyb tuhé fáze, který je způsoben vlivem sedimentace v gravitačním nebo odstředivém poli, a vyvolává tak vznik potenciálového rozdílu mezi elektrodami v různých výškách disperze. Elektroosmóza je průtok kapaliny kapilárou, vyvolaný vnějším stejnosměrným napětím. Potenciál proudění je opakem k elektroosmóze, který je způsoben pohybem kapaliny kapilárou, jehož příčinou je vnější tlak.<sup>4,6,8,9,11</sup>

### 2. 3. 2 STABILITA A KOAGULACE

Díky velikému povrchu částic disperzní fáze má koloidní soustava nadbytek povrchové energie hlavně tehdy, když jsou interakce mezi molekulami disperzní fáze a disperzního prostředí slabé. Z pohledu stability jsou koloidní soustavy v tzv. metastabilním stavu – koloidní částice mají vyšší energii díky existenci povrchové energie. Existence elektrické dvojvrstvy představuje určitou energetickou bariéru, kterou je nutné překonat, aby došlo ke koagulaci částic. Stabilita koloidního systému je tedy tím vyšší, čím vyšší je energetická bariéra.<sup>5,6,9,10</sup>

Koagulace je děj, při kterém se mění velikost částic, kinetická stálost a disperzní stupeň. Projevuje se viditelnými změnami, jako je barevnost nebo zakalení. Ke koagulaci dochází při vzájemném setkávání disperzních částic díky Brownově pohybu. Po přiblížení se částice vlivem přitažlivých sil spojí v místě dotyku. Koagulace probíhá ve dvou fázích. První fáze je tzv. fáze skrytá, při níž dochází ke stmelování částic. Tato fáze je okem nepozorovatelná na rozdíl od fáze druhé. Druhá fáze je tzv. fáze zjevná, při níž dochází k vysrážení koloidu. Koagulace bývá převážně způsobena přidávkem elektrolytu o vhodné

koncentraci. Minimální koncentrace elektrolytu, která vyvolá koagulaci, nazýváme koagulační práh. Koagulace je způsobena opačně nabitými ionty, než je náboj koloidní částice, které se absorbují na povrchu srážených částic.<sup>5,9,11</sup>

Teorie koagulace způsobená přidavkem elektrolytu se nazývá DLVO. Je to fyzikální popis koagulace koloidních částic za přítomnosti elektrolytů, při níž se uvažují přitažlivé mezimolekulové a elektrostatické odpudivé síly povrchově nabitých koloidních částic. Při přidavku elektrolytu dojde ke stlačení elektrické dvojvrstvy a snížení hodnoty  $\zeta$  – potenciálu. Pak se mohou částice vzájemně přibližovat a spojovat. Protože tvoří elektrická dvojvrstva energetickou bariéru, které je nutno dosáhnout, aby došlo k destabilizaci koloidních částic, musí být koncentrace elektrolytu dostatečná (musí být překročen koagulační práh  $\gamma$ ).<sup>5,6,10</sup>

### **3. METODY PŘÍPRAVY KOLOIDNÍCH SOUSTAV**

Metody přípravy koloidních soustav se dělí na metody dispergační a metody kondenzační. K přípravě koloidních systému je nutné splnění dvou základních podmínek. Při obou metodách je třeba, aby disperzní fáze byla nerozpustná v disperzním prostředí a aby byly přítomny látky schopné stabilizovat vzniklé částice nebo zpomalovat jejich růst (u kondenzačních metod). V případě metod dispergačních připravujeme z látek makroskopických rozměrů látky koloidních rozměrů. Metody kondenzační jsou opakem metod dispergačních a připravujeme je z analyticky disperzních soustav směrem na soustavy koloidní (pomocí rozpouštědla nebo chemické reakce).<sup>6,8</sup>

#### **3.1 METODY DISPERGAČNÍ**

Tyto metody nejsou často používány pro přípravu kovových nanočástic. Jsou mnohem méně účinné v případě dosažitelného stupně disperzity. Dispergační metody jsou založené na mechanickém rozmělnování (mletí, ultrazvuk...) částic hrubě disperzního podílu. Vznik koloidní disperze z hrubé disperze tedy vyžaduje vynaložit práci nutnou ke vzniku koloidních soustav.<sup>6,7,9</sup>

K přípravě koloidních částic mletím se využívá kulových mlýnů, jejichž negativní vlastností je kontaminace částic materiálem koulí. Bez pomocných látek nelze dosáhnout vysokého stupně disperzity, Vysokého stupně disperzity můžeme dosáhnout pomocí mlýnů obsahujících rychle rotující (10-20 tis ot/min) excentricky umístěný válec s vhodnými výstupky nebo rotor otáčející se proti pevné ploše s velmi úzkou štěrbinou.<sup>6-8</sup>

Rozměňování pomocí ultrazvuku je efektivní pouze tehdy, když má dispergovaná látka malou pevnost. Ultrazvukové vlny vyvolávají rychle se střídající stlačování a roztahování látky což způsobuje vznik malých dutinek, které vlivem vnějšího tlaku mizí. Tyto procesy narušují tuhou fázi. Výhodou je, že nedochází ke styku s žádnou třetí látkou a tak je možné získat disperzní soustavy o vyšším stupni disperzity.<sup>6,9</sup>

Mezi dispergační metody patří také metody využívající elektrického proudu. Podstatou elektrického rozprašování je odtrhávání částic z elektrod vlivem elektrického oblouku mezi elektrodami. Elektricky rozprašovat lze pouze vodivé materiály.<sup>6</sup>

Laserová ablace je dispergační metoda založená na působení laserového paprsku s vysokou energií na povrch pevné fáze, kdy dochází k lokálnímu přehřátí a vzniká tak vysoký tlak odtrhávající z povrchu částice koloidních rozměrů.<sup>6,9,10</sup>

Pomocí peptizace lze převést sraženinu vzniklou koagulací zpět do koloidní formy. Většinou postačuje pouhé promývání sraženiny vodou nebo je nutno přidat peptizátor. Je to látka, která se adsorbuje na povrchu částic a stabilizuje koloidní soustavu.<sup>6</sup>

### 3. 2 METODY KONDENZAČNÍ

Kondenzační metody se využívají k přípravě vysoce dispergovaných koloidních soustav. Kondenzace lze dosáhnout fyzikálními metodami nebo chemickými reakcemi.<sup>6,10</sup>

Fyzikální metody jsou založeny na změně rozpustnosti látek. Změnou rozpouštědla, v němž má daná látka malou rozpustnost, lze vyvolat kondenzaci látky v koloidní soustavě. Jiným fyzikálním způsobem přípravy je ochlazení par.<sup>6,9</sup>

Častěji užívané jsou kondenzační metody založené na chemických reakcích díky možnosti přípravy širokého spektra koloidních soustav s různým chemickým složením. K přípravě koloidních soustav se využívají např. reakce srážecí, oxidačně-redukční a hydrolytické.<sup>6-8</sup>

Srážecími reakcemi lze připravit např. koloid AgI, který vzniká smísením AgNO<sub>3</sub> a KI. Podle nadbytku jedné z reakčních komponent vznikne koloidní částice AgI buď s kladným, nebo se záporným nábojem.<sup>6</sup>

Oxidačně-redukčními reakcemi lze připravit koloidní částice kovů i nekovů. Např. koloidní částice zlata je možné připravit redukcí zlatité soli formaldehydem.<sup>6</sup>

Hydrolyzou solí lze připravit např. koloidní částice hydroxidů těžkých kovů.<sup>6</sup>



## 4. ADSORPCE

Adsorpce je děj, kdy dochází ke vzájemnému styku pevné fáze s kapalinou nebo plynem. Na jejich fázovém rozhraní se vytvoří oblast tzv. mezifáze, jehož kvantitativní složení nebude shodné se složením vnitřku žádné z obou fází. Dojde-li v mezifázi ke zvýšení koncentrace jedné z látek v porovnání s její koncentrací uvnitř fáze, hovoříme o adsorpci. Tuhou fází nazýváme adsorbent a látku zachycovanou na jeho povrchu z plynné nebo kapalně fáze adsorbát. Podle povahy sil poutajících adsorbát na adsorbentu rozdělujeme adsorpci na adsorpci fyzikální tzv. fyzisorpci a adsorpci chemickou tzv. chemisorpci. O tom, který z těchto mechanismů bude převládat, rozhoduje především povaha adsorbátu, reaktivita povrchu adsorbátu, teplota a vlastnosti adsorbující se látky.<sup>9,26</sup>

### 4.1 FYZIKÁLNÍ ADSORPCE

Při fyzikální adsorpci se uplatňují mezimolekulové van der Waalsovy síly. Molekuly adsorbátu nejsou striktně vázány na určité místo, ale mohou tvořit více vrstev molekul adsorbátu, dochází k adsorpci vícevrstvé nebo mezimolekulární. Tato adsorpce bývá vratná, může tedy dojít za určitých podmínek k desorpci. Síly uplatňující se při fyzisorpci jsou slabší, ale mají delší dosah než síly, které se uplatňují při chemisorpci. Dalším rozdílem od chemisorpce je, že fyzisorpce nepotřebuje žádné aktivační energie a její rychlost nezávisí na teplotě.<sup>9,26,27</sup>

### 4.2 CHEMICKÁ ADSORPCE

Při chemické adsorpci se adsorbát poutá chemickými vazbami (obvykle kovalentními). Molekuly adsorbátu jsou vázány na určitá místa na povrchu adsorbentu a tvoří se proto jen jediná vrstva molekul, dochází k adsorpci jednovrstvé nebo monomolekulární. Chemisorpce bývá obvykle nevratná, pokud dochází k desorpci, uvolňuje se jiná látka, než která se adsorbovala, došlo k její chemické přeměně. Adsorpční teplo, uvolňované při interakci adsorbátu s adsorbentem, bývá v porovnání s teplem uvolněným při fyzisorpci o mnoho vyšší a je srovnatelné s energií chemické vazby. Rychlost chemisorpce je závislá na teplotě a se stoupající teplotou vzrůstá.<sup>9,26,27</sup>

### 4.3 ADSORPČNÍ ROVNOVÁHA

Jsou-li ve styku plyn nebo roztok, jehož molekuly jsou schopny poutat se na povrch adsorbentu, ustanoví se v tomto systému po čase dynamická rovnováha. Je charakterizovaná tím, že celkové množství molekul v adsorbovaném stavu je neměnné, tj. že počet molekul,

který se za jednotku času od povrchu odpoutá je roven počtu molekul, jež se za tuto dobu na povrchu adsorbují. Nejčastěji se můžeme setkat s popisem adsorpční rovnováhy pomocí adsorpčních izoterem, které vystihují závislost rovnovážného adsorbovaného množství látky na rovnovážném tlaku za konstantní teploty.<sup>26,27</sup>

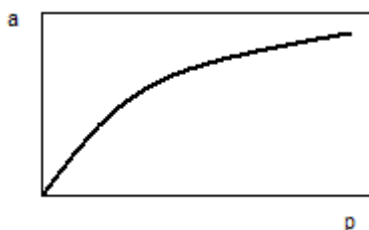
#### 4. 4 ADSORPČNÍ IZOTERMY

O kvantitativní popis průběhu adsorpčních izoterem se snaží řada rovnic, z nichž nejvýznamnější je Langmuirova, Freundlichova a rovnice BET. Langmuirova i Freundlichova adsorpční izoterma se používají pro popis jednovrstvé adsorpce, při které se adsorbované částice vzájemně neovlivňují. Při odvození Langmuirovy izotermy se předpokládalo, že adsorpční místa jsou navzájem ekvivalentní (povrch je homogenní). Freundlichova izoterma naopak předpokládá povrch heterogenní. Pro vícevrstvou adsorpci (prakticky výhradně fyzisorpci) z roztoků či plynů se používá adsorpční izoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller).<sup>9,26,27</sup>

Freundlichova rovnice adsorpční izotermy je empirický vztah vyjadřující závislost adsorbovaného množství  $a$  na rovnovážném tlaku  $p$  za konstantní teploty.<sup>9,26</sup>

$$a = kp^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

$k$  je konstanta závislá na teplotě ( $k$  s rostoucí teplotou klesá),  $n$  je konstanta závislá na teplotě a platí, že  $n > 1$  a s rostoucí teplotou se její hodnota blíží 1.<sup>9,26</sup>



**Obr. č. 5.:** Freundlichova adsorpční izoterma<sup>26</sup>

Langmuirova rovnice adsorpční izotermy byla odvozena na základě dynamického pojetí adsorpční rovnováhy. Rovnice vychází z předpokladu, že adsorpce směřuje k vytvoření jediné vrstvy, všechna místa jsou si ekvivalentní, adsorbované částice se vzájemně neovlivňují a dále platí, že je-li systém v rovnováze, rychlost adsorpce se rovná rychlosti desorpce.<sup>26</sup>

Počet adsorbovaných molekul  $N_a$  za jednotku času je úměrný tlaky plynu  $p$  a volné části povrchu.<sup>26</sup>

$$N_a = kp \cdot (1 - \Theta) \quad (10)$$

$\Theta$  je povrch adsorbentu obsazený za rovnováhy molekulami a výraz  $(1-\Theta)$  značí volnou část povrchu.<sup>26</sup>

Počet molekul desorbovaných  $N_b$  z povrchu adsorbentu za jednotku času, je úměrný počtu adsorbovaných molekul.<sup>26</sup>

$$N_b = k' \Theta \quad (11)$$

Z rovnosti  $N_a=N_b$  plyne:

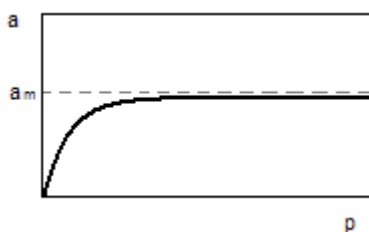
$$\Theta = \frac{k p}{k p + k'} \quad (12)$$

Dále platí, že adsorbované množství na jednotce plochy je úměrné frakci obsazeného povrchu, tedy  $a=k''\Theta$ . Langmuirovu rovnici adsorpční izotermy můžeme psát ve tvaru:

$$a = \frac{k_1 p}{1 + k_2 p} \quad (13)$$

kde jsou hodnoty konstant  $k_1$  a  $k_2$  odvozeny z konstant  $k$ ,  $k'$  a  $k''$ .<sup>26</sup>

V oblasti velmi nízkých tlaků, kdy  $k_2 p \ll 1$ , platí lineární závislost adsorbovaného množství na tlaku. Při vysokých tlacích, kdy  $k_2 p \gg 1$ , platí, že adsorbované množství je rovno podílu konstant  $k_1$  a  $k_2$ .<sup>26</sup>



**Obr. č. 6.:** Langmuirova adsorpční izoterma<sup>26</sup>

Rovnice, kterou získali Brauner, Emmet a Teller rozšířením Langmuirovy adsorpční izotermy na vícevrstevnou adsorpci, bere v úvahu, že se na první naadsorbované vrstvě adsorbují další vrstva působením mezimolekulárních sil mezi již adsorbovanými molekulami a molekulami plynné fáze. Vycházíme-li tedy z předpokladu, kdy počet adsorbujících vrstev není omezen, platí rovnice:

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) + (C - 1) \cdot p_{rel}} \quad (14)$$

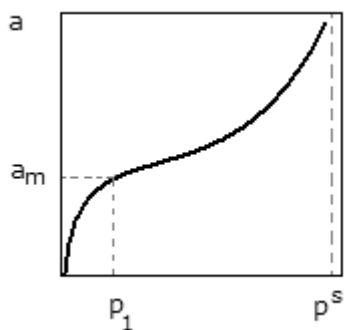
kde  $a$  je adsorbované množství,  $p_{rel}$  je relativní tlak (poměr skutečného tlaku a tlaku nasycených par absorbátu za dané teploty),  $a_m$  je množství plynu naadsorbované na jednotkové hmotnosti adsorbentu v případě pokrytí povrchu úplnou monomolekulární vrstvou.<sup>28</sup> Konstanta  $C$  je dána vztahem:

$$C = \exp\left(-\frac{q_a - q_k}{RT}\right) \quad (15)$$

kde  $q_a$  je adsorpční teplo a  $q_k$  je kondenzační teplo.<sup>9</sup>

Pro omezený počet adsorbujících vrstev  $n$  má rovnice BET tvar:<sup>28</sup>

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel})} \left( \frac{1 - (n + 1) \cdot p_{rel}^n + n \cdot p_{rel}^{n+1}}{1 + (C - 1) \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel}^{n+1}} \right) \quad (16)$$



**Obr. č. 7.:** Adsorpční izoterma BET<sup>26</sup>

## 5. KOLOIDNÍ SOUSTAVY KOVŮ

Koloidní soustavy kovů patří do skupiny lyofobních soustav. Jsou to soustavy velmi málo rozpustných dispergovaných látek v kapalném disperzním prostředí. Typickým příkladem jsou velmi často studované koloidy stříbra.<sup>5,7,9,14</sup>

### 5.1 METODY PŘÍPRAVY KOLOIDNÍHO STŘÍBRA

Vlastnosti koloidního stříbra jsou odvislé od velikosti jeho částic. Proto se zkoumají různé metody přípravy koloidního stříbra, aby se získaly částice požadovaných velikostí. Dispergační metody nejsou při přípravě nanočástic stříbra příliš používány, praktický význam mají pouze dispergace v elektrickém oblouku a především tzv. laserová ablace. Kondenzační metody hrají při přípravě nanočástic stříbra podstatně významnější roli. V případě fyzikálních metod jsou převážně používány metody založené na kondenzaci par kovů, u chemických metod je k dispozici řada reakcí. Je to především redukce jejich iontových sloučenin, kde lze kromě anorganických a organických redukčních činidel použít i radikály, generované v soustavě působením ultrazvuku, světla či radioaktivního záření.<sup>11,15</sup>

#### Dispergační metody

Jak již bylo řečeno, tak se z disperzních metod využívají pouze dispergace v elektrickém oblouku a největší význam má laserová ablace.

**Laserová ablace** (desintegrace) je experimentálně jednoduchá metoda. Jedná se o rozměňování stříbrného makroskopického materiálu. Jako výchozí materiál se používá

stříbrná fólie ponořená ve vodě nebo v roztoku, na kterou se působí laserem. Poté se odstraní kovová fólie a připravený koloid pro získání užší distribuce je ještě ozářen. Laserem získané kovové nanočástice jsou velmi čisté a proto je lze s výhodou využít k základním studiím v oblasti SERS, kde přítomnost iontů na povrchu koloidních částic významně ovlivňuje adsorpční procesy, stabilitu koloidních částic a reprodukovatelnost. Velikost částic stříbra závisí na vlnové délce a intenzitě použitého laseru, na použitém rozpouštědle, na délce ozařování a rovněž na přítomnosti dalších látek a iontů v roztoku. Velikost částic se pohybuje v rozmezí od několika jednotek do několika desítek nm. Ozařováním již připravené disperze nanočástic laserem lze měnit velikost a polydisperzitu těchto nanočástic a dokonce i jejich morfologii.<sup>11,15</sup>

### **Kondenzační metody**

Kondenzační metody jsou využívány daleko častěji na přípravu nanočástic stříbra. Nejčastější metodou přípravy nanočástic stříbra je redukce roztoku stříbrné soli. Ta může být realizována působením ultrazvuku, působením  $\gamma$  záření, působením UV záření nebo chemickou redukcí anorganickými nebo organickými činidly.<sup>11,16</sup>

Při přípravě nanočástic stříbra působením **ultrazvuku** využíváme jeho schopnosti rozkladu vody za vzniku hydroxylových a vodíkových radikálů, které v reakcích s vhodnými organickými molekulami poskytují další radikály, které jsou následně vlastními redukčními činidly pro stříbrné ionty přítomné v roztoku. Pomocí ultrazvuku o frekvenci 200 kHz jde připravit nanočástice stříbra o velikosti  $13 \pm 3$  nm.<sup>10,15,17</sup>

K přípravě nanočástic stříbra lze také využít **radiolýzy** vodného roztoku stříbrné soli bez přídavku dalších látek. Při ozařování vysoce energetickým zářením dochází k tvorbě hydratovaných elektronů a atomárního vodíku schopných redukovat ionty stříbra. Částice stříbra jsou dále oxidovány pomocí tvořících se OH radikálů, které jsou také zhaseny za tvorby atomů vodíku, což přispívá k redukcí  $\text{Ag}^+$ . Díky současně probíhající oxidaci i redukcí, částice pomalu rostou, strukturální deformace jsou minimální a vznikají téměř monodisperzní částice s průměrem okolo 7 nm.<sup>10,15,18</sup>

Také můžeme radiolýzu, resp. redukcí pomocí  **$\gamma$  záření** použít k přípravě nanočástic stříbra za situace, kdy celý děj ovlivňujeme přidáním dalších chemických látek. Podle typu mají dané látky funkci stabilizační nebo jsou to tzv. prekurzory uvolněných radikálů.<sup>10,19</sup> Např. radikál  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  je redukující částicí, který vzniká při reakci hydroxylových radikálů s methanolem přítomným v reakční směsi. Tímto způsobem lze připravit monodisperzní soustavu s velikostí částic okolo 8,5 nm.<sup>10,20</sup>

Pomocí **UV záření** lze připravit nanočástice stříbra obdobných vlastností jako částice připravené pomocí  $\gamma$  záření. K redukci opět potřebujeme sloučeniny, které poskytují při ozáření radikály. Právě pomocí redukce UV zářením vznikají částice o velikostech 6 nm – 20 nm až po velikosti dosahující 100 nm.<sup>21,22</sup>

Poslední, ale pravděpodobně nejužívanější metodou k přípravě nanočástic stříbra je **chemická redukce**. Při chemické redukci rozpustné sloučeniny stříbra vznikají atomy Ag, které se spojují při jejich dostatečném přesycení (při dostatečné síle redukčního činidla) v roztoku do zárodků nové pevné fáze, které mohou po dosažení kritické velikosti dále růst za vzniku stabilních nanočástic stříbra. Konečná velikost těchto částic je ovlivněna okamžikem počáteční fáze heterogenní reakce, tedy tehdy když vzniká hlavní frakce zárodků. Polydisperzita vzniklých částic je ovlivněna dalšími reakčními stádii, ve kterých vedle růstu již vzniklých zárodků vznikají také zárodky nové, které následně zvyšují polydisperzitu výsledné disperze částic. K poklesu polydisperzity pak dochází díky rekrystalizaci částic vlivem tzv. Ostwaldova zrání.<sup>15</sup> Chemická redukce může být prováděna *anorganickými* nebo *organickými činidly*.

Při chemické redukci anorganickými činidly je nejčastěji užívaným anorganickým redukčním činidlem sloužícím k přípravě nanočástic stříbra tetrahydridoboritan sodný  $\text{NaBH}_4$ . Průkopníci přípravy nanočástic stříbra pomocí  $\text{NaBH}_4$  byli pánové Creighton, Blatchford a Albrecht, kteří stříbrné částice připravovali. Reakcí 1 ml 1 mM  $\text{AgNO}_3$  se 3 ml ledového 2 mM roztoku  $\text{NaBH}_4$  za intenzivního míchání. Za těchto podmínek se vytváří stabilní disperze stříbra s velmi malými částicemi (5-20 nm).<sup>11,15,23</sup> Dalším způsobem redukce stříbrné soli pomocí  $\text{NaBH}_4$  je dvoustupňová redukce. V první fázi vznikají redukcí  $\text{NaBH}_4$  částice stříbra o velikostech do asi 20 nm, které jsou ve druhé fázi zvětšovány pomocí slabšího redukčního činidla např.: kyselinou askorbovou na velikost okolo 38 – 173 nm.<sup>10,11,15</sup> Dalšími méně používanými anorganickými redukčními činidly jsou vodík, hydrazin, peroxid vodíku nebo hydroxylamin. Při redukci organickými činidly se užívá např.: citrátového aniontu. Tento postup popsali pánové Lee a Meisel. Nanočástice stříbra se připravují smísením 10 ml 1% roztoku citrátu sodného s 500 ml 1 mM  $\text{AgNO}_3$ , reakční směs se nechá vřít jednu hodinu a vzniknou částice o velikostech 30 – 120 nm. Průměrnou velikost lze snížit na 5 – 10 nm redispergací citrátového solu ozářením laserem.<sup>15</sup> Další metodou přípravy stříbrných částic je Tollensův postup, tedy redukce amoniakálního komplexního kationtu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  redukujícími cukry.<sup>15,24</sup>

## 5. 2 VLASTNOSTI A POUŽITÍ NANOČÁSTIC STŘÍBRA

Vlastnosti nanočástic stříbra jsou závislé především na jejich rozměrech, které ovlivňují jejich optické a katalytické vlastnosti. Optických vlastností nanočástic stříbra se využívá zejména v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii a při tvorbě biosenzorů. Nanočástice stříbra jsou také velice významné pro své antibakteriální účinky zejména proti virům a bakteriím, které se s postupem času staly resistantními vůči antibiotikům.<sup>10,25</sup>

### 5. 2. 1 KATALYTICKÉ VLASTNOSTI NANOČÁSTIC STŘÍBRA

Velký povrch a vysoká povrchová energie předurčuje nanočástice kovů tedy i nanočástice stříbra k použití v oblasti katalýzy. Nanočástice stříbra jsou vhodnými katalyzátory jak pro oxidaci organických látek, např. ethylenu na ethylenoxid, ale ukazují se i možnosti jejich využití při redukční degradaci fenolů. Katalytická aktivita závisí na velikosti částic stejně jako jejich redoxní potenciál.<sup>10,11,15</sup>

### 5. 2. 2 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE (SERS)

Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie je analytická metoda, která slouží k analýze a detekci molekul v analytech, jejichž koncentrace mnohdy nepřesahuje řád  $\text{nmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) a zejména povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl (SERRS) patří mezi velmi citlivé spektroskopické techniky, které jsou studovány pro jejich možnost využití ve stopové analýze. Detekční limit SERS a SERRS leží v rozmezí mezi piko až femtomolárními koncentracemi. Pro analytické použití SERS je považován jako vhodný materiál, ten který umožňuje dostatečné povrchové zesílení. Takovým materiálem jsou zdrsňené povrchy kovů nebo právě koloidní částice, na jejichž povrchu může být Ramanův rozptyl zesílen i více než  $10^7$  krát. Pokud má excitační zdroj elektromagnetického záření vhodnou vlnovou délku, může docházet k resonanci, která poskytuje dodatečné zesílení a pak jde o povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl (SERRS). I přesto, že je povrchem zesílený Ramanův rozptyl intenzivně studován úplně vysvětlení mechanismu zesílení prozatím neznáme. Mechanismus zesílení lze na základě současných poznatků rozdělit na elektromagnetický a chemický efekt.<sup>10,11,15,25</sup>

Koloidní stříbro je v SERS nejpoužívanějším substrátem. Výhodou použití koloidního stříbra je snadná a levná výroba a také možnost ovlivňovat tvar a velikost částic. Nevýhodou je, že povrchové zesílení závisí na stupni agregace částic, takže jen malý počet částic vykazuje vysokou účinnost zesílení. Tyto částice se nazývají “*hot particles*“, jejich velikost

se pohybuje mezi 70 – 200 nm a jejich skutečné faktory zesílení SERS mohou být větší než  $10^{14}$  až  $10^{15}$ .<sup>10,11</sup>

### **5. 2. 3 APLIKACE NANOČÁSTIC STŘÍBRA JAKO SENZORŮ**

Jak již bylo řečeno, kovové koloidy mají neobvyklé optické vlastnosti závislé na velikosti částic. Při interakci elektromagnetického záření s nanočásticemi stříbra pozorujeme výrazné absorpční maximum nazývané jako povrchová plasmonová resonance. Tvar a poloha tohoto maxima je závislá na tvaru částic, jejich velikosti, na stupni vzájemných interakcí, na dielektrických vlastnostech daného kovu a okolí částice. Na základě těchto vlastností lze sestavit velice citlivé senzory, které obsahují vhodně navázané částice stříbra, které reagují na nepatrnou změnu chemického okolí posunem nebo změnou tvaru absorpčního maxima. Aby senzory fungovaly dobře, je nutné, aby měly částice stejný tvar, velikosti a složení a také je nutné, aby každá z částic vykazovala jednotný absorpční pík plasmonové resonance. Detekční limit těchto senzorů leží v rozsahu mezi  $10^{-12}$  až  $10^{-13}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Tento typ senzorů vytváří cestu k velmi citlivé detekci s malými nároky na instrumentální vybavení.<sup>10,25</sup>

### **5. 2. 4 APLIKACE NANOČÁSTIC STŘÍBRA JAKO PIGMENTŮ A JEJICH VYUŽITÍ V ELEKTRONICE A INFORMAČNÍCH TECHNOLOGIÍCH**

Jako pigmenty pro inkoustové tiskárny mohou být používány stabilizované nanočástice stříbra vzniklé citrátovou reakcí, vhodným stabilizátorem je karboxymethylcelulóza, díky které jsou tyto pigmenty stabilní nejméně po dobu 7 měsíců, a také napomáhá dobrému přilnutí pigmentů na různé druhy povrchů.<sup>11</sup>

Mezi další oblasti využití nanočástic stříbra patří využití nanočástic stříbra v elektronice a informačních technologiích. Stříbrné nanočástice lze přímo použít pro realizaci 3D mikroelektromechanických systémů a elektrických obvodů jednoduchou metodou inkoustového tisku. Dalším využitím nabízí syntéza stříbrných nanodrátků pokrytých izolační vrstvou SiO<sub>2</sub>, které jsou vhodné pro konstrukci mikroelektronických obvodů. Optické vlastnosti stříbrných nanočástic lze využít pro konstrukci nových materiálů pro ukládání dat na optické bázi.<sup>15</sup>

### **5. 2. 5 ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITA NANOČÁSTIC STŘÍBRA**

Antibakteriální aktivita nanočástic stříbra je známa již od antického Řecka, kde se stříbro využívalo k zachování trvanlivosti a nezávadnosti tekutin. Jako prevence proti



infekcím se mleté stříbro využívalo ve středověku, ale v této formě není stříbro biologicky dobře využitelné a časem během užívání dochází k otravě stříbrem tzv. argyrii, projevující se změnami barvy pokožky, očního bělma a poškozením jater.<sup>10,25</sup>

Objev antibiotik mezi světovými válkami znamenal ústup ve výzkumu a využívání antibakteriálních vlastností částic stříbra a antibiotika převzala hlavní roli v boji proti bakteriím na dobu několika desítek let. Během tohoto období masového používání antibiotik k léčbě infekcí došlo k výraznému nárůstu rezistencí mnoha bakteriálních kmenů vůči antibiotikům a tak se do popředí dostává stříbro.<sup>15</sup>

To je už při velmi nízkých koncentracích účinným antimikrobiálním činidlem s nízkou toxicitou vůči živočišným a tedy i lidským buňkám, přičemž rezistence bakterií vůči stříbru byla zaznamenána pouze v ojedinělých případech.<sup>25</sup>

Přestože jsou dnes nanočástice stříbra a jeho sloučeniny běžně používány, není znám přesný mechanismus jejich antibakteriálních účinků. Mezi možné mechanismy patří destrukce buněčné stěny v přítomnosti stříbra, blokaci enzymů katalyzujících metabolické procesy nebo např. ztráta schopnosti replikace DNA.<sup>10</sup>

Bakterie jsou velmi citlivé vůči iontovému stříbru, k zastavení jejich růstu je potřebná pouze velmi nízká koncentrace. Antimikrobiální efekt je pravděpodobně způsoben ireverzibilní vazbou iontů na nukleové kyseliny, membrány a enzymy. Toho je využíváno pro vytvoření baktericidních povrchů chirurgických nástrojů, jako jsou kathetry, nebo jako povlaky pro snížení infekčních problémů při operativních náhradách chlopní či endoprotéz. Dále se v praxi využívají obvazy impregnované sloučeninami stříbra, stříbrné kompozity jako jsou dentální materiály nebo speciální tmely pro ortopedické operace. Při léčbě popálenin se v praxi používají obvazové materiály ošetřené desinfekčními přípravky na bázi stříbra, které umožňují léčbu poranění bez komplikací způsobenými infekcí.<sup>10,25</sup>

Ve srovnání s antibiotiky byla rezistence bakterií vůči iontovému stříbru pozorována jen ve velmi málo případech, což nepředstavuje žádnou významnou komplikaci, oproti tomu rezistence bakterií vůči koloidnímu stříbru pozorována ještě nebyla, což souvisí s rozdílným mechanismem působení různých forem na bakterie. Díky neexistující rezistenci bakterií na koloidní stříbro se zintenzivňuje výzkum v oblasti syntézy nanočástic stříbra vykazujících antibakteriální aktivitu. Publikované výsledky studia antibakteriální aktivity nanočástic stříbra ukazují na fakt, že antibakteriální aktivita je závislá na velikosti nanočástic a vzrůstá s poklesem jejich rozměru. Dále hraje významnou roli i morfologie nanočástic (nejvyšší aktivitu vykazují nanočástice tvaru trojbokého jehlanu).<sup>15</sup>

Mezi další využití antibakteriální aktivity nanočástic stříbra v praxi patří textilní materiály upravené nanočásticemi stříbra, které vykazují vysokou odolnost vůči bakteriím a s ní spojenými doprovodnými jevy jako je např. zápach nebo sterilizační úprava vody.<sup>15,25</sup>

### **5. 2. 6 TOXICITA STŘÍBRA**

Rychlé a široké uplatnění nanočástic stříbra v oblasti nových antibakteriálních materiálů a dezinfekčních prostředků předbíhá laboratorní praxi a tím zjištění případných dopadů zvýšené koncentrace kovu v životním prostředí nebo na lidské zdraví, jak je tomu i u ostatních těžkých kovů. K obecné toxicitě těžkých kovů musíme přidat i potenciální nebezpečí nanočásticové formy kovu. Při systémových podáních jsou nanočástice dostatečně malé, aby penetrovaly každou velmi malou kapilárou do lidského těla a proto umožňují efektivní přístup pro distribuci do určitých tkání. Jelikož nanočástice procházejí přes biologické membrány, mohou ovlivnit fyziologii mnoha buněk v těle. Toxicita nanočástic kovů je objektem studia nového oboru nanotoxikologie.<sup>10,15</sup>

## **5. 3 SOUČASNÉ APLIKACE NANOČÁSTIC STŘÍBRA V PRAXI**

Cílem mé bakalářské práce bylo také vyhledat současné aplikace nanočástic stříbra v praxi včetně ekonomických aspektů, tzn. vyhledat výrobky obsahující stříbrné nanočástice, které jsou běžně dostupné na našem trhu včetně prodejních cen. Kromě již výše zmiňovaných aplikací jde zejména o textilie, hygienické přípravky a kosmetické přípravky.

### **5. 3. 1 TEXTILIE S OBSAHEM STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC**

Textilie s obsahem stříbrných nanočástic vznikají smícháním právě stříbrných nanočástic s hmotou, ze které jsou vyrobeny např. polyesterová popřípadě jiná vlákna (bavlna, polypropylen,...). Tyto textilie využívají především výrazných širokospektrálních antibakteriálních účinků stříbrných nanočástic. Mezi nabízené účinky textilií obsahující nanočástice stříbra patří vstřebávání potu (mají schopnost absorpce), vysoká propustnost vzduchu, likvidace bakterií, eliminace zápachu z nohou, prevence plísní, mykóz a ekzémů (pomáhají je i trvale odstranit), dále urychlení hojení ran a oděrek a např. zlepšení prokrvení nohou (a z toho vyplývající příznivý vliv na poruchy krevního oběhu, s čímž je spojeno i zbavení pocitu studených nohou). Mezi další vlastnosti těchto textilií patří, že jsou netoxické, nedráždivé a nevyvolávají alergické reakce - tyto vlastnosti samozřejmě uvádějí

výrobci a prodejci, ovšem důvěryhodnost takových informací není stoprocentní. Mezi výrobky běžně dostupné na našem trhu vyrobené právě z takto modifikovaných textilií patří většinou sportovní oblečení, což je nejvíce rozšířený produkt.

Seznam dostupného oblečení obsahujícího nanočástice stříbra včetně rozmezí cen, za které jsou v prodeji:

- ponožky (vysoké, kontíkové, podkolenky) 169 - 598 Kč
- spodní prádlo (pánské, dámské) 235 - 548 Kč
- dlouhé kalhoty (pánské, dámské) 598 – 748 Kč
- unisex tílko 299 – 498 Kč
- triko krátký rukáv (pánské, dámské) 390 – 698 Kč
- triko dlouhý rukáv (pánské, dámské) 490 – 798 Kč
- unisex triko 498 – 598 Kč
- kukla 299 – 378 Kč
- dlouhé dámské sportovní kalhoty proti celulitidě 2299 – 3199 Kč

Výrobci oblečení jsou firmy NanoTrade s.r.o. a Nanospol s.r.o., odkazy jsou:

<http://www.nanoshop.cz/>

<http://www.nanosilver.cz/e-shop/antibakterialni-ponozky-nanosilver--1/>

<http://www.nanosilver.cz/e-shop/damske-antibakterialni-pradlo-nanosilver--2/>

<http://www.nanosilver.cz/e-shop/panske-antibakterialni-pradlo-nanosilver--3/>

Mimo oblečení jsou na trhu dostupné i ložní soupravy, jejichž bavlněná vlákna obsahují zakomponované nanočástice stříbra. Tzv. silver polštář je v prodeji za 683 Kč a silver přikrývka v rozmezí 1166 – 1785 Kč.

Výrobce je ADEMA PACOV s.r.o. a odkaz k nalezení je:

<http://www.zdravespani.com/?p=productsList&iCategory=66&sName=Silver-i-středně-hřejivá-i->

### **5. 3. 2 HYGIENICKÉ PŘÍPRAVKY S OBSAHEM STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC**

Hygienické a kosmetické přípravky obsahující stříbrné nanočástice využívají opět antibakteriální vlastnosti těchto nanočástic. Mezi tyto produkty patří antibakteriální spreje,

přípravky ústní hygieny, tyly (lehké síťované látky) k rychlému hojení ran nebo antibakteriální kosmetické ubrousky.

Antibakteriální spreje jsou univerzální přípravky určené k desinfekci nástřikem nebo namáčením. Jsou účinné k hubení bakterií, kvasinek, plísní a k eliminaci nepříjemných pachů. Používají se k desinfekci obuvi, textilu, silonových punčoch a ponožek a dalších povrchů. Aplikace spreje je velmi snadná, ošetřovaný povrch musí být suchý a aplikační teplota je do 25°C. Výrobek se nesmí použít na rány nebo na ošetření pokožky. Cena za tento produkt se pohybuje v rozmezí 98 – 220 Kč.

Výrobci jsou NanoTrade s.r.o. a BIOTEQ spol. s.r.o, odkazy jsou:

<http://www.nanosilver.cz/antibakterialni-sprej-nanosilver----30-ml-80>

<http://www.bioteq.cz/nanospoor.php>

Mezi přípravky ústní hygieny patří ústní gel, voda a sprej. Jsou to výrobky obsahující nejen nanočástice stříbra, allantoin, ale i další účinné látky. Právě obsažené nanočástice stříbra mají příznivý efekt při paradontóze a další účinné látky (např. allantoin) mají regenerující a zklidňující účinek, díky němuž pomáhají ke zhojení dutiny ústní (problémy s afty, záněty dásní). Působí taky jako účinná prevence proti tvorbě zubního plaku, který se podílí na vzniku zubního kazu a onemocněních dásní. Ústní voda a ústní sprej se aplikují 3x denně buď aplikací přímo na postižené místo u spreje nebo vypláchnutím ústní dutiny a ústní gel pouze 2x denně vmasírováním do dásní pomocí zubního kartáčku.

- ústní voda (150 ml) – 125-131 Kč
- ústní sprej (50 ml) – 145-151 Kč
- ústní gel (50 ml) – 145-151 Kč

Výrobem je ALTERMED CORPORATION a.s. a odkazy jsou:

<http://www.drmax-lekarna.cz/vyhledavani.htm?q=dentasil>

[http://www.levnalekarna.cz/index.php?main\\_page=advanced\\_search\\_result&search\\_in\\_description=1&zenid=8renndv4bqguln5juk435prh75&keyword=dentasil](http://www.levnalekarna.cz/index.php?main_page=advanced_search_result&search_in_description=1&zenid=8renndv4bqguln5juk435prh75&keyword=dentasil)

Mastný tyl s obsahem nanočástic stříbra se používá jako antiseptické krytí na infikované povrchové rány, hluboké rány nebo jako ochrana před infekcí a průnikem infekce do rány. Stříbro je do rány postupně a pomalu (až 7 dní) uvolňováno a má tak delší antimikrobiální účinek, přičemž nízká hladina uvolňovaného stříbra nemá vliv na okolní tkáň.

Díky impregnaci mastí se nepřilepuje k ráně. Podle rozměrů 5x5 cm až 10x20 cm a počtu tylů se cena pohybuje mezi 89 – 903 Kč.

Výrobce je HARTMANN-RICO a.s. a odkaz je:

<http://lecbarany.cz/produkty/vlhke-kryti/atrauman-ag>

Kosmetické ubrousky s antibakteriální složkou nanočástic stříbra působí dezinfekčně na nejrůznější povrchy i na lidskou kůži. Lze je použít jako prevence před možnými nákazami. Za pět kusů těchto vlhčených ubrousků zaplatíte okolo 25 Kč.

Výrobce je NanoTrade s.r.o. a odkaz je:

<http://www.nanosilver.cz/kosmeticky-ubrousek-s-antibakterialni-slozkou-nanosilver---5ks-81>

### **5. 3. 3 DALŠÍ VYUŽITÍ STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC V PRAXI**

Další produkty, které obsahují nanočástice stříbra jsou tzv. zdravá láhev a filtry obsažené v čističkách vzduchu a klimatizacích. Zdravá láhev je unikátní nápojová láhev, která díky použitému materiálu obsahujícímu nanočástice stříbra zabraňuje tvorbě a usazování plísní a bujení bakterií na stěnách láhve a neovlivňuje tak sensorické vlastnosti nápojů (odstraňuje zápach). Cena láhve velikosti 0,7 l je 189 Kč. Filtry s obsahem nanočástic stříbra se využívají k zahubení mikroorganismů v čističkách vzduchu i klimatizacích. Cena takovéto čističky se pohybuje okolo 3990 Kč.

Výrobci a odkazy:

Zdravá láhev – výrobce NanoTrade s.r.o. a odkaz:

<http://www.nanosilver.cz/antibakterialni-zdrava-lahev----nanosilver--79>

Čistička vzduchu – výrobce AVAIR a odkaz:

[http://www.zdravotnickaprodejna.cz/cisticka-vzduchu-avair-oxygen-mini-\(id-Z-MLT-260-1-2CB8\).html](http://www.zdravotnickaprodejna.cz/cisticka-vzduchu-avair-oxygen-mini-(id-Z-MLT-260-1-2CB8).html)

# PRAKTICKÁ ČÁST

---

## 6. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A VYBAVENÍ

### 6.1 CHEMIKÁLIE

Pro přípravu nanočástic stříbra byly použity:

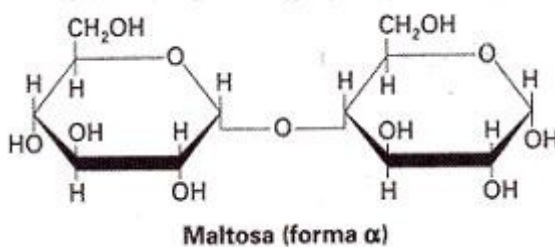
- Dusičnan stříbrný -  $\text{AgNO}_3$  (Tamda, ČL 2009)
- Amoniak –  $\text{NH}_3$  (vodný roztok, min. 25% (v/v), Lach-ner)
- Hydroxid sodný –  $\text{NaOH}$  (Lach-ner)
- Maltóza –  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich)

Jako adsorbenty byly použity:

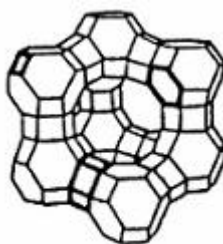
- Zeolit Ammonium Y (Sigma Aldrich)
- Zeolit Sodium Y (Sigma Aldrich)
- Zeolit 13X (BDH)

Uvedené chemikálie byly použity bez dalších úprav.

**Obr. č. 8:** maltóza



**Obr. č. 9:** struktura zeolitů



struktura zeolitu

## 6. 2 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

Míchání disperze při přípravě bylo prováděno pomocí míchadla **Heidolph RZR 2051 control**. Připravené disperze stříbrných nanočástic a přidaného zeolitu byly třepány na třepačce **LT2** do ustavení adsorpční rovnováhy. Velikost připravených nanočástic stříbra byla měřena na přístroji **Zeta Potential Analyzer Zeta Plus** (Brookhaven Instr. Co., USA), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS). Hodnoty absorbancí disperzí nanočástic byly měřeny na spektrofotometru **Specord S600** (Analytic Jena AG) a obsah nanočástic stříbra v disperzi po adsorpci získané spektrofotometricky byly potvrzeny atomovou absorpční spektrometrií na atomovém absorpčním spektrometru **Perkin Elmer 3300**.

## 7. PRACOVNÍ POSTUP

Disperze nanočástic stříbra byla připravena redukcí diaminstříbrného komplexu, který vznikl reakcí dusičnanu stříbrného a amoniaku, redukujícím disacharidem maltosou. Následně byla změřena absorbance a velikost částic ve vzniklé disperzi. Studium adsorpce bylo prováděno přidáváním zvyšujícího se objemu připravené vodné disperze nanočástic stříbra ke konstantnímu množství adsorbentu (zeolitu Ammonium Y, zeolitu Sodium Y nebo zeolitu 13X). Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra bylo vyhodnoceno spektrofotometricky, nepřímo z hodnoty absorbance disperze před adsorpcí a poklesu absorbance disperze po adsorpci. Výsledky byly potvrzeny atomovou absorpční spektrometrií z filtrátů získaných po adsorpci.

### 7. 1 PŘÍPRAVA DISPERZE NANOČÁSTIC STŘÍBRA

Nejdříve byly připraveny roztoky o těchto koncentracích:

- 200 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$  o  $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
- 200 ml roztoku  $\text{NH}_3$  o  $c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$
- 160 ml roztoku  $\text{NaOH}$  o  $c = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$
- 200 ml roztoku maltózy o  $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

(Není-li dále v textu uvedeno jinak, byly všechny přidávané komponenty těchto koncentrací.)

Postup přípravy základního koloidu: Do 2000 ml kádinky bylo odměřeno 200 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$  a v uvedeném pořadí za soustavného míchání bylo dále přidáno 240 ml

destilované vody, 200 ml roztoku  $\text{NH}_3$ , 160 ml roztoku  $\text{NaOH}$  a následně 200 ml maltózy, aby došlo k vyloučení nanočástic stříbra. Celá reakce trvala asi 5 minut. Celkový objem disperze tak byl 1000 ml. Hmotnost vyredukovaného stříbra v tomto objemu byla 107,87 mg a změřená velikost stříbrných nanočástic se pohybovala v rozmezí 25 – 31 nm a polydisperzita se pohybovala v rozmezí 0,039 - 0,108.

## **7. 2 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ OBSAHU STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC**

Spektrofotometrické stanovení obsahu nanočástic stříbra v disperzi bylo prováděno proměřením absorbance u série vzorků, o snižující se koncentraci, vzniklých naředěním 0,250 ml základního koloidu příslušným objemem destilované vody. Absorbance jednotlivých vzorků byla proměřena v křemenných kyvetách tloušťky 1 cm při vlnové délce 405 nm, což je vlnová délka v maximu absorpční křivky pro vodnou disperzi připravených nanočástic stříbra.

## **7. 3 ADSORPCE NANOČÁSTIC STŘÍBRA NA ADSORBENTECH**

Do Erlenmayerových baněk bylo odváženo 0,2 g zeolitu (zeolit Ammonium Y, zeolit Sodium Y, zeolit 13X) a k adsorbentu byl přidán různý objem koloidní disperze stříbrných nanočástic v rozmezí 4 – 40 ml, doplněný destilovanou vodou na celkový objem 40 ml. Adsorpce byla prováděna 3 hodiny za soustavného třepání na třepačce. Následně byly disperze zfiltrovány přes filtrační papír, byla změřena absorbance jednotlivých filtračních podílů i velikost částic. Absorbance byla měřena v křemenných kyvetách o tloušťce 1 cm v rozmezí vlnových délek 350 – 700 nm. Ze změny absorbance před a po adsorpci byl určen obsah stříbra ve filtrátu, z rozdílu obsahu stříbra ve výchozí disperzi a obsahu ve filtrátu bylo určeno množství stříbra naadsorbovaného na adsorbentu.



## 8. VÝSLEDKY

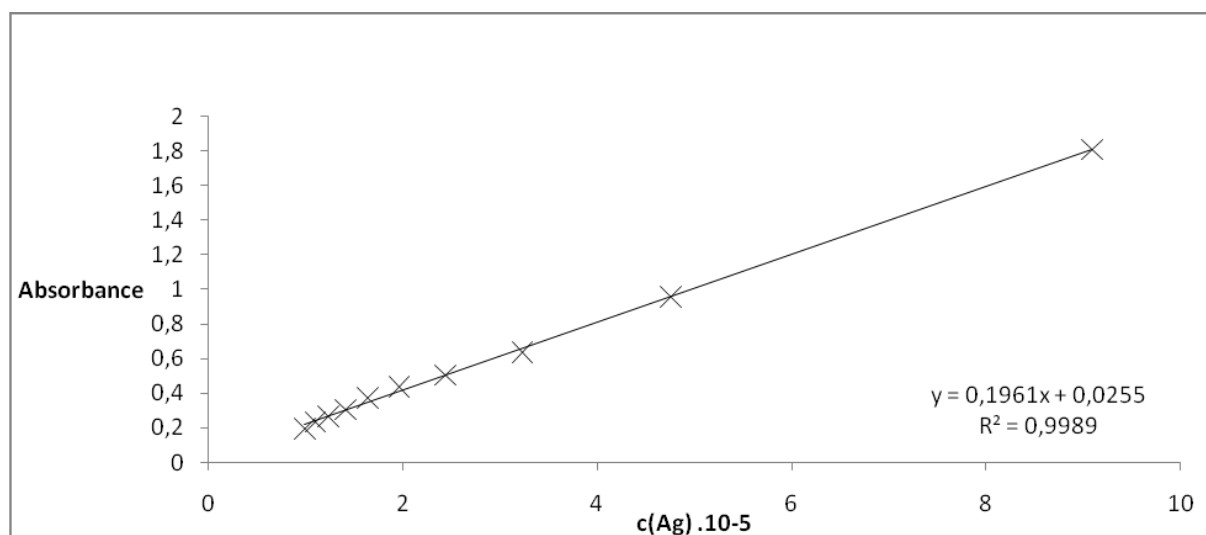
### 8.1 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ OBSAHU STŘÍBRNÝCH NANOČÁSTIC

Spektrofotometrické stanovení obsahu stříbrných nanočástic v disperzi bylo prováděno proměřením linearity závislosti absorbance na obsahu stříbrných částic v disperzi.

Tab. č. 2.: Závislost absorbance na koncentraci Ag částic v disperzi při vlnové délce 405 nm

Naředění základního koloidu	Koncentrace Ag v disperzi (mol/l)	Absorbance (405 nm)
10x	$9,09 \cdot 10^{-5}$	1,809161
20x	$4,76 \cdot 10^{-5}$	0,958385
30x	$3,23 \cdot 10^{-5}$	0,637598
40x	$2,44 \cdot 10^{-5}$	0,505177
50x	$1,96 \cdot 10^{-5}$	0,434772
60x	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,373648
70x	$1,41 \cdot 10^{-5}$	0,305939
80x	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,264488
90x	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,233324
100x	$9,90 \cdot 10^{-6}$	0,194675

Obr. č. 10.: Závislost absorbance na koncentraci Ag částic v disperzi při vlnové délce 405 nm



## 8. 2 ADSORPCE NANOČÁSTIC STŘÍBRA NA ADSORBENTECH

Adsorpce byla prováděna na adsorbentech zeolitu Sodium Y, zeolitu Ammonium Y a zeolitu 13X. Spektrofotometrickým stanovením byla ověřena lineární závislost absorbance na koncentraci nanočástic stříbra, množství naadsorbovaných nanočástic stříbra bylo proto vyhodnoceno z poklesu absorbance z původní hodnoty určené pro základní koloid.

### 8. 2. 1 ADSORPCE NANOČÁSTIC STŘÍBRA NA ZEOLITU SODIUM Y

Adsorpce byla prováděna za soustavného třepání 3 hodiny za laboratorní teploty.

**Tab. č. 3.:** Hodnoty absorbancí disperzí nanočástic stříbra před a po provedení adsorpce na zeolitu Sodium Y (absorbance jsou uvedené jako násobek naměřené absorbance a příslušného koeficientu ředění při příslušném měření)

	Objem přidaného koloidu (ml)	Velikost částic (nm)	Absorbance	Podíl nanočástic Ag zachycený na adsorbentu (%)	Podíl nanočástic Ag ve filtrátu (%)
Koloid před adsorpcí	_____	25,3	12,10261	_____	_____
Z-S 4	4	336,5	1,21176	89,99	10,01
Z-S 6	6	291,9	1,59333	86,83	13,17
Z-S 8	8	277,8	1,88229	84,45	15,55
Z-S 12	12	212,4	2,36495	80,46	19,54
Z-S 20	20	203,3	2,87910	76,21	23,79
Z-S 28	28	154,0	5,50192	54,54	45,46
Z-S 32	32	84,2	6,42795	46,89	53,11
Z-S 40	40	64,6	7,27889	39,86	60,14

**Tab. č. 4.:** Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra vztažené na 1 g zeolitu Sodium Y

Objem přidaného koloidu (ml)	Množství Ag v disperzi k adsorpci (mg)	Množství Ag ve filtrátu po adsorpci (mg)	Množství Ag zachycených na 1 g adsorbentu (mg)
4	2,157	0,216	1,941
6	3,235	0,425	2,810
8	4,315	0,671	3,644
12	6,470	1,264	5,206
20	10,785	2,566	8,219
28	15,100	6,864	8,236
32	17,260	9,167	8,093
40	21,575	12,975	8,600

**Příklad výpočtu pro 4 ml přidaného koloidu:**

Absorbance základního koloidu: 12,10261

Absorbance filtrátu po adsorpci: 1,21176

Výpočet podílu Ag nanočástic ve filtrátu:

12,10261.....100%

1,21176.....x%

$x = 10,01\% \rightarrow 100\% - 10,01\% = 89,99\%$  podíl nanočástic Ag zachycený na adsorbentu

Výpočet hmotnosti Ag zachycených na adsorbentu:

1000 ml koloidu obsahuje 107,870 mg Ag v disperzi

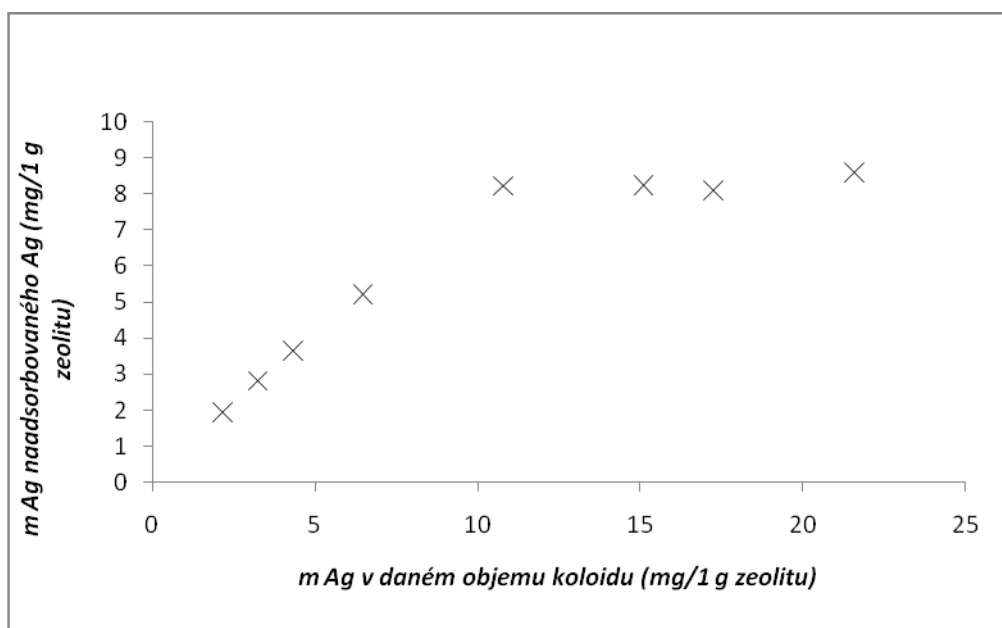
4 ml koloidu obsahují 0,431 mg Ag v disperzi

100%.....0,431 mg

89,99%.....x mg

$x = 0,388$  mg Ag zachyceno na 0,2 g zeolitu  $\rightarrow 1,94$  mg Ag/1 g zeolitu sodium Y

**Obr. č. 11.:** Závislost množství naadsorbovaných nanočástic stříbra na celkové hmotnosti stříbra v disperzích k adsorpci na zeolitu Sodium Y



## 8. 2. 2 ADSORPCE NANOČÁSTIC STŘÍBRA NA ZEOLITU AMMONIUM Y

Adsorpce byla prováděna za soustavného třepání 3 hodiny za laboratorní teploty.

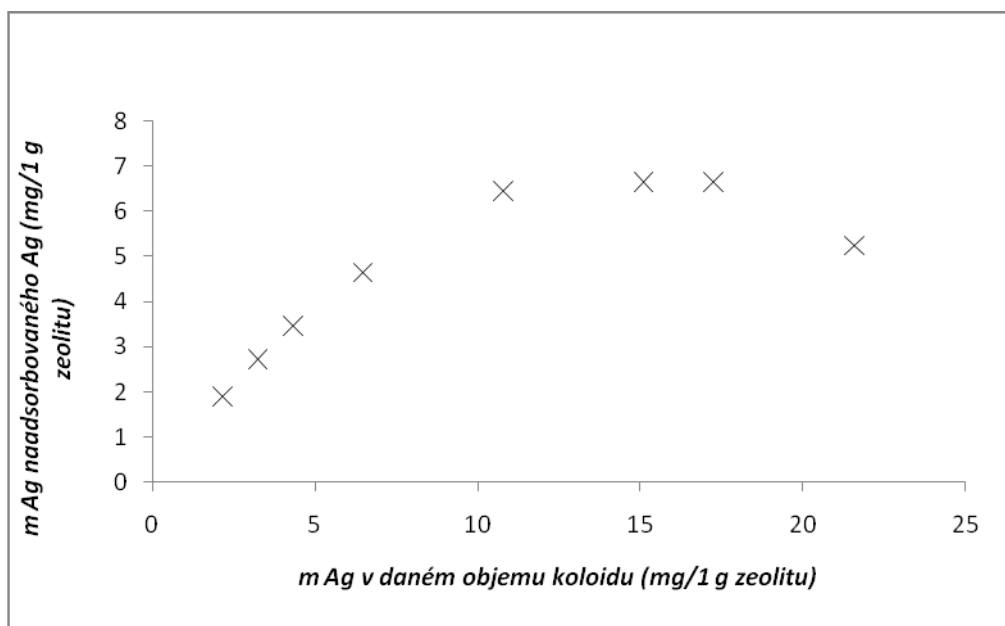
**Tab. č. 5.:** Hodnoty absorbcí disperzí nanočástic stříbra před a po provedení adsorpce na zeolitu Ammonium Y (absorbance jsou uvedené jako násobek naměřené absorbcance a příslušného koeficientu ředění při příslušném měření)

	Objem přidaného koloidu (ml)	Velikost částic (nm)	Absorbance	Podíl nanočástic Ag zachycený na adsorbentu (%)	Podíl nanočástic Ag ve filtrátu (%)
<b>Koloid před adsorpcí</b>	_____	28,4	18,09161	_____	_____
<b>Z-A 4</b>	4	893,3	2,13365	88,21	11,79
<b>Z-A 6</b>	6	786,9	2,86356	84,17	15,83
<b>Z-A 8</b>	8	662,0	3,60622	80,07	19,93
<b>Z-A 12</b>	12	545,2	5,10695	71,77	28,23
<b>Z-A 20</b>	20	339,4	7,27579	59,78	40,22
<b>Z-A 28</b>	28	285,9	10,11971	44,06	55,94
<b>Z-A 32</b>	32	264,7	11,14187	38,48	61,59
<b>Z-A 40</b>	40	248,7	13,70202	24,26	75,74

**Tab.č. 6.:** Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra vztažené na 1 g zeolitu Ammonium Y

Objem přidaného koloidu (ml)	Množství Ag v disperzi k adsorpci (mg)	Množství Ag ve filtrátu po adsorpci (mg)	Množství Ag zachycených na 1 g adsorbentu (mg)
4	2,157	0,254	1,903
6	3,235	0,512	2,723
8	4,315	0,860	3,455
12	6,470	1,826	4,644
20	10,785	4,338	6,447
28	15,100	8,447	6,653
32	17,260	10,618	6,642
40	21,575	16,341	5,234

**Obr. č. 12.:** Závislost množství naadsorbovaných nanočástic stříbra na celkové hmotnosti stříbra v disperzích k adsorpci na zeolitu Ammonium Y



### 8. 2. 3 ADSORPCE NANOČÁSTIC STŘÍBRA NA ZEOLITU 13X

Adsorpce byla prováděna za soustavného třepání 2 hodiny za laboratorní teploty.

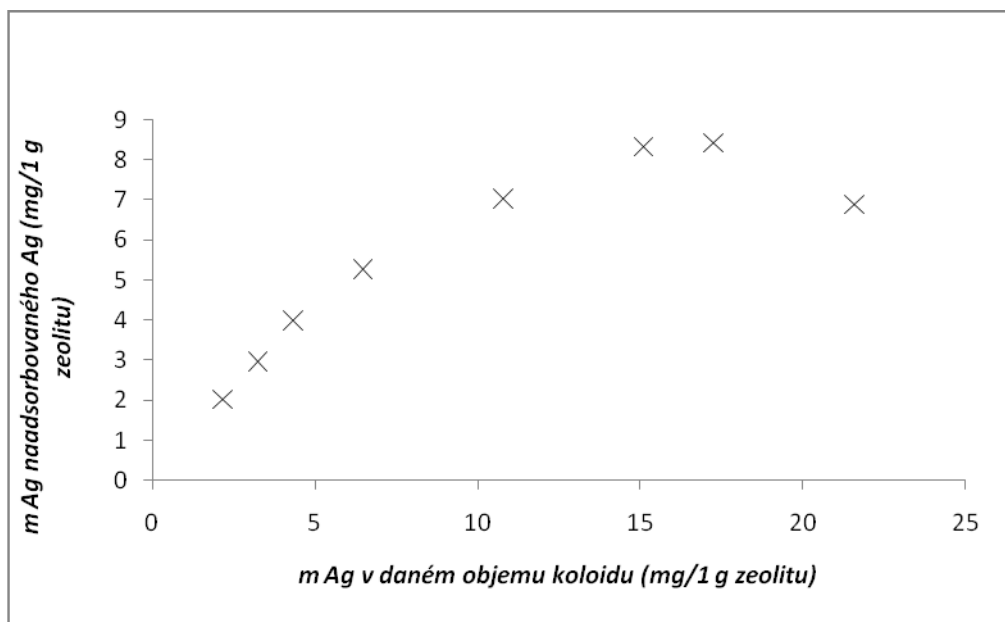
**Tab. č. 7.:** Hodnoty absorbancí disperzí nanočástic stříbra před a po provedení adsorpce na zeolitu 13X (absorbance jsou uvedené jako násobek naměřené absorbance a příslušného koeficientu ředění při příslušném měření)

	Objem přidaného koloidu (ml)	Velikost částic (nm)	Absorbance	Podíl nanočástic Ag zachycený na adsorbentu (%)	Podíl nanočástic Ag ve filtrátu (%)
<b>Koloid před adsorpcí</b>	_____	30,9	13,0966	_____	_____
<b>Z-13x 4</b>	4	904,0	0,80499	93,85	6,15
<b>Z-13x 6</b>	6	465,1	1,09293	91,65	8,35
<b>Z-13x 8</b>	8	307,6	1,00453	92,33	7,67
<b>Z-13x 12</b>	12	280,4	2,42911	81,45	18,55
<b>Z-13x 20</b>	20	161,8	4,55065	65,25	34,75
<b>Z-13x 28</b>	28	95,7	5,87676	55,13	44,87
<b>Z-13x 32</b>	32	83,0	6,70698	48,79	51,21
<b>Z-13x 40</b>	40	80,4	8,91462	31,93	68,07

**Tab.č. 8.:** Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra vztažené na 1 g zeolitu 13X

Objem přidaného koloidu (ml)	Množství Ag v disperzi k adsorpci (mg)	Množství Ag ve filtrátu po adsorpci (mg)	Množství Ag zachycených na 1 g adsorbentu (mg)
4	2,157	0,133	2,024
6	3,235	0,270	2,965
8	4,315	0,331	3,984
12	6,470	1,200	5,270
20	10,785	3,748	7,037
28	15,100	6,775	8,325
32	17,260	8,839	8,421
40	21,575	14,686	6,889

**Obr. č. 13.:** Závislost množství naadsorbovaných nanočástic stříbra na celkové hmotnosti stříbra v disperzích k adsorpci na zeolitu 13X



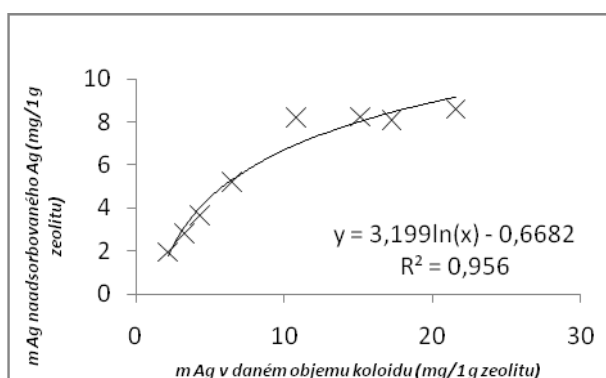
## 9. DISKUZE VÝSLEDKŮ

V předložené bakalářské práci byla studována adsorpce nanočástic stříbra na zeolitu Ammonium Y, zeolitu Sodium Y a zeolitu 13X. Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra bylo vyhodnoceno spektrofotometricky, nepřímo z hodnoty absorbance disperze před adsorpcí a poklesu absorbance disperze po adsorpci.

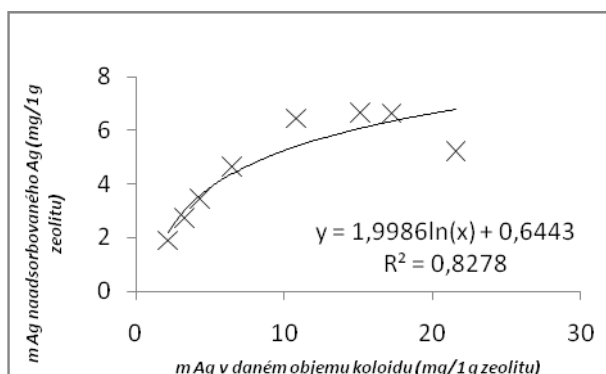
Nanočástice stříbra byly připraveny redukcí diaminstříbrného komplexu, který vznikl reakcí dusičnanu stříbrného a amoniaku, redukujícím disacharidem maltosou. Velikosti částic se před provedením adsorpce pohybovaly v rozmezí od 25 do 31 nm.

Získané výsledky adsorpce nanočástic stříbra na vybraných absorbentech ukazují, že typ adsorbentu ovlivňuje naadsorbované množství nanočástic stříbra z disperze. V experimentech byly použity tři adsorbenty (zeolit Ammonium Y, zeolit Sodium Y a zeolit 13X). Získané experimentální křivky závislosti adsorpce nanočástic stříbra na všech třech použitých adsorbentech se řídí modelem Langmuirovy adsorpční izotermy:

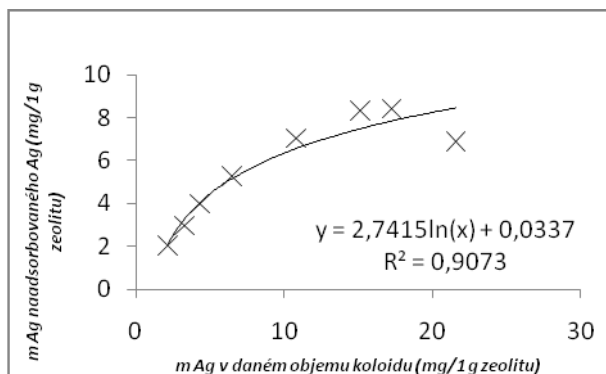
**Obr. č. 14:** Adsorpční izoterma nanočástic stříbra na zeolitu Sodium Y



**Obr. č. 15:** Adsorpční izoterma nanočástic stříbra na zeolitu Ammonium Y



**Obr. č. 16:** Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na zeolitu 13X.



Pro zeolit Sodium Y je maximální naadsorbované množství nanočástic stříbra určené nepřímo z hodnoty absorbance disperze před adsorpcí a poklesu absorbance disperze po adsorpci 8,60 mg na 1 g zeolitu Sodium Y, pro zeolit 13X je naadsorbované množství rovno 8,42 mg na 1 g zeolitu 13X a pro zeolit Ammonium Y je množství nižší, je to 6,65 mg na 1 g zeolitu Ammonium Y. Rozdíl mezi naadsorbovaným množstvím nanočástic stříbra na studovaných adsorbentech je nejpravděpodobněji spojen s jejich rozdílnou plochou povrchu adsorbentu na 1 g jeho hmotností a pravděpodobně i jejich chemickým složením. Získané hodnoty velikosti povrchů byly pro zeolit Sodium Y 655 m<sup>2</sup>/g, pro zeolit 13X 586 m<sup>2</sup>/g a pro zeolit Ammonium Y 266 m<sup>2</sup>/g. Z toho vyplývá, že není velký rozdíl mezi adsorpcí na zeolitu Sodium Y a na zeolitu 13X, což jsou oba sodné zeolity, ale existuje výraznější rozdíl u adsorpce na zeolitu Ammonium Y.

Zajímavým zjištěním jsou změny průměrných velikostí částic ve filtrátech po adsorpcích (uvedené v tabulkách). Experimenty prokázaly, že největší adsorpční aktivitu vykazují nejmenší částice, které mají nejvyšší povrchovou energii a díky tomu jsou přednostně zachytávány na povrchu adsorbentu. Naopak částice největší, které dosahovaly velikosti až stovek nm, zůstanou nezachycené ve filtrátu.

Naměřené výsledky také vykazovaly při nejvyšších přidaných objemech koloidní disperze trend snižující se adsorpce nanočástic stříbra. Jeden z možných důvodů pro toto chování systému je množství rozpuštěných látek v disperzi, které se rovněž mohou adsorbovat na zeolitu a blokovat tak při vyšších koncentracích adsorpci nanočástic stříbra.

Studovaná adsorpce nanočástic stříbra na zeolitech je ve srovnání s adsorpcí nanočástic stříbra na aktivním uhlí méně účinná. Nejvyšší naadsorbované množství nanočástic stříbra na aktivním uhlí je 11,21 mg na 1 g aktivního uhlí, což je výrazně vyšší množství než u naadsorbovaných množství kteréhokoliv ze studovaných adsorbentů. Je to způsobeno větší velikostí povrchu aktivního uhlí na 1 g aktivního uhlí, což je 1270 m<sup>2</sup>/g. Vzniklý kompozit



nanočástice stříbra - aktivní uhlí bude nejspíš méně odolný na vysoké teploty a hůře filtrovatelný než kompozity obsahující některý ze zeolitů.

## 10. ZÁVĚR

Cílem mé bakalářské práce bylo zhodnocení aktuálního stavu aplikačních možností nanočástic stříbra na základě českého trhu s výrobky obsahující tyto nanočástice a rovněž experimentální studium adsorpce nanočástic stříbra na vybraných zeolitech.

Provedené studium současné situace na českém trhu ukázalo, že v současné době je pro běžného uživatele komerčně dostupná řada výrobků obsahujících nanočástice stříbra. Jsou to zejména textilní výrobky, kosmetické přípravky a přípravky na ošetření kožních poranění. Ve všech uvedených případech má aplikace nanočástic stříbra v daném výrobku potlačit růst patogenních bakteriálních kmenů.

V rámci experimentálního studia adsorpce nanočástic stříbra na zeolitech byla vstupní disperze nanočástic stříbra připravena redukcí diaminstříbrného komplexu redukujícím disacharidem maltosou. Studium adsorpce bylo prováděno přidáváním zvyšujícího se objemu připravené vodné disperze nanočástic stříbra ke konstantnímu množství adsorbentu (zeolitu Ammonium Y, zeolitu Sodium Y nebo zeolitu 13X). Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra bylo vyhodnoceno spektrofotometricky a výsledky byly potvrzeny atomovou absorpční spektrometrií z filtrátů získaných po adsorpci.

Získané výsledky adsorpce nanočástic stříbra na vybraných absorbentech ukazují, že typ adsorbentu významně ovlivňuje naadsorbované množství nanočástic stříbra z disperze. Je to způsobeno rozdílnou plochou povrchů adsorbentů na 1 g jejich hmotnosti i pravděpodobně jejich chemickým složením. Mezi plochami povrchů studovaných zeolitů, zeolit 13X a zeolit Sodium Y není výrazný rozdíl, výrazně menší plochu povrchu má třetí studovaný zeolit Ammonium Y. Dále bylo prokázáno, že největší adsorpční aktivitu vykazují nejmenší částice, které mají nejvyšší povrchovou energii a díky tomu jsou přednostně zachytávány na povrchu adsorbentu.

## 11. SUMMARY

The aim of my bachelor thesis was the valorization of current state of application options of silver nanoparticles based on Czech market with products containing silver nanoparticles and also the experimental study of adsorption of silver nanoparticles on selected zeolites.

The made study of the current situation on Czech market showed that currently is for the average user commercially available a range of products containing silver nanoparticles. They are mainly textile products, cosmetic products and products for skin treatment. In all these cases have the application of silver nanoparticles in a product to suppress the growth of pathogenic bacterial strains.

The experimental study of adsorption of silver nanoparticles on zeolites was realized with dispersion of silver nanoparticles prepared by reduction of the  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  complex cation by a reducing disaccharide maltose. The study of adsorption was performed by adding increasing volumes of prepared aqueous dispersion of silver nanoparticles to a constant amount of adsorbent (zeolite Ammonium Y, zeolite Sodium Y or zeolite 13X). The amount of adsorbed silver nanoparticles was determined by UV/VIS spectrophotometry and results was confirmed by atomic absorption spectrometry from the filtrates obtained after adsorption.

The obtained results of adsorption of silver nanoparticles on selected adsorbents show that the type of adsorbent significantly affects the adsorbed amount of silver nanoparticles from dispersion. It is due by different surface areas of adsorbents to 1 g of their weight and probably by their chemical composition. Between the surface areas of studied zeolites, zeolite 13X and zeolite Sodium Y isn't a significant difference, much smaller surface area has the third studied zeolite Ammonium Y. It was shown that the greatest adsorption activity show the smallest silver nanoparticles, which have the highest surface energy and thus they are firstly captured on the surface of the adsorbent.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY:

1. A. Panáček: Syntéza a biologická aktivita nanočástic stříbra, <http://www.badatel.upol.cz/projekt.php?ID=44>, 26. 8. 2009
2. L. Kvítek: Nanotechnologie dneška - koloidní stříbro, [fch.upol.cz/vyzkum/srozum/nanotechnologie.pdf](http://fch.upol.cz/vyzkum/srozum/nanotechnologie.pdf), 20. 8. 2009
3. S. L. Percival; P. G. Bowler; D. Russel: J Hosp Infect 60, 2005
4. K. Komers: Základy koloidní chemie, Univerzita Pardubice, 1996
5. J. Pouchlý: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, VŠCHT Praha, 2001
6. L. Kvítek; A. Panáček: Základy koloidní chemie, UPOL, 2007
7. E. D. Ščukin; A. V. Percov; E. A. Amelinová: Koloidní chemie, Academia Praha, 1990
8. S. S. Vojuckij: Kurs koloidní chemie, SNTL Praha, 1984
9. L. Bartovská; M. Šišková: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, Vysoké učení chemicko-technické, 1996
10. V. Tomášková: Bakalářská práce, PřF UP Olomoc, 2009
11. J. Nováková: Diplomová práce, PřF UP Olomouc, 2006
12. Základy koloidní chemie, [chemikalie.upol.cz/skripta/fch/Koloidy.doc](http://chemikalie.upol.cz/skripta/fch/Koloidy.doc), 1. 9. 2009
13. [obecna\\_chemie\\_skripta\\_9](http://obecna_chemie_skripta_9_fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/obec.../obecna_chemie_skripta_9.doc), [fzp.ujep.cz/ktv/uc\\_texty/obec.../obecna\\_chemie\\_skripta\\_9.doc](http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/obec.../obecna_chemie_skripta_9.doc), 1. 9. 2009
14. N. Kašíková; Z. Marek; A. Sovová; J. Tulach: Analytická a koloidní chemie, SPN Praha, 1971
15. L. Kvítek: Habilitační práce, PřF UP Olomouc, 2008
16. L. Kvítek; R. Prucek; A. Panáček; R. Novotný; J. Hrbáč; R. Zbořil: J. Mat. Chem. 15, 2005
17. Y. Nagata; Y. Watanabe; S. Fujita; T. Dohmaru; S. Taniguchi: Formation of colloidal silver in water by ultrasonic irradiation, J. Chem. Soc. Chem. Comm.21, 1992
18. M. Gutierrez; A. Henglein: Formation of colloidal silver by push-pull reduction of  $\text{Ag}^+$ , J Phys Chem-Us 97, 1993
19. A. Henglein; M. Giersig: Formation of colloidal silver nanoparticles: Capping action of citrate J Phys Chem B 103, 1999
20. A. Henglein: Reduction of  $\text{AgCN}_2^-$  on silver and platinum colloidal nanoparticles, Langmuir 17, 2001

21. A. Henglein; D. Meisel: Colloidal silver nanoparticles: Photochemical preparation and interaction with O<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, and some metal ions, *Chem Mater* 10, 1998
22. S. Kapoor: Preparation, characterization, and surface modification of silver particles *Langmuir* 14, 1998
23. M. Prochazka; J. Stepanek; P. Y. Turpin; J. Bok: Drastically different porphyrin adsorption and metalation processes in chemically prepared and laser-ablated SERS-active silver colloidal substrates *J. Phys. Chem. B* 106, 2002
24. L. Kvítek; R. Pucek; P. Pikal; R. Novotny: Silver colloid particles preparation by using photographic development systém, *Acta Univ Palacki Olomuc, Fac Rerum Natur Chemica* 38, 1999
25. A. Panáček: Disertační práce, PřF UP Olomouc, 2006
26. M. Karlíková: Bakalářská práce, PřF UP Olomoc, 2009
27. Adsorpce2.pdf, <http://uiozp.ft.utb.cz/uiozp/studmat/2010211195141/Adsorpce2.pdf>, 14. 4. 2010
28. [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/adsorpcni\\_izoterma\\_bet.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/adsorpcni_izoterma_bet.html), 19. 4. 2010