

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Příprava nanočástic zlata v přítomnosti modifikátorů

Autor:	Bc. Martina Kratochvílová
Studijní program, studijní obor:	CHEMIE, Učitelství chemie a fyziky pro střední školy
Forma studia:	prezenční
Vedoucí práce:	Doc.RNDr.Libor Kvítek CSc.
Termín odevzdání:	17.1.2011

Olomouc 2011

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

V Olomouci dne 17. ledna 2011

.....

Děkuji vedoucímu své diplomové práce Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady a připomínky, které mi při vypracování této diplomové práce poskytl. Ráda bych rovněž poděkovala RNDr. Aleši Panáčkovi a RNDr. Robertu Pruckovi za pomoc při experimentální části.

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora: Bc. Martina Kratochvílová

Název práce: Příprava nanočástic zlata v přítomnosti modifikátorů

Typ práce: Diplomová práce

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie PŘF UP

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Libor Kvítek CSc.

Rok obhajoby práce: 2011

Abstrakt:

Byl studován vliv různých polymerních látek (PAA, PEG, PVP) a surfaktantů (Triton X-100, Tween 80, SDS) na částicové charakteristiky nanočástic zlata připravených redukcí chloridu zlatitého maltosou. Provedené experimenty ukázaly, že nejvýraznější vliv na velikost nanočástic zlata, stejně jako na hodnotu polydisperzity a zeta potenciálu, měly PVP a Tween 80, které v důsledku blokace růstu vznikajících nanočástic snížily jejich velikost z původních cca 40 nm až na 10 - 15 nm. Výraznější účinek PEG, PAA, SDS a Triton X-100 na tyto charakteristiky pozorován nebyl.

Klíčová slova:

povrchově aktivní látky, polydisperzita, zeta potenciál, nanočástice zlata, PAA, PEG, PVP, Triton X-100, Tween 80, SDS

Počet stran: 60

Počet příloh: 0

Jazyk: Čeština

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION:

Autor's first name and surname: Bc. Martina Kratochvílová

Title: Preparation of nanoparticles of gold in modifier presence

Type of thesis: Diplome Thesis

Department: Department of Physical Chemistry, Faculty of Science UP

Supervisor: Doc. RNDr. Libor Kvítek CSc.

The year of presentation: 2011

Abstract:

The effect of different polymers (PAA, PEG, PVP) and surfactants (Triton X-100, Tween 80, SDS) on the particle characteristics of nanoparticles prepared by reduction of gold(III) chloride using maltose was studied. The experiments showed that the biggest influence on the size of gold nanoparticles, as well as the value of polydispersity and zeta potential, have PVP and Tween 80, which are strongly adsorbed on the gold particles and therefore they block the growth of emerging nanoparticles. The sizes of the produced nanoparticles decrease from the original 40 nm to 10-15 nm. A more pronounced effect of PEG, PAA, SDS and Triton X-100 on these characteristics were not observed.

Keywords:

surfactants, polydispersity, zeta potential, nanoparticles of gold, PAA, PEG, PVP, Triton X-100, Tween 80, SDS

Number of pages: 60

Number of appendices: 0

Language: Czech

OBSAH:

1. Úvod	8
2. Teoretická část	9
2.1 Vývoj představ o koloidních soustavách	9
2.2 Koloidní soustavy.....	9
2.2.1 Klasifikace koloidních soustav.....	10
2.2.2 Význam koloidních systémů a koloidních dějů	13
2.2.3 Vlastnosti koloidních soustav	14
2.2.4 Optické vlastnosti koloidních soustav	16
2.2.4.1 Rozptyl světla	16
2.2.4.2 Absorpce světla	18
2.2.4.3 Zabarvení koloidních soustav.....	19
2.2.5 Molekulárně kinetické vlastnosti koloidních soustav	20
2.2.5.1 Brownův pohyb	20
2.2.5.2 Difúze	20
2.2.6 Elektrické vlastnosti koloidních soustav	22
2.2.6.1 Elektrická dvojvrstva	22
2.2.6.2 Elektroforéza	25
2.2.7 Koloidní povrchově aktivní látky (PAL)	26
2.2.7.1 Organické povrchově aktivní látky	26
2.2.7.1.1 Anionické tenzidy	26
2.2.7.1.2 Kationické tenzidy	26
2.2.7.1.3 Amfionické tenzidy	27
2.2.7.1.4 Neionické tenzidy	27
2.2.7.2 Stabilizující účinek povrchově aktivních látek	27
2.2.8 Koloidní zlato a jeho účinky.....	28
2.2.9 Metody příprav koloidních disperzí	29
2.2.9.1 Disperzní metody.....	29

2.2.9.2 Kondenzační metody	30
3. Experimentální část	31
3.1. Použité chemikálie	31
3.1.1 Vzorce použitých tenzidů	31
3.2 Použité přístroje a zařízení	33
3.3 Příprava nanočástic zlata.....	33
3.4 Výsledky.....	34
3.4.1 Příprava nanočástic zlata bez přítomnosti modifikátorů.....	34
3.4.2 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti polyakrylové kyseliny (PAA)	36
3.4.3 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti polyethylenglykolu (PEG)	39
3.4.4 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP)	41
3.4.5 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti dodecylsulfátu sodného (SDS)	45
3.4.6 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti oxyethylenátu acylsorbitanu (Tween 80)	47
3.4.7 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti Tritonu X-100	50
3.5 Diskuze	53
4. Závěr	56
5. Summary	57
6. Seznam použité literatury	58

1. ÚVOD

Nanotechnologie představují v oblasti dalšího rozvoje výzkumu a vývoje nových materiálů budoucnosti jeden z nejdůležitějších směrů. Jejich hlavní oblastí zájmu je příprava a využití specifických materiálů tvořených částicemi o rozměrech 0,1 až 100 nm. U tak malých částic se začínají objevovat vlastnosti, které u téže chemické fáze, ale makroskopických rozměrů, nepozorujeme. Tyto vlastnosti souvisí zejména s ohromným specifickým povrchem, který významně ovlivňuje především adsorpční schopnosti nanomateriálů a současně jejich katalytickou aktivitu. Jako typický příklad mohou sloužit nanočástice stříbra (nanosilver), jejichž vysoká antibakteriální aktivita byla využita v řadě výrobků od dezinfekčních prostředků přes antibakteriální textilie až po zápach a bakterie odstraňující adsorpční vložky do chladniček.

V souvislosti s rostoucím vývojem nanotechnologií se zvyšuje také využití nanočástic kovů, které mají jedinečné fyzikálně-chemické vlastnosti (optické, strukturní, elektronické). Tyto materiály mají perspektivu širokého uplatnění v mnoha odvětvích chemického průmyslu např. jako katalyzátory, biosenzory a chemické senzory, dále také v elektronickém průmyslu a v elektrooptických zařízeních.

Nemalý význam v této problematice mají rovněž koloidní částice zlata, kdy zmínky o nich sahají až do roku 5 000 př.n.l. Díky jejich specifickým vlastnostem našly uplatnění v celé řadě oborů, zejména pak v elektronice, medicíně či analytické praxi např. v oblasti povrchem zesíleného Ramanova rozptylu.

Cílem této práce byla příprava nanočástic zlata redukcí maltosou v přítomnosti modifikátorů, při čemž byla sledována závislost velikosti vznikajících nanočástic na přítomnosti použitých tenzidů a polymerních látek.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 VÝVOJ PŘEDSTAV O KOLOIDNÍCH SOUSTAVÁCH

S koloidními soustavami vyskytujícími se v přírodě měl člověk co činit již od nepaměti – již alchymisté ve středověku dokázali připravovat koloidní zlato. S jejich studiem se však začalo poměrně nedávno – ve čtyřicátých letech 19. století si italský vědec **Francesco Selmi** povšiml anomálních vlastností některých roztoků. Tyto roztoky, lišící se od pravých roztoků silným rozptylem světla, nazval „pseudoroztoky“.

Na počátku 2. poloviny 19. století tyto roztoky podrobně zkoumal anglický chemik **Thomas Graham**. Tyto roztoky i látky, které je tvoří, pojmenoval *koloidy*, neboť se domníval, že jejich typickým představitelem je kliš (řecky „*kolla*“) [2]

2.2 KOLOIDNÍ SOUSTAVY

Koloidní soustavy můžeme zařadit mezi tři základní typy tzv. *disperzních soustav*, což jsou soustavy skládající se ze dvou základních částí – *disperzní fáze* a *disperzního prostředí*. Disperzní prostředí tvoří spojitou část disperzní soustavy, v níž je rovnoměrně rozptýlena disperzní fáze. Obsahuje-li disperzní soustava dvě fáze, z nichž jedna tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí, nazýváme takovou soustavu *heterogenní (nestejnorodou)*. Mezi částicemi dispergované fáze a prostředím, které je obklopuje, existuje určitá hranice (fázové rozhraní) a částice heterogenní soustavy lze pozorovat přímo buď elektronovým nebo optickým mikroskopem. Obsahuje-li disperzní soustava dvě složky a jen jednu fázi, tvoří jedna složka opět disperzní fázi a druhá disperzní prostředí. Takový systém nazýváme *homogenní (stejnorodý)*. Složka disperzní fáze je ve složce tvořící disperzní prostředí rozptýlena v drobných částicích (atomy, molekuly, ionty), a o rozhraní mezi těmito částicemi a disperzním prostředím nelze uvažovat. Jednofázové systémy jsou opticky stejnorodé, rozptýlenou složku v nich nelze opticky rozlišit. [1]

Podle velikosti částic disperzní fáze dělíme tyto soustavy na analyticky disperzní, koloidně disperzní a hrubě disperzní. (**Tabulka 1**)

Tabulka1: Členění disperzních soustav dle velikosti dispergovaných částic a jejich základní vlastnosti. Symbol *d* představuje velikost částic v metrech. [1, 6]

analytické disperze	koloidní disperze	hrubé disperze
<p>$d < 10^{-9} \text{ m}$</p> <ul style="list-style-type: none"> - homogenní soustavy - pravé roztoky nízkomolekulárních látek - termodynamicky stálé - nefiltrovatelné - vysoká difúze a osmóza - čiré <p><u>Příklady:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - roztok glukosy - roztok soli 	<p>$10^{-9} \text{ m} < d < 10^{-6} \text{ m}$</p> <ul style="list-style-type: none"> - mikroheterogenní soustavy - pravé roztoky látek vysokomolekulárních i nano- či mikrodisperze dalších látek - termodynamicky stálé i nestálé - filtrovatelné přes ultrafiltry - slabá difúze i osmóza - opaleskují <p><u>Příklady:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - krevní plazma (koloidní roztok bílkovin) - roztok škrobu 	<p>$d > 10^{-6} \text{ m}$</p> <ul style="list-style-type: none"> - makroheterogenní soustavy - nestálé - filtrovatelné přes filtrační papír - difúze a osmóza není - až neprůhledné <p><u>Příklady:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - krev (suspenze krevních buněk)

2.2.1 Klasifikace koloidních soustav

Koloidní soustavy můžeme třídit podle různých hledisek do několika skupin. Například podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí lze vytvořit 8 případů (**Tabulka 2**). V koloidní chemii se všechny koloidní systémy označují pojmem *soly*. Je-li disperzním prostředím plyn,

označujeme takovéto soustavy **aerosoly**, je-li disperzním prostředím kapalina, označujeme je pojmem **lyosoly**. Koloidní systémy, jejichž disperzní prostředí tvoří organická kapaliny, pak nazýváme **organosoly**. Tato klasifikace však má podstatný nedostatek – se zmenšující se velikostí částic se postupně vyrovnává rozdíl ve skupenském stavu disperzní fáze u různých koloidů. [2]

Tabulka 2: Klasifikace koloidních soustav podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Název soustavy
pevná látka	pevná látka	tuhé soly, slitiny
	kapalina	tuhé emulze
	plyn	tuhé pěny, pórovité látky
kapalina	pevná látka	koloidní roztoky, suspenze - lyosoly
	kapalina	emulze
	plyn	pěny
plyn	pevná látka	dým, prach
	kapalina	mlha
	plyn	neexistuje jako koloid

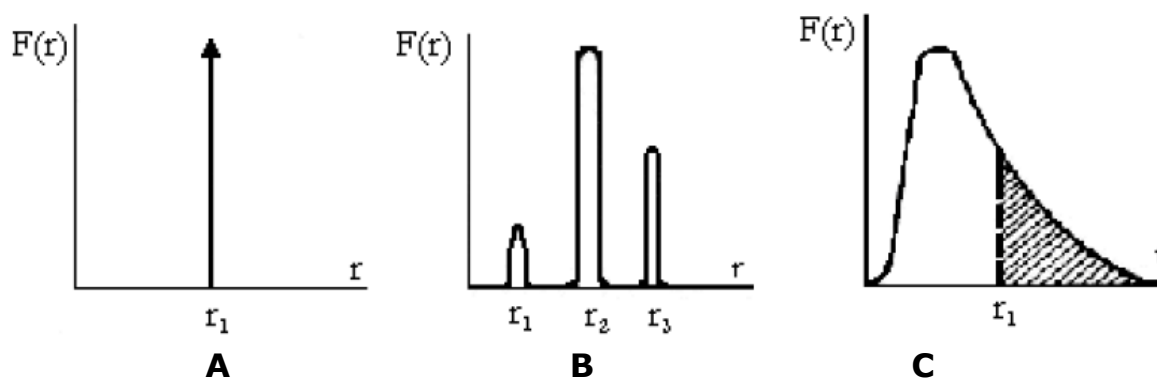
Koloidní soustavy tvořené kapalným disperzním prostředím a pevnou disperzní fází (lyosoly) lze dále dělit podle vlastností fázového rozhraní na tři skupiny koloidních soustav:

1. **soustavy lyofobní** - soustavy s ostře vymezeným fázovým rozhraním. Jsou většinou tvořeny anorganickými látkami, nevznikají samovolně a bez dodatečné stabilizace jsou termodynamicky nestálé. Tvoří-li disperzní prostředí voda, označují se tyto soustavy jako *hydrosoly*, je-li tvořeno organickou kapalinou, nazývají se *organosoly*.
2. **soustavy lyofilní** - soustavy, v nichž je fázové rozhraní rozprostřeno do větších šířek. Jsou tvořeny vysokomolekulárními

látkami, zejména organickými látkami, jejichž molekuly jsou větších rozměrů. [8] Vznikají samovolným rozpouštěním a jsou termodynamicky stabilní - označují se jako *koloidní roztoky*. Pokud je disperzní prostředí tvořeno vodou, označují se jako *hydrofilní koloidní soustavy*, na rozdíl od předchozích soustav hydrofobních.

3. **asociativní koloidní soustavy** - vznikají spojováním molekul povrchově aktivních látek v útvary koloidní velikosti. Tyto koloidy nemají pevně definované fázové rozhraní, protože dochází k neustálé výměně molekul povrchově aktivní látky mezi koloidní částicí a disperzním prostředím.

Podle toho, zda jsou v systému přítomny částice stejné velikosti či je soustava složena z částic, jejichž velikosti jsou různé, můžeme koloidní systémy rozdělit na *monodisperzní* a *polydisperzní*. **(Obr.1)** *Polydisperzitu* (částice disperzní fáze dosahují různých velikostí), charakterizuje **rozdělovací funkce $F(r)$** , která udává zastoupení částic určitých velikostí v soustavě.



Obr.1: Srovnání rozdělovací funkce $F(r)$ pro různé disperzní systémy [12]

Na obrázku **1.A** je znázorněn ideální *monodisperzní systém*, který obsahuje částice jednoho rozměru – v tomto případě o poloměru r_1 . Obrázek **1.B** ukazuje na přítomnost tří frakcí částic, jejichž poloměry se pohybují v úzkých rozmezech kolem hodnot r_1 , r_2 a r_3 . Polydisperzní systém, jenž je znázorněn na obrázku **1.C**, obsahuje tolik frakcí, že křivka

je již spojitá, vyšrafovaná plocha pak udává hmotnost těch frakcí, jejichž poloměr je stejný nebo větší než hodnota r_1 .

Zvláštním případem koloidních soustav, které mají schopnost přecházet z kapalné formy do pevného stavu jsou *gely*. Vznikají tak, že rozpuštěná látka vytvoří síťovou strukturu, která v sobě uzavírá značné množství disperzního prostředí, a zbavuje tím systém pohyblivosti. Vzniklý gel je látka rosolovité povahy. Není-li příliš namáhána, má vlastnosti typické pro pevné fáze. Gely lze připravit zahušťováním nebo ochlazením koloidních roztoků a solů a u makromolekulárních látek rovněž *botnáním*, tj. přijímáním rozpouštědla tuhým polymerem. [6] Tvořit gely mohou některé lyofobní a celá řada lyofilních koloidů, jejichž částice mají za určitých podmínek schopnost se spojovat a vytvářet pevné trojrozměrné síťové struktury. [1]

2.2.2 Význam koloidních systémů a koloidních dějů

Koloidní systémy jsou v přírodě neobyčejně rozšířené a mají význam i v praxi, meteorologických jevech, tvorbu hornin i v zemědělství.

Bylo dokázáno, že velikost částic ve vesmíru obvykle nepřesahuje $0,3 \mu\text{m}$, což jsou typické koloidní rozměry. Mraky i mlha jsou koloidní soustavy tvořené kapalinou rozptýlenou v plynu. Půda je nejsložitější koloidní soustava. V hospodářství neexistuje ani jedno odvětví, které by do určité míry nemělo něco společného s koloidními systémy a koloidními procesy.

Například příprava emulzí, krémů a mastí spočívá v dispergování určitých látek ve vhodném prostředí, některé látky se užívají i v koloidní formě. Zavedením léku v koloidní formě se jednak lokalizuje jeho účinek v organismu, jednak se prodlužuje jeho působení na daný orgán, protože takto upravená látka se z tkání vylučuje mnohem pomaleji, než kdyby byla aplikována v obyčejném roztoku. [2]

S aerosoly se můžeme setkat ve formě průmyslových exhalací, kdy nežádoucím způsobem znečišťují ovzduší. Setkáme se však i s jejich

pozitivním účinkem, např. v zemědělství, kde jsou součástí prostředků proti hmyzu, při zušlechťování půdy či v boji proti různým nákazám. [7]

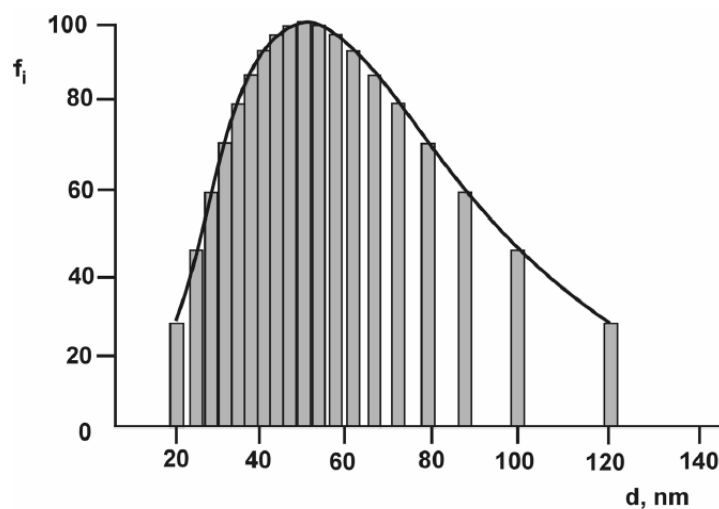
2.2.3 Vlastnosti koloidních soustav

Koloidní soustavy se vyznačují celou řadou zajímavých a významných vlastností, které je odlišují od ostatních typů soustav:

- Pro všechny koloidní systémy je typický *rozptyl světla*. Propustíme-li koloidním roztokem světelný paprsek, můžeme při pohledu z boční strany pozorovat jasně zářící kužel (Tyndallův jev)
- Díky poměrně velké velikosti částic je u těchto soustav značně zpomalena difúze.
- Díky poměrně malému počtu částic při vysoké hodnotě hmotnostního zlomku mají koloidní soustavy rovněž velmi malý osmotický tlak.
- Koloidní roztoky lze dialyzovat – při dialýze prochází membránou nízkomolekulární látky, rozpuštěné v systému, ale koloidní částice ní pro svou velikost neprojdou.
- Další vlastností, která odlišuje koloidní soustavy od pravých roztoků, je jejich agregátní nestálost. To znamená, že působení již i nepatrných vlivů způsobí koagulaci (vyloučení) disperzní fáze ze systému. Platí, že koloidní soustava je tím nestálejší, čím je daný systém koncentrovanější. Koagulaci může vyvolat např. zvýšení či naopak snížení teploty, míchání či přidání i malého množství elektrolytů (koagulatorů).
- Významným znakem, typickým pro mnohé koloidy, je též elektrický náboj, který zabraňuje shlukování částic koloidu, zvyšuje tak jeho stabilitu a je zdrojem jeho osobitých vlastností.

Mezi základní vlastnosti popisující koloidní soustavy patří:

- 1) *Velikost částic disperzní fáze (stupeň disperzity) a její distribuce* – u polydisperzních systémů, které obsahují částice o různé velikosti, nepostačuje pouhé zjištění velikosti částic, jako je tomu u monodisperzních soustav, ale je třeba doplnit polydisperzitu dalším údajem, který by přítomné částice rozdělil podle velikosti. K tomuto účelu je nejvhodnější **distribuční funkce**, jejímž vyjádřením je **distribuční křivka (Obr. 2)** [1]



Obr.2: Distribuční křivka koloidní soustavy mající 19 frací různě velkých částic [1]

Velikost částic polydisperzních systémů lze nejlépe popsat pomocí *asymetrická lognormální distribuční funkce* f_i [1]

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

kde

d_i velikost částice

\bar{d}_g geometrický průměr této velikosti

σ_g jeho odchylka

- 2) *Specifický povrch* a povrchová energie – souvisí se schopností adsorbovat jiné částice.
- 3) *Elektrický náboj* částic – přítomnost elektricky nabitého fázového rozhraní významně ovlivňuje chování a vlastnosti koloidních systémů. Velikost tohoto náboje je kvantifikována veličinou nazývanou **elektrokinetický** neboli **zeta potenciál**. [3]

2.2.4 Optické vlastnosti koloidních soustav

Optické vlastnosti závisí především na fyzikálních vlastnostech koloidních částic. Dopadá-li světelný paprsek na koloidní soustavu, můžeme pozorovat zejména tyto jevy:

- *průchod světla* – lze pozorovat zejména u průsvitných soustav s molekulárním nebo iontovým stupněm disperzity
- *lom a odraz světla* – jsou typické pro mikroheterogenní systémy
- *rozptyl světla*
- *absorpci světla*

2.2.4.1 Rozptyl světla

Prostředí, které obsahuje pouze malé částice, pozorujeme při průchodu světla jako homogenní. Jinak je tomu však u koloidů, u kterých lze v takovémto případě pozorovat více či méně zřetelný zákal. Ten je důsledkem *rozptylu světla*. Rozptyl světla nastává, je-li vlnová délka světla větší než velikost disperzní fáze. Nabývá-li však vlnová délka mnohem menších hodnot ve srovnání s velikostí částic, projeví se rozptyl světla velmi nápadným zákalem, který je pro tyto soustavy typický. Takovýto zákal lze pozorovat v libovolném směru a lze jej snadno vysvětlit odrazem a lomem světla na nerovném povrchu částice, který způsobí rozptyl světla do všech stran.

Vlivem rozptylu klesá intenzita I_0 primárních paprsků ve směru jejich prostupu prostředím a pro příslušné zeslabení na hodnotu I po průchodu vrstvou o tloušťce L platí formálně stejný vztah jako pro zeslabení způsobené absorpcí světla [2]

$$I = I_0 \exp(L\tau)$$

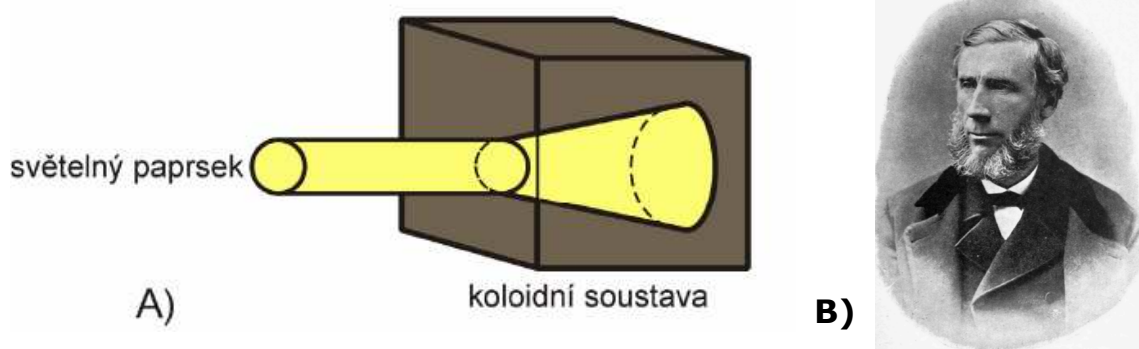
(2)

τ ...koeficient turbidity(zákalu)

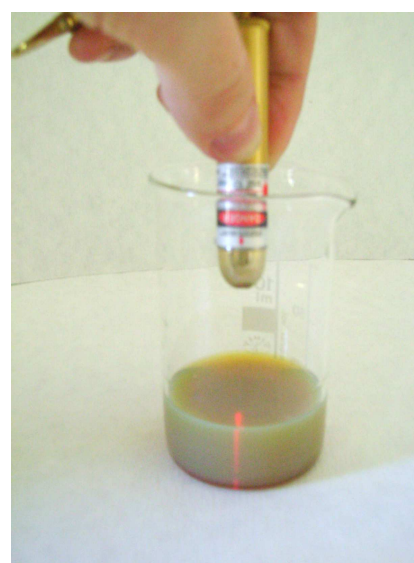
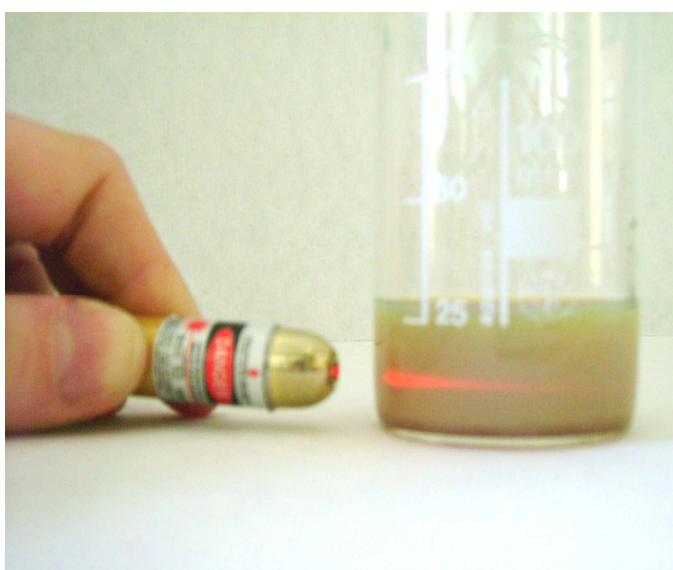
Rozptyl světla byl poprvé pozorován Tyndallem, po němž byl efekt rozšiřujícího se paprsku procházejícího disperzním prostředím nazván.

(Obr.3) Jev je založen na difúzním rozptylu světla procházejícím opticky heterogenní soustavou, projevující se tím, že dráha paprsku, procházejícího dispersí a pozorovaná kolmo k jeho směru, je viditelná.

(Obr.4) [2]



Obr. 3: A) Tyndallův jev B) John Tyndall



Obr. 4: Tyndallův světelný kužel způsobený rozptylem světla na nanočástích stříbra

Na principu Tyndallova jevu pracuje *ultramikroskop*, který dovoluje studovat dispergované částice o velikosti okolo 5 nm. V ultramikroskopu tedy nepozorujeme vlastní částice, ale světlo, rozptýlené na těchto částicích. Jednotlivé částice se pak jeví jako světlé body na temném pozadí. Takovýto *ultramikroskop* byl sestrojen začátkem 20. století Siedentophem a Zsigmondym.

Velikost koloidních částic je většinou menší nebo stejná jako průměrná vlnová délka viditelného záření. To je důvod, proč je nelze pozorovat obyčejným optickým mikroskopem. Aby bylo možné pozorování těchto částic uskutečnit, je nutné použít ultramikroskop, elektronový mikroskop či mikroskop atomárních sil.

2.2.4.2 Absorpce světla

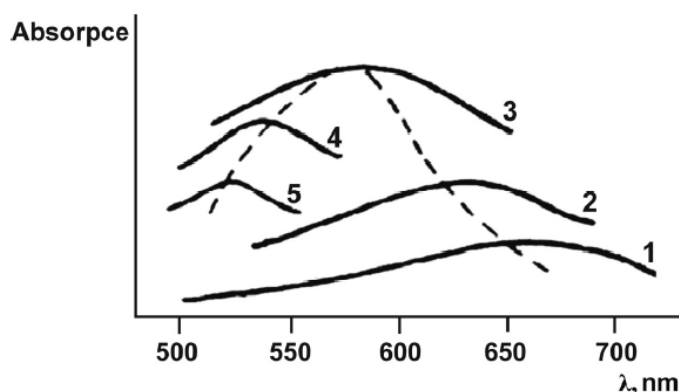
Při absorpci záření hmotou dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření, což má za následek změnu energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Absorpcí záření se tedy zvyšuje vnitřní energie molekul systému, která se přemění v energii tepelnou. Absorpci světla látkou A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

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (3)$$

- kde
- I intenzita prošlého záření látkou
 - I_0 intenzita dopadajícího světla na látku
 - ε absorpční koeficient
 - c koncentrace látky
 - d tloušťka vrstvy, kterou paprsek prochází

Lambert-Beerův zákon je však u koloidních soustav komplikován závislostí absorpce záření na velikosti částic disperzní fáze, což lze pozorovat zejména u elektricky vodivých koloidních částic (částice kovů). Typickým příkladem takového chování je sol zlata. (**Obr. 5**) S rostoucím

stupněm disperzity solu se maximum absorpční křivky posouvá do kratkovlnné oblasti. Disperzita roste se zvyšujícími se čísly křivek.



Obr.5: Závislost absorpce světla na vlnové délce světla a na disperzitě solu [2]

2.2.4.3 Zabarvení koloidních soustav

Koloidní systémy jsou velice často charakteristicky zbarvené. I barva drahokamů je dána právě přítomností nepatrného množství koloidně rozptýlených těžkých kovů. M. V. Lomonosov připravil tzv. rubínové sklo, které obsahovalo malou příměs koloidního zlata. Zejména soly kovů jsou jasně zbarvené, což je dáno rozdílem hustoty a indexu lomu disperzní fáze a disperzního prostředí.

Na zabarvení koloidů má vliv hned několik faktorů. Je to především podstata disperzního prostředí a disperzní fáze, dále také stupeň disperzity částic, jejich tvar a struktura. V neposlední řadě hraje důležitou roli postup, jakým byl sol připraven.

Hrubě disperzní soly zlata mají absorpci posunutou do červené oblasti spektra, jeví se proto v procházejícím světle modře a v rozptýleném světle opaleskují červeně. Naopak vysoce disperzní zlaté soly jsou zbarveny červeně a opaleskují modře. Při ještě vyšším stupni disperzity se zlaté soly zbarvují žlutě a blíží se tak svou barvou roztokům chloridu zlatitého, tj. barvě molekulárně dispergovaného systému. [2]

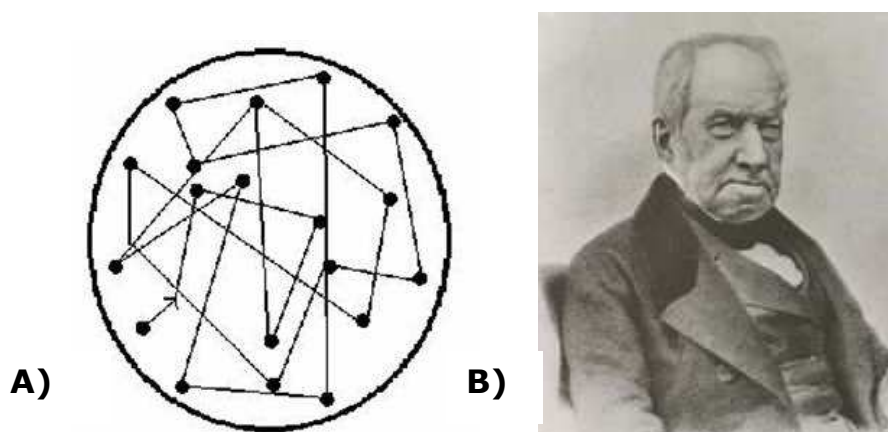
2.2.5 Molekulárně kinetické vlastnosti koloidních soustav

2.2.5.1 Brownův pohyb a sedimentace v tíhovém poli

Koloidní částice se v disperzním prostředí neustále a neuspořádaně pohybují. Podle svého objevitele byl tento pohyb nazván Brownovým pohybem. (**Obr. 6**) Jedná se o tepelný pohyb význačný pro molekuly plynů, kapalin a roztoků, který má podle kinetické teorie původ v tepelné energii. Intenzita Brownova pohybu se zvyšuje s rostoucí teplotou a se zmenšující se velikostí částic.

Molekuly při vzájemných srážkách mění rychlost a směr svého pohybu, avšak jejich střední kinetická energie, která závisí pouze na teplotě, zůstává konstantní a je rovna $\frac{3}{2}kT$, kde k je *Boltzmanova konstanta* a T *termodynamická teplota*.

Projevem Brownova pohybu je zejména difúze, sedimentace a osmotický tlak, přičemž má značný vliv i na stabilitu systému.



Obr. 6: A) Brownův pohyb [10] B) Robert Brown (1773 – 1858) [13]

2.2.5.2 Difúze

Difúze je děj, kterým dochází k samovolnému vyrovnávání koncentrace molekul, iontů nebo koloidních částic vlivem jejich chaotického tepelného pohybu. Tento děj je nevratný a trvá tak dlouho, dokud nejsou koncentrace úplně vyrovnány. Rychlost difúze závisí na teplotě – s rostoucí teplotou se zvyšuje. Základní hnací silou je rozdíl chemických potenciálů difundující látky (tedy rozdíl koncentrací – tzv. *koncentrační gradient*) v různých částech soustavy. Difúze probíhá vždy ve směru

koncentračního gradientu, to znamená z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší koncentrací, se snahou vyrovnat koncentraci v celém systému. Základní zákon přestupu hmoty ve směru difúze popisuje I. Fickův zákon:

$$\frac{dN}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

kde S plocha kolmá na směr difúze
 D difúzní koeficient [$m^2 \cdot s^{-1}$]
 dN/dt látkové množství difundující látky v čase
 dc/dxkoncentrační gradient.

I. Fickův zákon platí pouze v případě $dc/dx \neq f(t)$, pak se jedná o tzv. *stacionární difúzi*. Velikost difúzní koeficientu molekul se pohybuje okolo $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pro koloidní částice je podstatně menší.

V roce 1908 odvodil Einstein vztah mezi difúzním koeficientem, koeficientem tření a absolutní teplotou, zvaný později jako *Einsteinova rovnice*:

$$D = \frac{kT}{B} \quad (5)$$

kde k Boltzmanova konstanta
 T termodynamická teplota
 B koeficient tření

Pro sféricky symetrickou částici o poloměru r pak pro koeficient tření B platí Stokesova rovnice:

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

kde η viskozita prostředí

Proti difúzně se pohybující částici působí odpor prostředí. Pokud se částice pohybuje vlivem difúze, urazí v daném čase Δt určitou vzdálenost. Tato vzdálenost se nazývá *střední posuv částice* $-\bar{\Delta}$ a platí pro něj rovnice, kterou odvodil Einstein a Smoluchowski. Tato rovnice je základem popisu pohybu koloidní částice vlivem Brownova pohybu:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{kT\Delta t}{3\pi\eta r}} \quad (7)$$

kde veličiny odpovídají svým významem předchozím rovnicím. [1]

2.2.6 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Částice koloidně disperzních soustav nesou elektrické náboje, které jsou původcem celé řady zajímavých vlastností. Náboje vznikají buďto interakcí ionizovatelných skupin (kyselých a bazických) částic s protony, nebo selektivní adsorpcí iontů z roztoku. [6] Kolem nabitě koloidní částice se následně shlukují malé ionty opačného znaménka, což má za následek vznik dvou nabitých vrstev na povrchu této částice – tzv. *elektrické dvojevrstvy*.

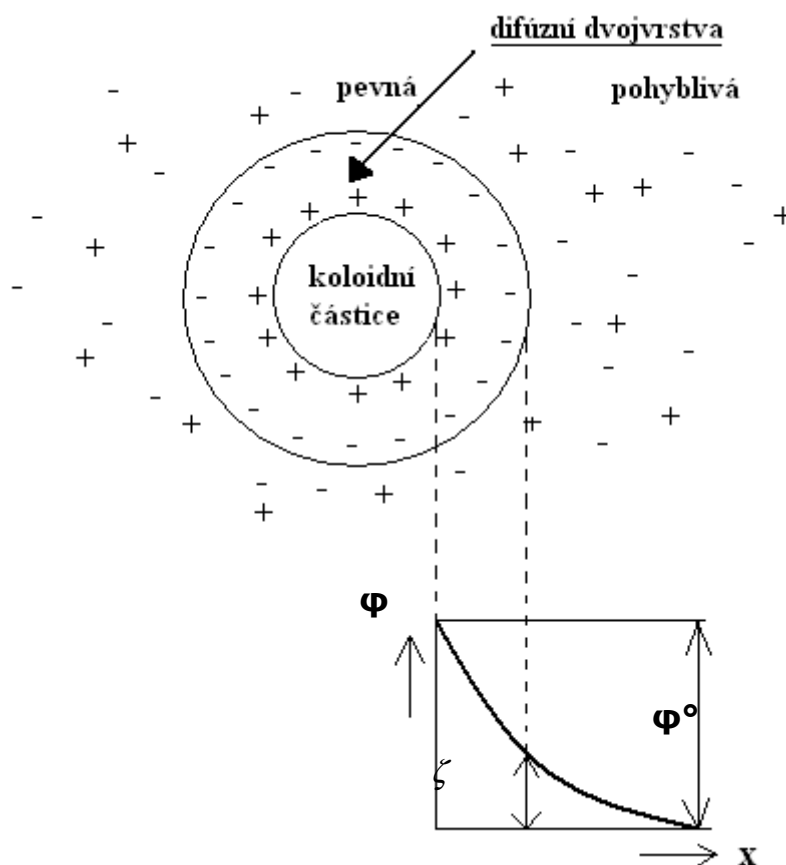
2.2.6.1 Elektrická dvojevrstva

Elektrickou dvojevrstvu tvoří dvě vrstvy opačně nabitých iontů. (**Obr. 7**) První představy o elektrické dvojevrstvě přinesl H. Helmholtz (**Obr. 8a**). Podle jeho teorie si lze tuto dvojevrstvu představit jako dvě k sobě přiléhající rovnoběžné desky nabitého kondenzátoru. Jednu desku tvoří ionty pevně vázány na povrchu pevné fáze. Potenciál této vrstvy je určen ionty. Druhou desku pak tvoří ionty pocházející z kapalného disperzního prostředí, které nesou opačný náboj. Nedostatkem této teorie bylo, že Helmholtz předpokládal nehybnost dvojevrstvy, což ale vzhledem k tepelnému pohybu molekul disperzního prostředí není možné.

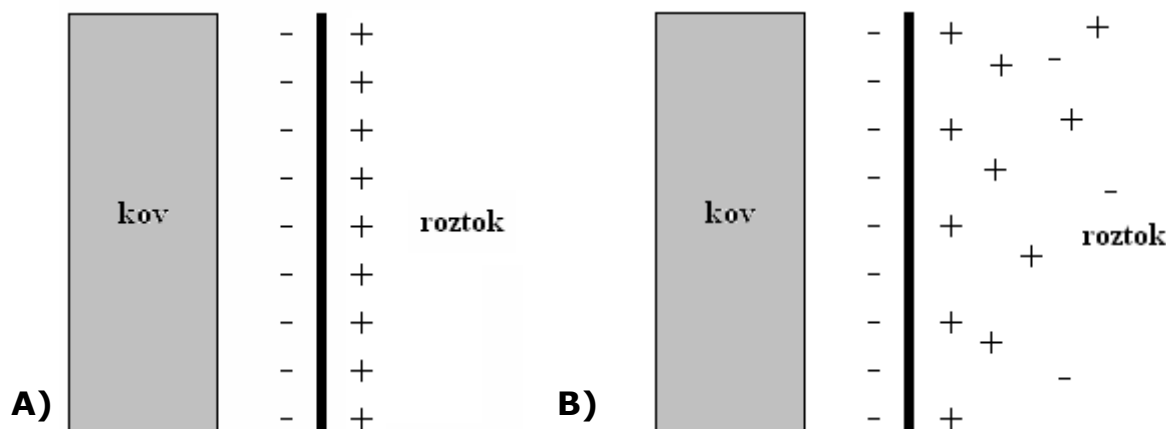
Tato teorie byla později nahrazena teorií *difúzní dvojevrstvy* (**Obr. 8b**), kterou nezávisle na sobě vypracovali Gouy (1910) a Chapman (1913).

Podle této teorie se opačně nabité ionty v protivrstvě vlivem difúze pohybují a rozptylují se v celém objemu kapaliny, tudíž se nemohou vázat k iontům na povrchu částice. K první vrstvě iontů se tedy naváže pouze určitý počet protiiontů a jejich zbývající část je soustředěna v tzv. *vnější (difúzní) vrstvě*. Povrchový náboj koloidní částice určuje první vrstva iontů, která se nazývá *vnitřní (kompaktní) vrstva*. Nedostatkem této teorie však bylo to, že na ionty tvořící dvojrstvu bylo nahlíženo jako na bodové náboje a nebyla uvažována jejich skutečná velikost.

Tento nedostatek odstranil až roku 1924 Stern, který zavedl tzv. *tloušťku adsorbované vrstvy* δ (popř. **d**), která přibližně odpovídá hodnotě iontových poloměrů.



Obr.7: Elektrická dvojrstva na povrchu nabitě koloidní částice – schematické rozdělení nábojů v bezprostředním okolí kladně nabitě koloidní částice průběh elektrického potenciálu φ v závislosti na vzdálenosti x od povrchu nabitě částice (φ° značí celkový rozdíl elektrického potenciálu mezi povrchem částice a vnitřkem roztoku; ζ elektrokinetický potenciál) [6]



Obr. 8: A) Helmholtzova dvojvrstva

B) difúzní dvojvrstva

Vzhledem k náboji koloidních částic existuje potenciálový rozdíl mezi jejich povrchem a nitrem roztoku φ_0 . Jeho velikost je dána Nernstovou rovnicí ve tvaru

$$\varphi_0 = \varphi_0^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (12)$$

kde z nábojové číslo iontů společného povrchu koloidní částice a nitru roztoku
 φ_0 fázový potenciál
 a_2, a_1 aktivity těchto iontů stýkajících se fází

Rozlišujeme dva druhy potenciálových rozdílů. Prvním z nich je *elektrochemický potenciál*, jehož hodnota je dána celkovým potenciálovým rozdílem mezi povrchem částice a objemem kapaliny. Je odpovědný za jevy spojené s vedením elektrického proudu a za membránové potenciály. Druhým potenciálem je **elektrokinetický potenciál (ζ potenciál, zeta potenciál)**, jímž se rozumí potenciálový rozdíl mezi objemem kapaliny a tenkou vrstvou protiiontů poutanou k povrchu částice, tedy na rozhraní mezi kompaktní a difúzní částí elektrické dvojvrstvy. [3]

2.2.6.2 Elektroforéza

Elektroforéza patří spolu s elektroosmózou mezi nejvýznamnější elektrokinetické jevy, které lze využít pro výpočet elektrokinetického potenciálu.

Elektroforéza je děj, při kterém dochází k pohybu částic disperzní fáze v důsledku působení elektrického pole. Elektroforetickou rychlost lze vypočítat podle vztahu odvozeném P. Debyem a E. Hücklem :

$$v = \frac{2D\zeta E}{3\eta L} \quad (13)$$

kde D.....dielektrická konstanta
E napětí vložené na kyvetu
 η viskozita disperzního prostředí
L délka kyvety

Je-li tedy známa elektrická pohyblivost koloidních částic, lze pomocí této rovnice zeta potenciál vypočítat.

Pro kulové částice o poloměru a pak lze pro hodnotu zeta potenciálu ζ odvodit rovnici

$$\zeta = \frac{\sigma}{D\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{\delta}\right)} \quad (14)$$

kde σ hustota náboje
 δ tloušťka difúzní části dvojvrstvy
 a poloměr kulové částice

Z rovnic (13) a (14) lze pro elektroforetický pohyb kulových částic odvodit vztah

$$v = \frac{2\sigma E}{3\eta L\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{\delta}\right)} \quad (15)$$

2.2.7 Povrchově aktivní látky (PAL)

Povrchově aktivní látky, jinak nazývané též detergenty, surfaktanty či tenzidy, tvoří širokou skupinu různých látek, jejichž společnou vlastností je schopnost snížit povrchovou energii na fázovém rozhraní vlivem jejich adsorpce v této části soustavy.

Povrchově aktivní látky lze rozdělit do několika skupin:

- 1) podle *chemické povahy* na anorganické, organické a organosilikátové
- 2) podle *elektrolytické disociace* na ionické a neionické
- 3) podle *povahy povrchově aktivního iontu* na anionické, kationické a amfionické

2.2.7.1 Organické povrchově aktivní látky

Nejširší využití má právě tato skupina povrchově aktivních látek. Jsou charakteristické tím, že jejich molekuly mají dvě části – jedna část molekuly má *lyofilní* a druhá část *lyofobní charakter*. Jelikož nejčastějším prostředím, ve kterém se tyto látky užívají, je voda (např. při praní a čištění), lze tyto dvě části označit jako *hydrofilní část* (polární funkční skupina, např. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) a *hydrofobní část* (uhlíkatý řetězec o vhodné délce).

Organické povrchově aktivní látky lze podle vztahu k elektrolytické disociaci rozdělit na neionické a ionické, přičemž se ionické tenzidy dále dělí na anionické, kationické a amfionické.

2.2.7.1.1 Anionické tenzidy

U tohoto typu tenzidů je nositelem povrchové aktivity anion. Jako protiionty vystupují nejčastěji sodné, draselné nebo amonné kationty. Mezi typické zástupce této skupiny patří běžná mýdla, dále se používají jako emulgátory, detergenty či smáčedla.

2.2.7.1.2 Kationické tenzidy

Vyznačují se silnou adsorpcí na záporně nabitě povrchy. Obsahují jednu či více funkčních skupin, které ve vodě tvoří organické kationty, jež jsou

nositeli povrchové aktivity. Součástí jejich molekul je atom či atomy dusíku, zejména ve formě primárních až sekundárních aminů. Kationické PAL jsou však poměrně drahé, proto se používají pro specifické účely, např. jako antistatické přípravky, aviváže, v kosmetice jako vlasové kondicionéry, desinfekční prostředky či jako inhibitory koroze.

2.2.7.1.3 Amfionické tenzidy

Obsahují jak bazickou, tak kyselou skupinu. O tom, zda budou molekuly těchto surfaktantů nositeli kladného či záporného náboje, pak rozhoduje pH roztoku. Typickými zástupci amfionických PAL jsou aminokyseliny nebo bílkoviny. Amfionické PAL našly uplatnění zejména v kosmetickém průmyslu – jsou součástí šamponů, tekutých mýdel a podobně. Jejich výrobní cena je však velmi vysoká.

2.2.7.1.4 Neionické tenzidy

Hydrofilní část těchto surfaktantů nedisociuje ionty, ale vytváří dipól, který pak orientuje molekuly rozpouštědla. Patří mezi ně zejména produkty ethylenoxidu či přírodní látky, např. sacharidy.

2.2.7.2 Stabilizující účinek povrchově aktivních látek

Povrchově aktivní látky našly uplatnění nejen jako smáčedla, ale také jako modifikátory při přípravě nanočástic kovů. Tyto látky mohou mít značný vliv na polydisperzitu systému či na hodnoty zeta potenciálu, stejně jako na velikost připravovaných částic.

Vliv povrchově aktivních molekul závisí nejen na jejich koncentraci, ale zejména na jejich povaze – tj. mají-li ionický či neionický charakter. [33]

Stabilizující účinek povrchově aktivních látek je charakterizován jejich schopností adsorbovat se na fázovém rozhraní, čímž zásadně ovlivní stabilitu koloidních soustav. Dochází k asociaci nepolárních skupin, přičemž stavba adsorpční vrstvy závisí především na typu PAL a na povaze fázového rozhraní, dále pak na obsazení povrchu a jsou-li do systému

přidány nějaké příměsi. Změna adsorpční vrstvy se pak projeví na jejich ochranných vlastnostech.

V důsledku *lyofilizace* (ve vodném prostředí tento děj nazýváme *hydrifilizace*) povrchu adsorpční vrstvy PAL dochází k vzájemnému přibližování částic a k vytvoření odpuzivých sil. Jedná-li se o ionické PAL, dochází zde k elektrostatickému odpuzování elektrických dvojvrstev, u neionických PAL nemá elektrostatické odpuzování téměř žádný vliv. Dojde-li k přiblížení částic na určitou vzdálenost, překryjí se adsorpční vrstvy a ke zvýšení koncentrace neionické PAL právě v této oblasti. Rozdíl koncentrací vyvolá osmotický tlak, čímž dojde k přítoku kapaliny z roztoku do oblasti překryvu adsorpčních vrstev. To vyvolá změnu entalpie či entropie v oblasti překryvu což vede k agregátní stálosti soustavy. [2]

2.2.8 Koloidní zlato a jeho účinky

První stopy použití zlata jako léku nás zavedou do Indie do roku 5 000 př.n.l, kdy některé z léků z bylin a koření, které se v té době používaly, obsahovaly zlato. Příprava takovýchto medikamentů však v té době trvala velmi dlouho a byla velice obtížná.

Zlato se začalo používat roku 1850, kdy byly v USA objeveny jeho pozitivní účinky při léčbě alkoholismu. O několik let později našlo uplatnění i při léčbě epilepsie, depresí, migrénách a dokonce i při impotenci.

Od roku 1927 se uplatňuje při léčbě neoperovatelných rakovinových nádorů. Bylo zjištěno, že koloidní zlato má výrazný vliv na redukci nádorových buněk, snížení bolesti a zlepšení chuti k jídlu a trávení. U 12 % z 50ti pacientů, bylo po podání zlata zaznamenáno úplné vyléčení, u 40% výrazné snížení bolestí a dokonce u 60 % redukce tumoru. [15]

S jeho využitím se lze setkat také ve stomatologii či při chirurgických zákrocích, kde se uplatňuje při spojování kostí. Současná medicína koloidní zlato využívá při léčbě celé řady onemocnění, jako je například revma, roztroušená skleróza, poruchy endokrinního systému nebo nervové poruchy.

2.2.9 Metody příprav koloidních disperzí

Koloidní disperze lze v podstatě připravit dvěma metodami – *kondenzačními* a *disperzními*. V obou případech musí být splněny dvě podmínky. První z nich je, že disperzní fáze musí být v disperzním prostředí nerozpustná (nebo jen nepatrně rozpustná). Druhou podmínkou je přítomnost látek schopných vznikající částice stabilizovat či zpomalovat jejich růst (platí pro kondenzační metody).

Základem disperzních metod je rozmělnění a následná dispergace makroskopických fází, zatímco u kondenzačních metod dochází ke vzniku molekulových agregátů koloidních rozměrů.

K nejčastěji připravovaným kovům koloidních rozměrů patří beze sporu stříbro a poslední dobou stále častěji diskutované zlato. Vzhledem k tomu, že zlato i stříbro patří do jedné skupiny a vyznačují se tedy celou řadou společných vlastností, lze pro přípravu obou kovů použít stejné metody.

2.2.9.1 Disperzní metody

Při dispergování dochází ke zvýšení stupně disperzity, což má za následek vznik disperzního systému o velkém specifickém mezifázovém povrchu. Z hlediska disperzity jsou disperzní metody v porovnání s kondenzačními méně účinné.

Disperzní systémy se připravují rozmělněním hrubých částic (např. za použití ultrazvuku), jejichž rozpadem vznikají částice, které účinkem stabilizátoru v disperzním prostředí vytvoří stabilní koloidní soustavu. Kromě užití ultrazvuku lze k disperzním metodám přiřadit i přípravu solů elektrickým rozprašováním kovových elektrod ponořených do disperzního prostředí.

Mezi disperzní metody příprav koloidních soustav patří i *laserová ablace*, kdy dochází k ozáření kovové fólie laserovým paprskem. Vlastnosti vznikajících nanočástic kovů závisí zejména na hodnotě použité vlnové délky, intenzitě laseru, ploše působícího paprsku a v neposlední řadě rovněž na počtu laserových pulzů na materiál.

Touto metodou byly připraveny nanočástice zlata o velikosti 20 nm. Zlatá deska, umístěná ve vodě, byla nejprve ozářena laserovým paprskem o vlnové délce 1064 nm. Takto připravené nanočástice byly smíchány s vodným roztokem SDS a opět ozářeny laserem, tentokrát o vlnové délce 532 nm. Uvedené experimenty prokázaly, že vhodnou volbou intenzity laserového paprsku a koncentrace SDS lze získat nanočástice velmi malých rozměrů. [29]

2.2.9.2 Kondenzační metody

Kondenzační metody jsou založeny na redukci příslušné soli vhodným redukčním činidlem. Nejčastější je použití borohydrátu sodného, formaldehydu, hydrazinu, citronanu sodného či v neposlední řadě lze redukce dosáhnout účinkem redukcujících cukrů. Redukci lze ale provést také účinkem UV záření, γ -záření či ultrazvukem.

Tollensovou reakcí (redukci stříbrného komplexu redukcujícím cukrem – např. Glukosou , lze získat tři formy stříbra, lišící se velikostí částic. Od nejmenších nanočástic o velikostech kolem 40 nm, přes koloidní stříbro o velikostech částic kolem 900 nm až po makroskopické stříbro vyloučené na sklíčku ve formě zrcátka. Velikost vznikajících nanočástic byla ovlivněna změnou koncentrací reagujících roztoků – koncentrace amoniaku a hydroxidu sodného. [25]

Dalším příkladem redukční metody přípravy nanočástic stříbra je redukce dusičnanu stříbrného netoxickým a biologicky rozložitelným citosanem cestou tepelného zpracování, kdy se reakční směs nechá po dobu dvanácti hodin reagovat při teplotě 95°C. Takto připravené nanočástice se vyznačují vysokou bakteriální aktivitou a zcela jistě brzy naleznou uplatnění v biolékařských procesech. [31]

Koloidní částice lze rovněž připravit účinkem γ -záření. Například redukcí dusičnanu stříbrného účinkem γ -záření za použití chitosanu jako stabilizátoru lze připravit kulovité nanočástice o rozměrech od 7 do 30 nm, přičemž průměr velikosti částic roste v závislosti na dávce γ -záření

a počáteční koncentraci soli. Takto připravené nanočástice jsou stabilní více než tři měsíce a vykazují značnou antimikrobiální aktivitu. [30]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

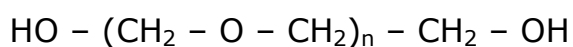
3.1 Použité chemikálie

Při provádění experimentů při přípravě vodných disperzí nanočástic zlata byly použity tyto chemikálie: trihydrát kyseliny tetrachlorozlatité (Sigma-Aldrich), hydroxid sodný p.a. (Lach-Ner), D(+) - maltosa monohdrát (Sigma-Aldrich), kyselina polyakrylová (PAA, Sigma-Aldrich), dodecylsulfát sodný (SDS, Sigma - Aldrich), oxyethylenátacylsorbitanu (Tween 80, Sigma-Aldrich), Triton X-100 (Sigma-Aldrich), polyvinylpyrrolidon (PVP 10, Sigma-Aldrich), polyethylenglykol 10 000 (PEG 10 000, Fluka Chemica). Všechny použité chemikálie byly o čistotě p.a., takže je nebylo třeba dále upravovat či přečišťovat.

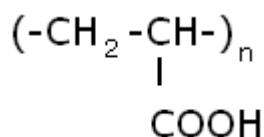
3.1.1 Vzorce použitých tenzidů

makromolekulární látky

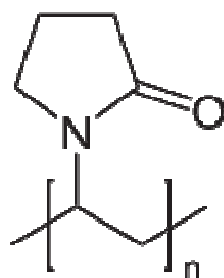
polyethylenglykol (PEG)



polyakrylová kyselina (PAA)



polyvinylpyrrolidon (PVP)



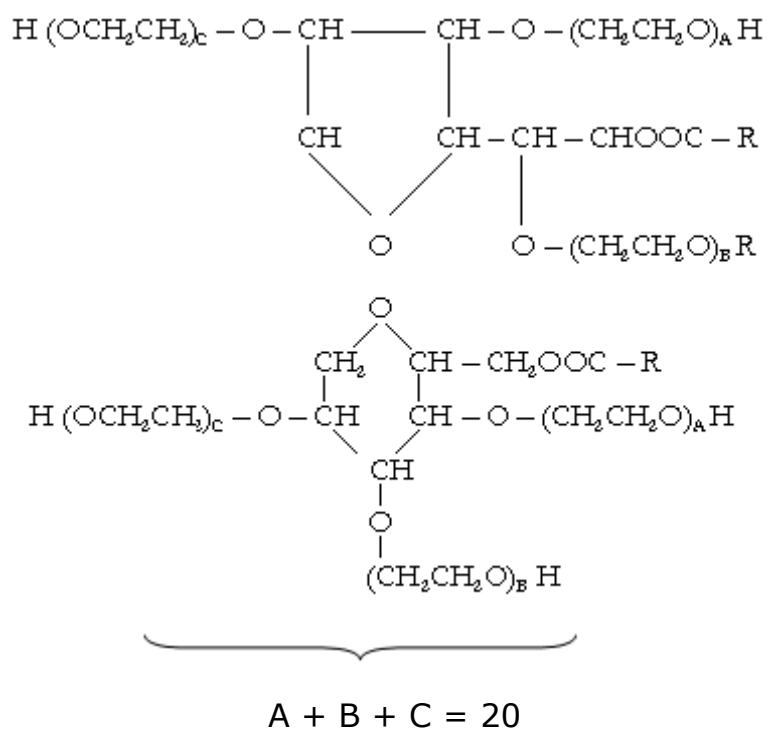
anionický tenzid

dodecylsulfát sodný (SDS)

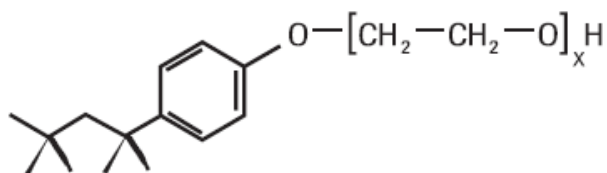


neionický tenzid

oxyethylenát acylsorbitanu (Tween 80)



Triton X - 100



3.2 Použité přístroje a zařízení

Velikost částic (distribuce velikosti částic) byla měřena na přístroji *Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA)*, pracujícím na principu dynamického rozptylu světla (DLS). Hodnota zeta potenciálu byla měřena na přístroji *Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK)*. UV/VIS absorpční spektra nanočástic zlata byla měřena na spektrofotometru *Helios a (Thermo Unicam)*. Elektronmikroskopické snímky byly pořízeny na transmisním elektronovém mikroskopu Jeol JEM 2010 při urychlovacím napětí 160 kV. Vzorky připravených disperzí nanočástic stříbra pro elektronovou mikroskopii byly nanášeny přímo na nosné sítě s uhlíkovou vrstvou, kde se nechaly po nakápnutí zaschnout při laboratorní teplotě. Pro míchání roztoků byla použita elektromagnetická míchačka, pro dávkování reakčních složek byly použity automatické pipety.

3.3 Příprava nanočástic zlata

Nanočástice zlata byly připravovány redukcí roztoku tetrachlorozlatité kyseliny maltosou. Optimální pH reakce bylo udržováno v rozmezí 11,8 – 11,9.

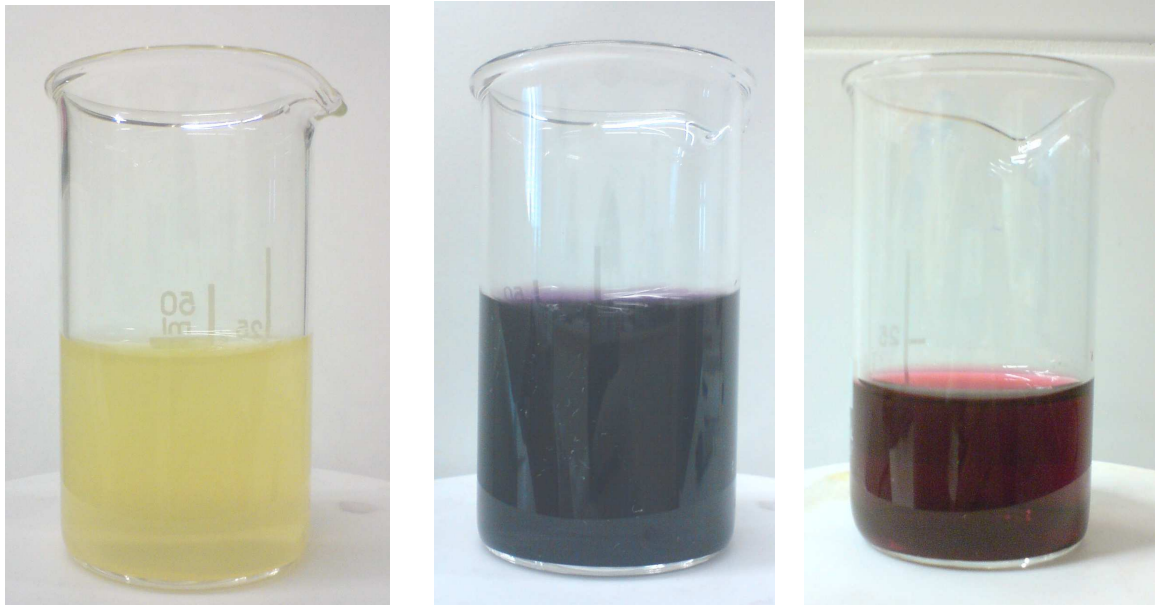
Do 100 ml kádinky bylo napipetováno 5 ml roztoku chloridu zlatitého o koncentraci $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l a přidáno 10,8 ml destilované vody, 4,2 ml hydroxidu sodného o koncentraci 0,048 mol/l. Za stálého míchání se prudce vliilo 5 ml roztoku maltosy o koncentraci $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Nanočástice zlata vznikající v přítomnosti použitých modifikátorů byly připravovány stejným způsobem, přičemž se jen po přidavku vody do roztoku chloridu zlatitého přidalo dané množství tenzidu či polymerní látky (0,5 – 5 ml PAA o koncentraci $4 \cdot 10^{-7}$ mol/l; 0,01 – 1% PEG; 0,01 – 1% PVP; 0,1 – 5 ml SDS o koncentraci 0,05 mol/l; 0,1 – 7 ml Tween 80 o koncentraci 0,025 mol/l; 0,1 – 5 ml Triton X-100 o koncentraci 0,025 mol/l. Poté bylo přidáno 4,2 – 5,1 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 0,048 mol/l (přídavek byl upravován tak, aby se pH pohybovalo v rozmezí 11,8 – 11,9). Nakonec byl přidán roztok redukční látky jako v případě, kdy v systému nebyl použit žádný modifikátor. Výsledný objem reakčního systému byl 25 ml.

3.4 Výsledky

3.4.1 Příprava nanočástic zlata bez přítomnosti modifikátorů

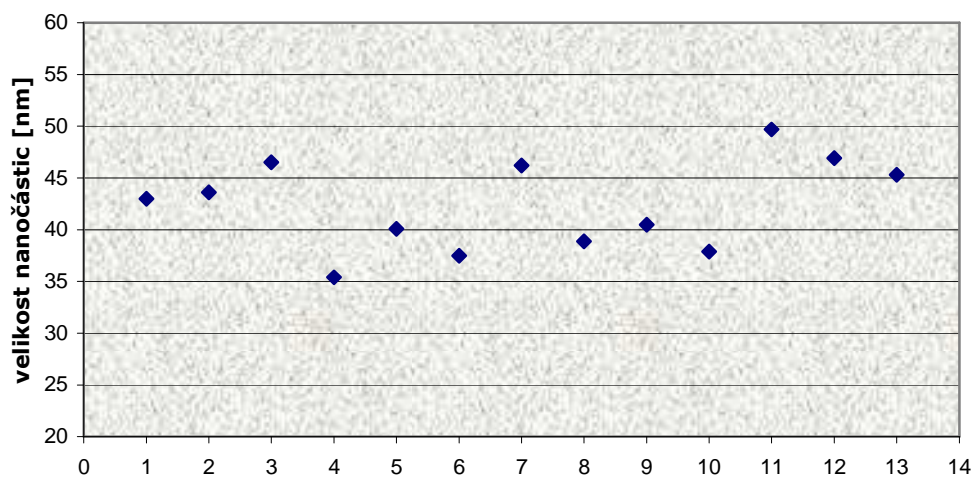
Výchozí roztok zlata je jasně žlutě zbarvený. Po přidavku hydroxidu sodného toto zbarvení vymizí - vzniká čirý roztok. Přibližně po půl minutě od přidání maltosy roztok zfialoví a do 15ti minut se toto zbarvení postupně přemění na rubínovou barvu (typickou pro nanočástice zlata). (**Obr. 9**) Při opakování pokusu se může toto rubínové zbarvení měnit od světlé přes tmavě rubínovou až někdy po fialovou barvu roztoku – nicméně do druhého dne získají všechny tyto roztoky s nanočásticemi zlata rubínové zbarvení. Takto připravené nanočástice dosahují velikosti od 37 do 50 nm; rozptyl velikosti nanočástic zlata při opakování základního pokusu je zaznamenán v **Tabulce 3** a ilustruje ho **Obr. 10**. Průměrná velikost nanočástic zlata v disperzi spočtená z provedeného počtu pokusů pak vychází 42,4 nm s odchylkou 4,4 nm. **Obr. 11** zobrazuje nanočástice zlata získané elektronovým mikroskopem.



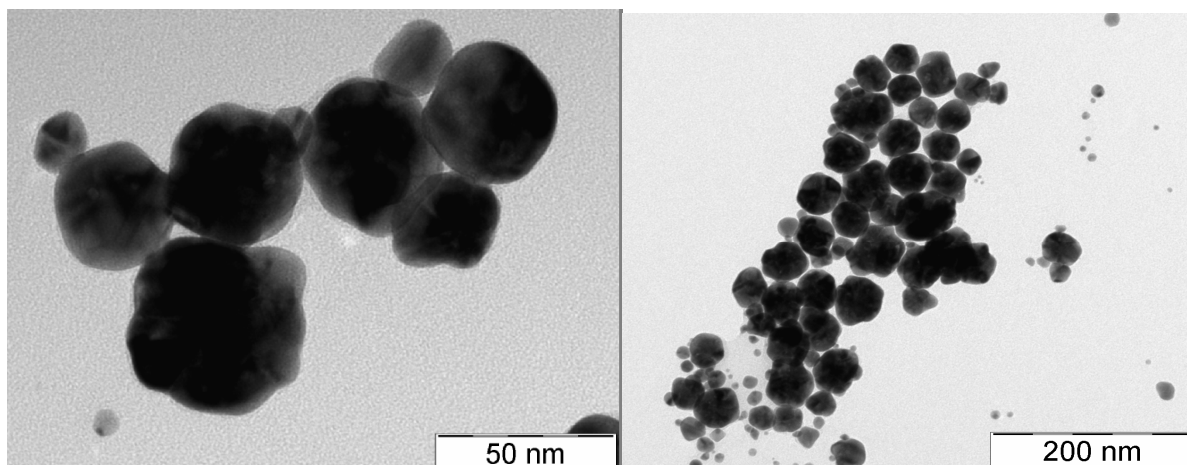
Obr. 9 : Změna zabarvení roztoku při přípravě nanočástic zlata: A) základní roztok tetrachlorozlatité kyseliny B) zabarvení systému po přidání maltosy C) konečné zabarvení

Tabulka 3: Velikost nanočástice zlata připravených redukcí roztoku tetrachlorozlatité kyseliny maltosou při opakovaném měření.

Číslo měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Velikost částic [nm]	43,0	43,6	46,5	35,4	40,1	37,5	46,2	38,9	40,5	37,9	49,7	46,9	45,3



Obr. 10: Hodnoty velikosti nanočástic získaných při opakovaném měření



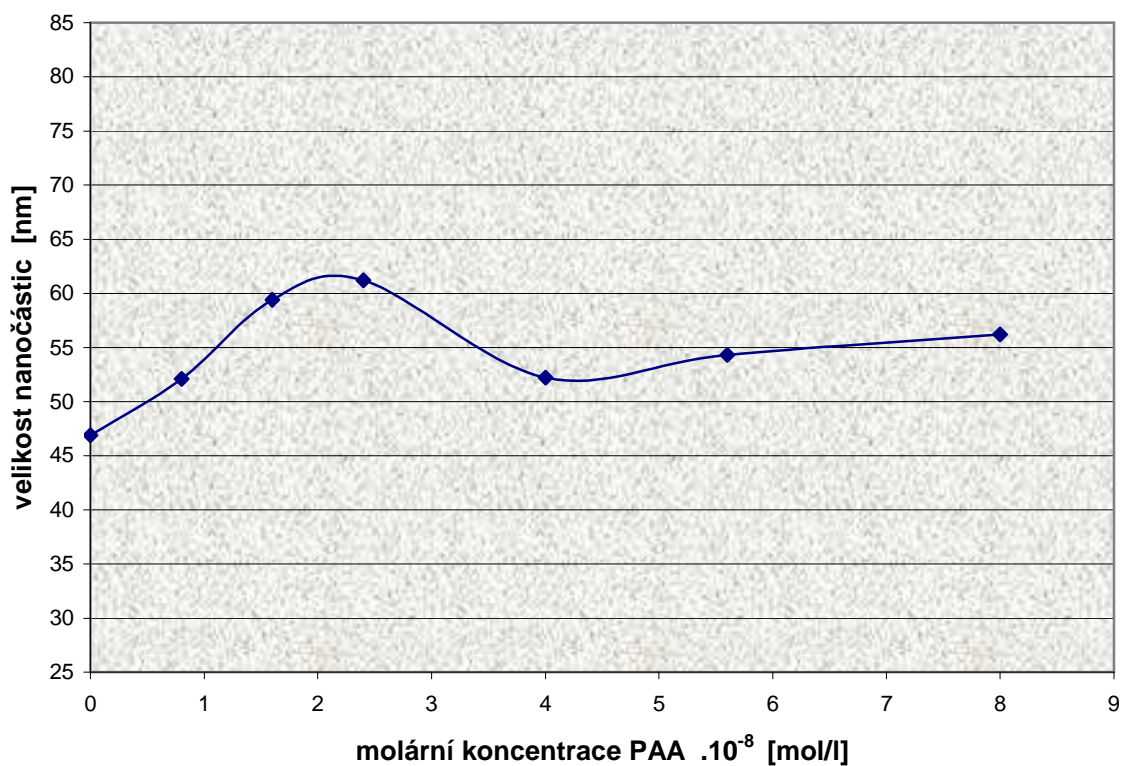
Obr. 11: Elektronmikroskopické snímky nanočástic zlata připravených bez použití modifikátorů

3.4.2 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti polyakrylové kyseliny (PAA)

Provedené experimenty ukázaly, že velikost nanočástic zlata na přítomnosti polyakrylové kyseliny závisí jen nepatrně (Toto je pozorovatelné i z měření UV/VIS absorpčních spekter (**Obr.14**), kdy se absorpční křivky disperzí pro jednotlivé koncentrace PAA příliš nemění. Při přidavku nižších koncentrací PAA velikost nanočástic zlata roste, při přidavku PAA o koncentraci $4,0 \cdot 10^{-8}$ mol/l však opět klesá a zůstává přibližně stejná jako velikost nanočástic připravených bez použití modifikátoru (**Obr 12**). Zabarvení roztoků při zvyšování koncentrace PAA se mění rovněž jen do koncentrace $2,4 \cdot 10^{-8}$ mol/l, pak vzniká opět světlejší zabarvení (**Obr.13**). Rovněž polydisperzita na zvyšujícím se přidavku PAA závisí jen nepatrně – byl pozorován jen nepatrný nárůst, přičemž její hodnota je srovnatelná s hodnotou u systému bez PAA. Závislost zeta potenciálu na přidavku PAA nebyla pozorována – jeho hodnoty se nepravidelně měnily pouze v důsledku experimentální chyby, průměrná hodnota činila 36,5 mV s odchylkou 2,2 mV. Závislost velikosti nanočástic zlata, připravovaných v přítomnosti PAA, stejně jako zeta potenciálu a polydisperzity, ilustruje **Tabulka 4**. **Obr. 15** zobrazuje fotografie nanočástic zlata získaných elektronovým mikroskopem.

Tabulka 4: Velikost nanočástic zlata, zeta potenciálu a polydisperzity na zvyšující se koncentraci PAA

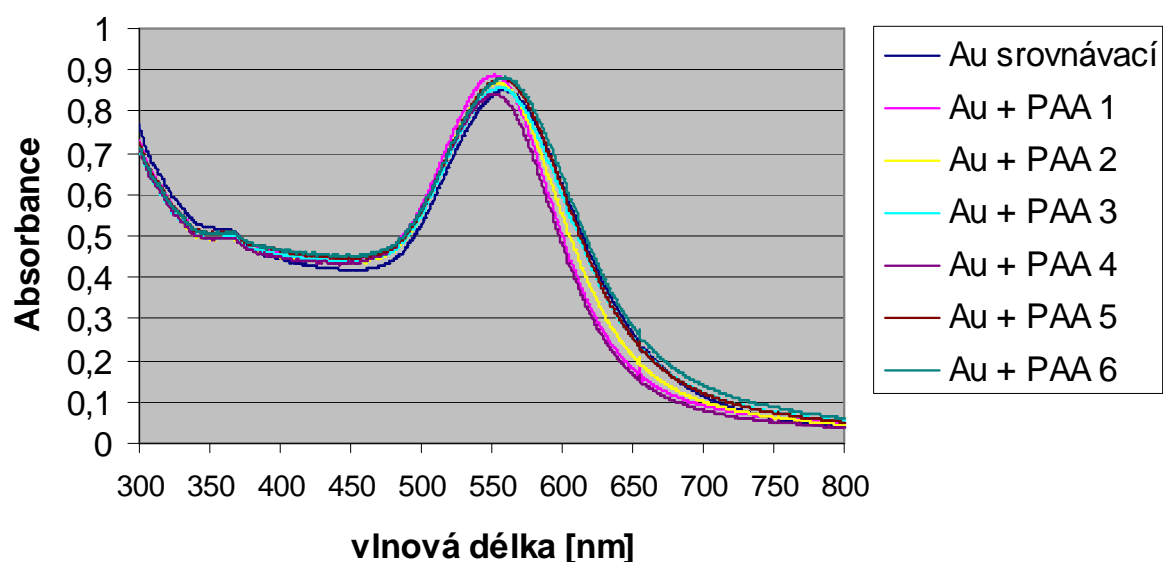
c (PAA) [mol/l]	velikost nanočástic [nm]	zeta potenciál [mV]	polydisperzita
-	46,9	- 34,3	0,094
$0,8 \cdot 10^{-8}$	52,1	- 38,0	0,095
$1,6 \cdot 10^{-8}$	59,4	- 33,8	0,109
$2,4 \cdot 10^{-8}$	61,2	- 38,5	0,118
$4,0 \cdot 10^{-8}$	52,2	- 34,4	0,120
$5,6 \cdot 10^{-8}$	54,3	- 37,9	0,121
$8,0 \cdot 10^{-8}$	56,2	- 38,6	0,086



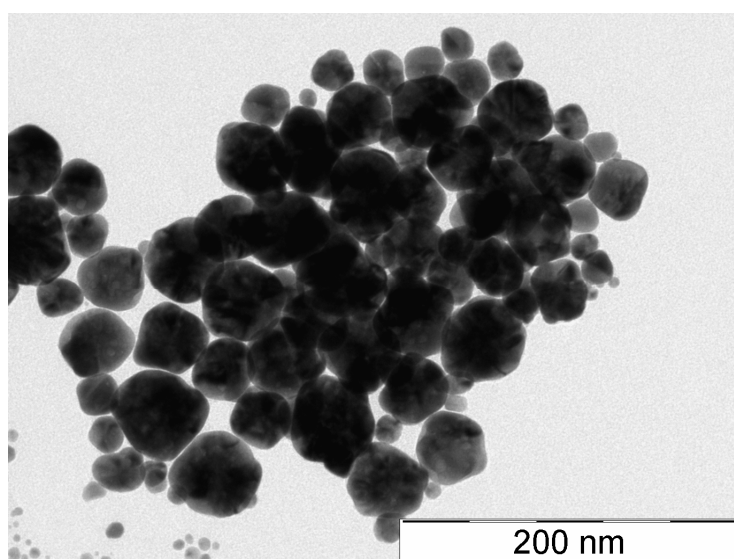
Obr. 12: Závislost velikosti nanočástic zlata na zvyšující se koncentraci PAA



Obr. 13: Zabarvení roztoků nanočástic zlata připravených s rostoucí koncentrací PAA (koncentrace PAA roste zleva doprava)



Obr. 14: UV/VIS absorpční spektra nanočástic zlata připravených v přítomnosti PAA



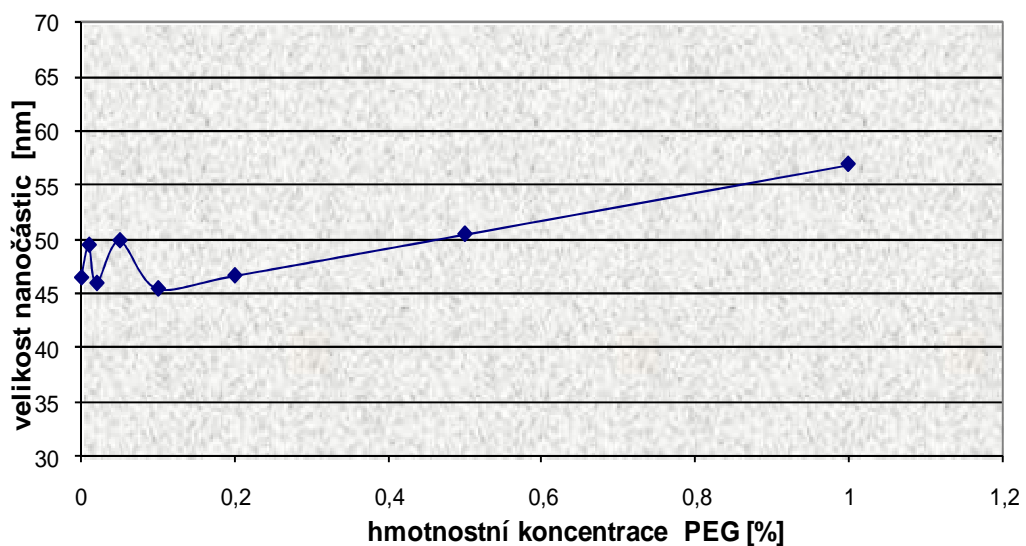
Obr. 15: Elektronmikroskopické snímky nanočástic zlata připravených v přítomnosti PAA o koncentraci $0,8 \cdot 10^{-8}$ mol/l

3.4.3 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti polyethylenglykolu (PEG 10 000)

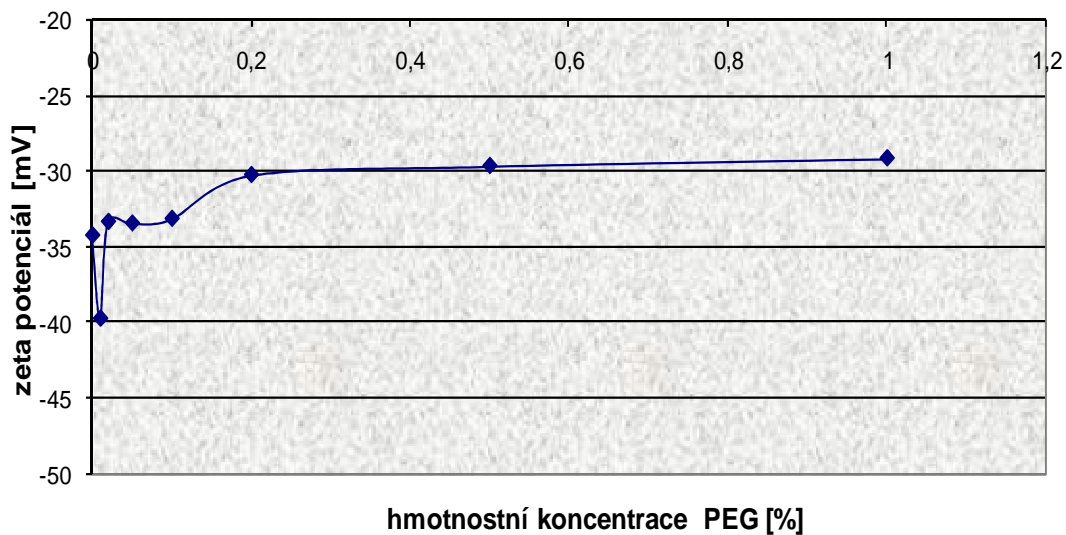
Závislosti velikosti nanočástic zlata a hodnot polydisperzity a zeta potenciálu na přidavku PEG demonstruje **Tabulka 5**. Z provedených pokusů vyplývá, že velikost nanočástic zlata se při menších množstvích PEG mnoho neovlivní (**Obr. 16**), což je patrné i ze zabarvení jednotlivých roztoků (**Obr. 18**). Nárůst jejich velikosti nastává až při vyšší koncentraci PEG – 0,5% a 1 %. Závislost na zvyšující se koncentraci PEG je však pozorována na hodnotách zeta potenciálu (**Obr. 17**), kdy jeho hodnota nejprve kolísá kolem přibližně stejné hodnoty, ale po přidavku PEG o koncentracích od 0,05 % klesá. Polydisperzita byla nejvyšší u systému obsahující PEG o hmotnostní koncentraci 0,01 %, kdy její hodnota vzrostla mírně nad hodnotu polydisperzity v systému bez přidavku polymerní látky. Nadále pak její hodnota nepatrně klesala, větší skok byl pozorován u hmotnostní koncentrace PEG 0,1 %, kdy klesla na polovinu a kolísala pak přibližně kolem stejných hodnot. Z UV/VIS absorpčních spekter je patrné, že po přidavku malých koncentrací PEG dochází nejprve k poklesu absorbance a mírnému posunu k vyšším vlnovým délkám (**Obr. 19**), přičemž při přidavku PEG o hmotnostní koncentraci 0,05 % a výše absorbance opět prudce vzroste. TEM snímky takto připravených nanočástic zobrazuje **Obr. 20**.

Tabulka 5: Závislost velikosti nanočástic zlata, zeta potenciálu a polydisperzity na zvyšující se koncentraci PEG

w (PEG)	velikost nanočástic [nm]	zeta potenciál [mV]	polydisperzita
-	46,5	- 34,3	0,097
0,01 %	49,5	- 39,8	0,118
0,02 %	46,0	- 33,4	0,096
0,05 %	49,9	- 33,5	0,099
0,1 %	45,5	- 33,2	0,045
0,2 %	46,7	- 30,3	0,051
0,5 %	50,5	- 29,7	0,044
1 %	56,9	- 29,2	0,065



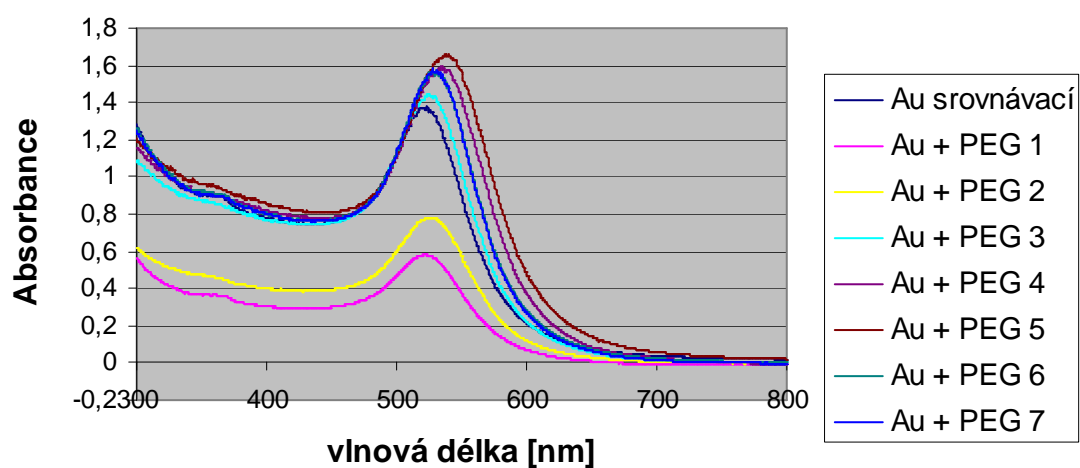
Obr. 16: Závislost velikosti nanočástic zlata na zvyšující se koncentraci PEG



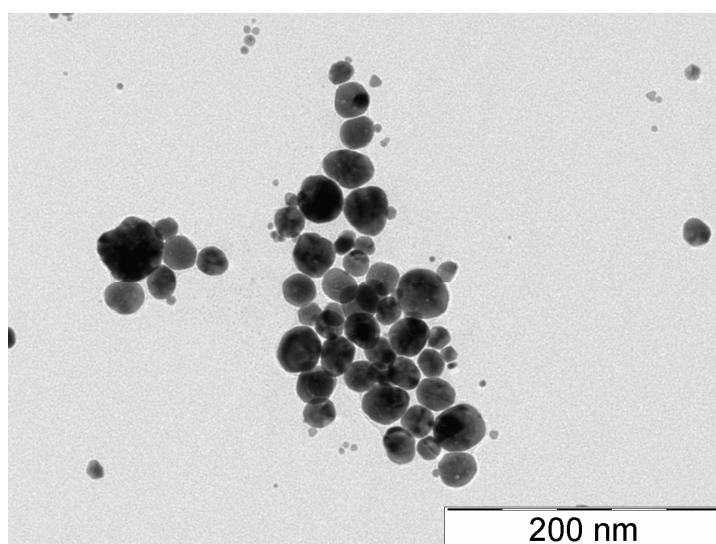
Obr. 17: Závislost zeta potenciálu na zvyšující se koncentraci PEG



Obr. 18: Zabarvení roztoků nanočástic zlata připravených s rostoucí koncentrací PEG (koncentrace PEG roste zleva doprava)



Obr. 19: UV/VIS absorpční spektra nanočástic zlata připravených v přítomnosti PEG



Obr. 20: Elektronmikroskopické snímky nanočástic zlata připravených v přítomnosti PEG o koncentraci 0,1 %

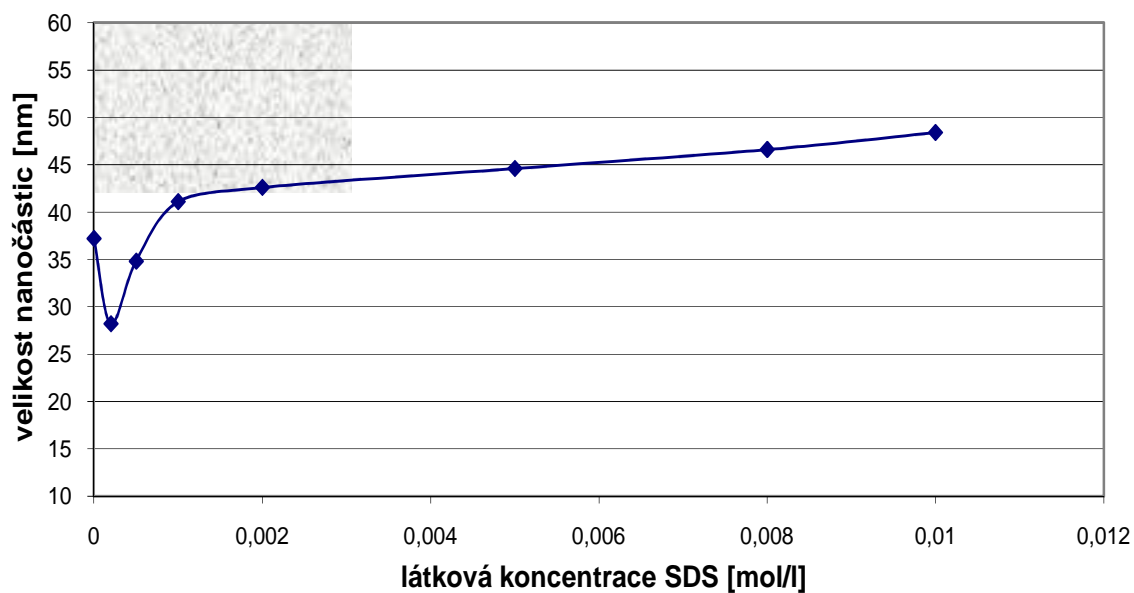
3.4.4 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP)

3.4.5 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti dodecylsulfátu sodného (SDS)

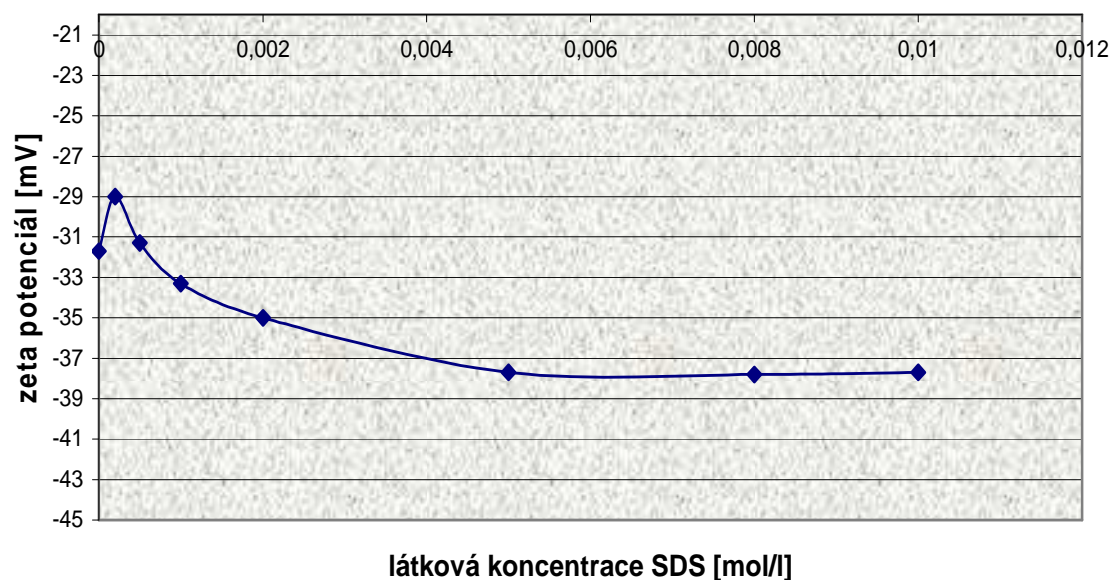
Provedené experimenty ukázaly, že přidavek dodecylsulfátu sodného velikost vznikajících nanočástic zlata významně neovlivní (**Tabulka 7**). Po přidavku SDS o nejnižší koncentraci velikost vznikajících nanočástic nejprve klesne, poté však nepatrně vzrůstá (**Obr. 26, 30**). U zeta potenciálu byla pozorována přibližně stejná závislost, kdy jeho hodnota nejprve klesla a poté narůstala až do přidavku SDS o koncentraci 0,005 mol/l, kdy se již po dalších přidavcích SDS jeho hodnota neměnila a kolísala kolem stejné hodnoty (**Obr.27**). U hodnot polydisperzity žádná lineární závislost na přidavku SDS pozorována nebyla, v systému s SDS o koncentraci 0,0002 mol/l byla její hodnota nejnižší – klesla téměř na polovinu než v systému bez přítomnosti modifikátoru, načež po dalším přidavku SDS vzrostla a nadále její hodnoty kolísaly. Žádná výraznější změna nebyla pozorována ani na absorpčních křivkách (**Obr. 29**). Barevné změny systémů s rostoucí koncentrací SDS znázorňuje **Obr. 28**.

Tabulka 7: Závislost velikosti nanočástic zlata, zeta potenciálu a polydisperzity na zvyšující se koncentraci SDS

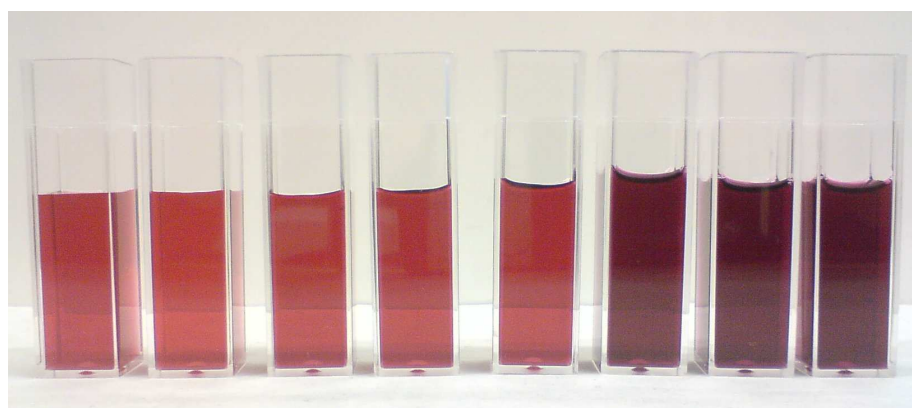
c (SDS) [mol/l]	velikost nanočástic [nm]	zeta potenciál [mV]	polydisperzita
-	37,2	- 31,7	0,099
0,0002	28,2	- 29,0	0,047
0,0005	34,8	- 31,3	0,082
0,001	41,1	- 33,3	0,118
0,002	42,6	- 35,0	0,137
0,005	44,6	- 37,7	0,115
0,008	46,6	- 37,8	0,118
0,01	48,4	- 37,7	0,130



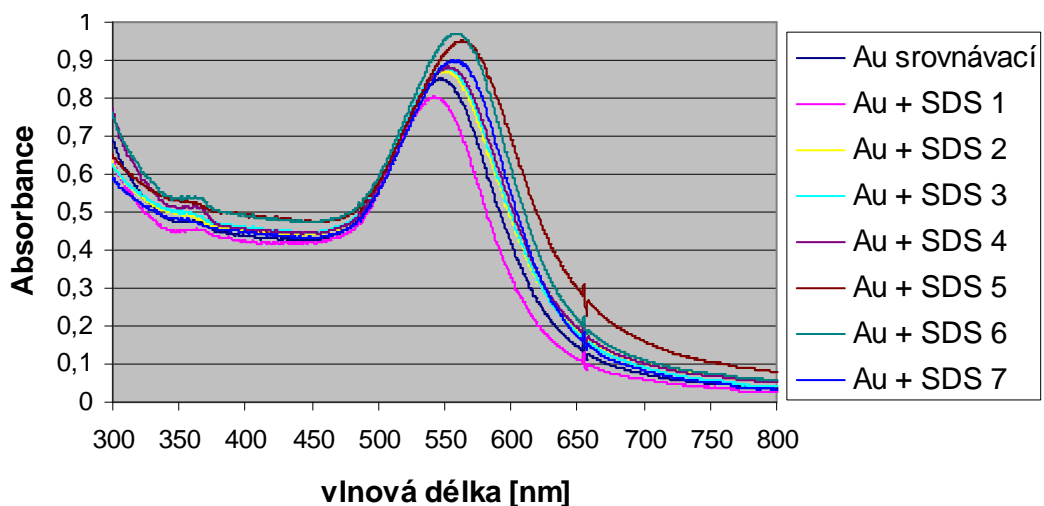
Obr. 26: Závislost velikosti nanočástic zlata na zvyšující se koncentraci SDS



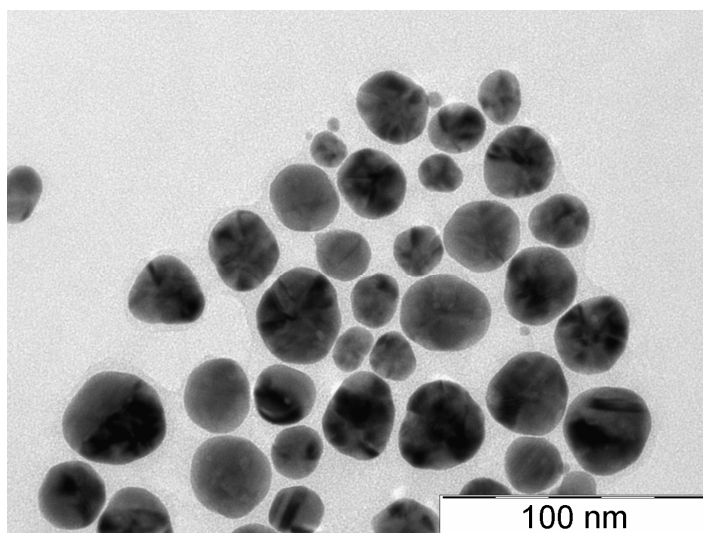
Obr. 27: Závislost zeta potenciálu na zvyšující se koncentraci SDS



Obr. 28: Zabarvení roztoků nanočástic zlata připravených s rostoucí koncentrací SDS (koncentrace PVP roste zleva doprava)



Obr. 29: UV/VIS absorpční spektra nanočástic zlata připravených v přítomnosti SDS



Obr. 30: Elektronmikroskopické snímky nanočástic zlata připravených v přítomnosti SDS o koncentraci 0,002 mol/l

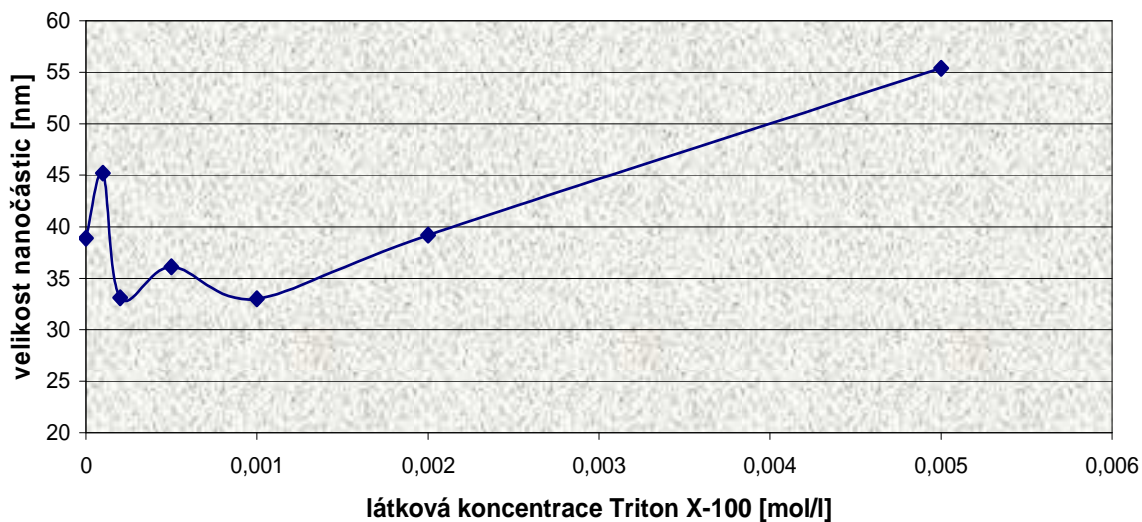
3.4.6 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti oxyethylenátu acylsorbitanu (Tween 80)

3.4.7 Příprava nanočástic zlata v přítomnosti Triton X-100

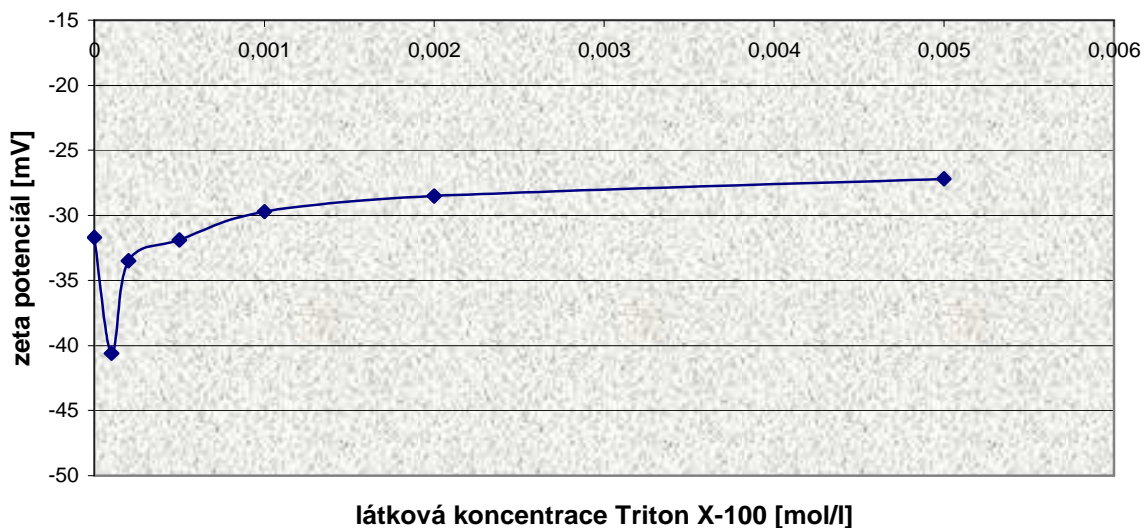
Z provedených pokusů je patrné, že na velikost nanočástic zlata měl nejvyšší vliv přídavek Triton X-100 o koncentraci 0,0001 mol/l, kdy se velikost nanočástic zvýšila. Při dalším přidavku však došlo k poklesu velikosti částic, přičemž se při dalším zvyšování koncentrace Tritonu X-100 velikosti nanočástic zlata pohybovaly kolem stejných hodnot. Změna nastala až při přidavku surfaktantu o nejvyšší koncentraci 0,005 mol/l, kdy velikost vznikajících nanočástic opět vzrostla (**Obr. 37**). Hodnota zeta potenciálu po prvním přidavku modifikátoru vzrostla, ale při dalším zvyšování koncentrace její hodnota pozvolna klesala (**Obr. 38**). Hodnota polydisperzity byla nejvyšší u přidavku Tritonu X-100 o koncentraci 0,0002 mol/l, poté její hodnota klesla a při dalších přidavcích opět narůstala (**Obr. 39**). Zabarvení roztoku se rovněž s rostoucí koncentrací modifikátoru měnilo (**Obr. 40**), což je pozorovatelné i z UV/VIS absorpčních spekter (**Obr.41**), kdy docházelo k malému posunu vlnových délek, ale zejména ke značnému poklesu hodnot absorbance.

Tabulka 9: Závislost velikosti nanočástic zlata, zeta potenciálu a polydisperzity na zvyšující se koncentraci Triton X-100

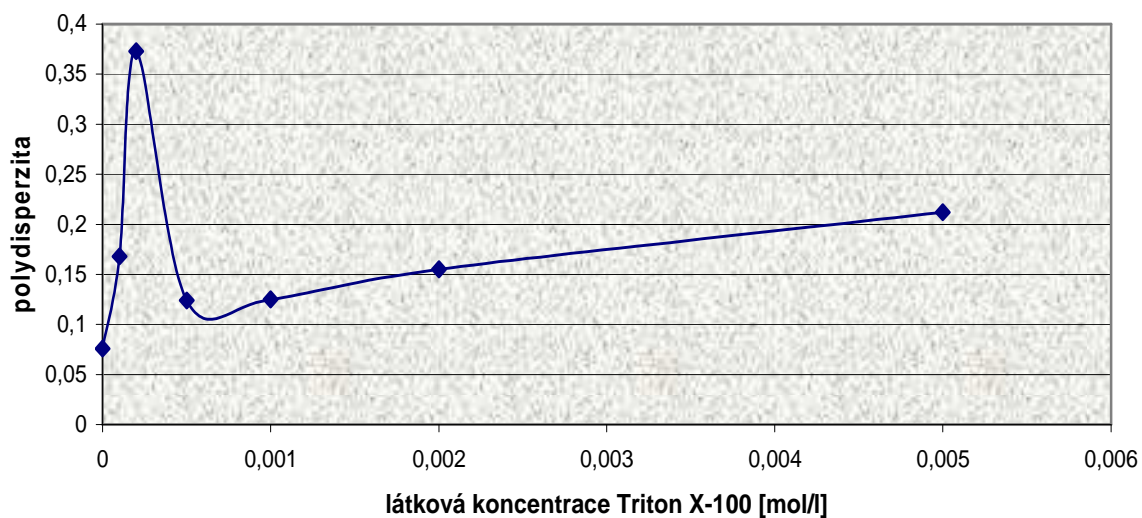
c (Triton X-100) [mol/l]	velikost nanočástic [nm]	zeta potenciál [mV]	polydisperzita
-	38,9	- 31,7	0,076
0,0001	45,2	- 40,6	0,168
0,0002	33,1	- 33,5	0,373
0,0005	36,1	- 31,9	0,124
0,001	33,0	- 29,7	0,125
0,002	39,2	- 28,5	0,155
0,005	55,4	- 27,2	0,212



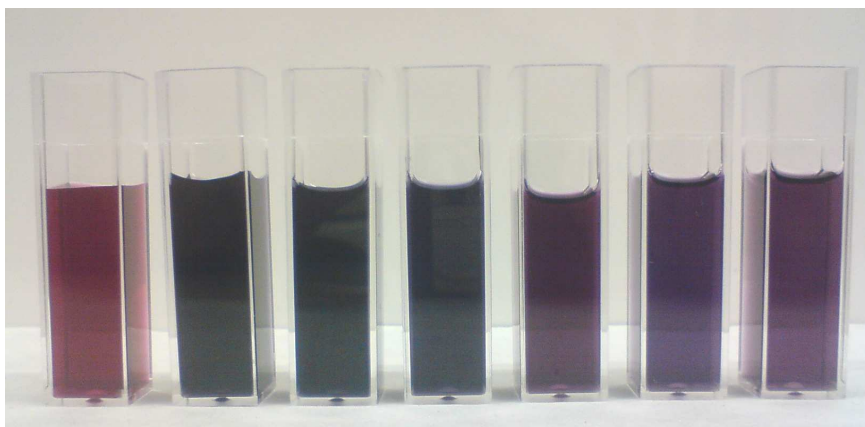
Obr. 37: Závislost velikosti nanočástic zlata na zvyšující se koncentraci Triton X-100



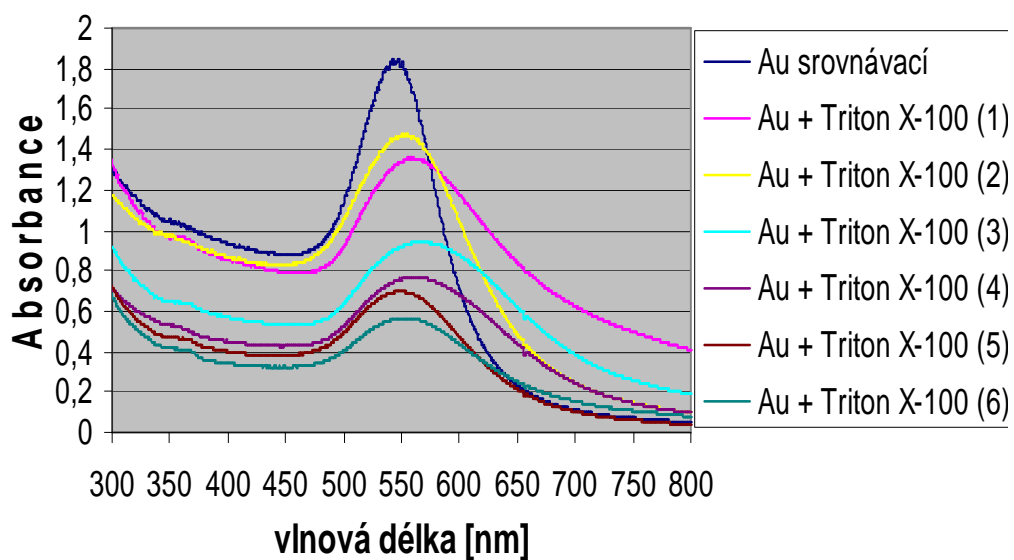
Obr. 38: Závislost zeta potenciálu na zvyšující se koncentraci Triton X-100



Obr.39: Závislost polydispersity na zvyšující se koncentraci Triton X-100



Obr. 40: Zabarvení roztoků nanočástic zlata připravených s rostoucí koncentrací Triton X-100 (koncentrace Triton X-100 roste zleva doprava)



Obr. 41: UV/VIS absorpční spektra nanočástic zlata připravených v přítomnosti Triton X-100

3.5 Diskuze

Provedené experimenty ukazují, že nanočástice zlata připravené ve vodném prostředí redukcí chloridu zlatitého maltózou mají průměrnou velikost 42 nm a jsou poměrně polydisperzní, jak ukazují elektronmikroskopické snímky. Za přítomnosti použitých polymerů a surfaktantů lze v některých případech ovlivnit jak výslednou velikost připravených nanočástic, tak i jejich polydisperzitu.

Ze skupiny polymerních látek byly použity následující polymery: polyethylenglykol o průměrné relativní molekulové hmotnosti 10000 (PEG), polyvinylpyrrolidon o průměrné relativní molekulové hmotnosti 10000 (PVP) a polyakrylová kyselina o průměrné relativní molekulové hmotnosti 100.000 (PAA). Z těchto polymerů překvapivě nejmenší vliv na velikost připravených částic měla PAA, s jejíž přítomností bylo možné ovlivnit velikost připravených nanočástic zlata jen nepatrně, oproti nemodifikovanému systému částice rostou asi jen o 10 nm. U nanočástic stříbra byl pozorován výrazně větší vliv PAA na jejich velikost, zde rostla velikost z původních cca 25 nm (nemodifikovaný systém) až na cca 75 nm (systém s nejvyšší koncentrací PAA). [34] Tento zásadní rozdíl bude spočívat s největší pravděpodobností v rozdílné struktuře komplexního iontu obsahujícího redukováný kov. V případě stříbra se jednalo o diamminstříbrný komplexní kationt, kdežto v případě zlata se jedná o tetrachlorozlatitý komplexní aniont. Rozdíl v náboji komplexních iontů je pravděpodobnou příčinou i rozdílnosti funkce PAA v obou systémech. Zatímco v případě stříbra vzájemná interakce mezi komplexním kationtem a aniontem PAA vede ke zrychlenému růstu primárně vzniklých zárodků částic Ag, u nanočástic zlata se obě částice odpuzují a tak rychlost růstu již vzniklých zárodků není pozitivně ovlivněna. V reakčním systému, kde byl jako modifikátor použit polymer PEG lze pozorovat prakticky identické výsledky jako v případě modifikátoru PAA, lze tedy konstatovat, že polymery obsahující kyslíkový heteroatom výrazně neovlivňují tvorbu nanočástic zlata při redukcí slabým redukčním činidlem.

Pokud byl jako polymerní modifikátor použit polymer PVP, je situace naprosto odlišná. Tento polymer s dusíkovým heteroatomem zásadně ovlivňuje růst nanočástic Au, s jeho rostoucí koncentrací v systému se nanočástice prudce zmenšují. Důvodem pro toto chování je velmi pravděpodobně silná adsorpce tohoto polymeru na zárodek částice Au a ten je tak blokován proti jeho rychlému růstu – paralelně tak mohou v systému vznikat další rostoucí zárodky, což nakonec vede k velkému počtu malých částic v systému po proběhlé redukci. Tuto hypotézu podporuje i skutečnost, že dochází k poklesu zeta potenciálu připravených částic – povrch je blokován polymerem, jehož molekula není elektricky nabitá.

V případě tenzidů jako modifikátorů redukce zlatité soli maltózou se nepodařilo realizovat experiment se surfaktantem, který obsahuje ve své molekule dusíkový heteroatom – kationický tenzid cetylpyridinium bromid vytvářel se zlatitou solí sraženinu, která se dále neredukovala. Z anionických tenzidů byl v této práci použit typický představitel této skupiny – dodecylsulfát sodný (SDS). Jeho vliv na celý reakční systém byl obdobný jako v případě PAA, což pravděpodobně souvisí s tím, že tento tenzid je v roztoku přítomen jako anion, podobně jako polyakrylová kyselina.

Neionické tenzidy jako modifikátory byly použity dva – Triton X-100 a Tween 80. První tenzid opět nijakým zásadním způsobem neovlivnil celý děj a vznikající nanočástice zlata s přítomností tohoto tenzidu jen mírně narůstaly ve svých rozměrech, obdobně jako u SDS či PAA. Ovšem neionický tenzid Tween 80 opět zásadně ovlivnil celou reakci – s jeho přítomností klesala velikost připravených nanočástic zlata stejně markantně jako v případě polymeru PVP. I zde pravděpodobně hraje zásadní roli tvorba pevné adsorpční vrstvy na povrchu rostoucího zárodku, což podporuje i významný pokles zeta potenciálu připravených nanočástic Au s rostoucí koncentrací Tweenu. To, že se stejně nezachoval tenzid Triton X-100 může souviset s tím, že tento tenzid má ve své molekule

stericky objemnou benzylovou skupinu, která omezuje tvorbu kompaktní adsorpční vrstvy na povrchu rostoucího zárodku nanočástice zlata.

Provedené experimenty tak ukazují, že zásadní vliv na tvorbu nanočástic zlata mají takové molekuly, které jsou schopny vytvářet na rostoucím zárodku částice Au kompaktní adsorpční vrstvu, která následně zpomaluje její růst.

4. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo provést základní experimentální zmapování vlivu typově různých polymerních látek a surfaktantů na částicové charakteristiky nanočástic zlata připravených ve vodné disperzi redukcí jeho soli (chloridu zlatitého) slabým redukčním činidlem (maltóza) v alkalickém prostředí. Ze získaných výsledků experimentů provedených v této práci lze vyvodit několik zajímavých závěrů o vlivu použitých polymerních látek a surfaktantů na připravené nanočástice zlata. Polymery a surfaktanty, které se silně neadsorbují na povrchu zlaté nanočástice (PEG, PAA, SDS, Triton X-100) neovlivňují zásadním způsobem jejich tvorbu. Polymery a surfaktanty, které se silně adsorbují na povrchu zlaté nanočástice (PVP, Tween 80), blokuje její růst a takto dochází k výraznému zmenšení průměru připravovaných nanočástic z původních cca 40 nm až na 10-15 nm.

5. SUMMARY

The aim of this study was to conduct basic experimental mapping of the impact of different types of polymers and surfactants on the particle characteristics of gold nanoparticles prepared in aqueous dispersion by reducing the salt (gold(III) chloride trihydrate) using a weak reducing agent (maltose) in an alkaline environment. From the obtained results of experiments conducted in this work, we can draw some interesting conclusions about the influence of polymers and surfactants on the prepared gold nanoparticles. Polymers and surfactants which do not strongly adsorb on the surface of gold nanoparticles (PEG, PAA, SDS, Triton X-100) also do not affect their production. Polymers and surfactants, which are strongly adsorbed on the surface of gold nanoparticles (PVP, Tween 80), blocking its growth, and thus they are significantly reduce the diameter of the prepared nanoparticles from the original 40 nm to 10-15 nm.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kvítek L., Panáček A.: Základy koloidní chemie, Vydavatelství UP, Olomouc 2007
- [2] Vojuckij S. S.: Kurs koloidní chemie, SNTL, Praha 1984
- [3] Kvítek L.: Metody studia koloidních soustav
(<http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>) (10.1.2010)
- [4] <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1> (10.1.2010)
- [5] Kvítek L., Panáček A., Soukupová J., Zbořil R.: Nanotechnologie a jejich praktické aplikace, ve sborníku Zařazení moderních přírodovědných poznatků do výuky na SŠ a ZŠ, Vydavatelství UP, Olomouc 2006
- [6] Vodrážka Z.: Fyzikální chemie pro biologické vědy, Academia, Praha 1982
- [7] Mollin J.: Fyzikální chemie II., Vydavatelství UP, Olomouc 1982
- [8] Brdička R., Kalousek M., Schütz A.: Úvod do fyzikální chemie, SNTL, Praha 1963
- [9] Brdička R., Dvořák J.: Základy fyzikální chemie, Academia, Praha 1997
- [10] <http://genesis.uag.mx/edmedia/material/quimicaII/sisdisper.cfm>
(10.1.2011)
- [11] Atkins P.W.: Fyzikálna chémia (Časť 2b), Slovenská technická univerzita v Bratislave, 1999
- [12] Kalous V., Pavlíček Z.: Biofyzikální chemie, SNTL, Praha 1980
- [13] <http://robert-brown.navajo.cz/> (10.1.2011)
- [14] <http://www.roche-applied-science.com/pack-insert/1332481a.pdf>
(10.1.2011)
- [15] <http://www.cez-okno.net/clanok/koloidni-zlato-a-jeho-ucinky>
(10.1.2011)

- [16] http://www.nanotechnologie.cz/storage/Hosek_Nanotechnologie_2010.pdf
(10.1.2011)
- [17] Huang Y.-F et al., Journal of Colloid and Interface Science 301, 145–154, (2006)
- [18] Papadimitriou S. et al., Electrochimica Acta 53, 6559–6567, (2008)
- [19] Mocanu A. et al., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 338, 93–101, (2009)
- [20] <http://www.nanotechnologie.cz/storage/nanotechnologie6.pdf?#page=5>
(10.1.2011)
- [21] <http://www.stromovavila.cz/zlata-historie/> (10.1.2010)
- [22] <http://www.ag-plus.cz/kovy.doc> (10.1.2010)
- [23] <http://scienceworld.cz/aktuality/zlate-nanocastice-vytvareji-casove-omezene-obrazy-5105> (10.1.2010)
- [24] Šmidrkal J., Chem. listy 93, 421-427 (1999)
- [25] Soukupová J., Kvítek L., Kratochvílová M., Panáček A., Pruček R., Zbořil R.; Journal of Chemical Education 87 (2010), 1094-1097
- [26] Chen Y.-H., Yeh Ch.-S.; Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering and Aspects 197 (2002), 133-139
- [27] Kvítek L., Panáček A., Soukupová J., Kolář M., Večeřová R., Pruček R.; J. Phys. Chem. C 112 (2008), 5825-5834
- [28] Kim T., Lee K., Gong M., Joo S.-W.; Langmuir 21, (2005), 9524-9528
- [29] Mafuné F., Kohno J., Takeda Y., Kondov T.; J. Phys. Chem. B 107, (2003), 12589-12596
- [30] Yokson R., Chirachanchai S.; Materials Chemistry and Physics 115, (2009), 296-302
- [31] Wei D., Sun W., Qian W., Ye Y., Ma X.; Carbohydrate Research 344, (2009), 2375-2382
- [32] Liu Y., Chen S., Zhong L., Wu G.; Radiation Physics and Chemistry 78, (2009), 251-255

- [33] Soukupová J., Kvítek L., Panáček a., Nevěčná T., Zbořil R.;
Materials Chemistry and Physics 111, (2008), 77-81
- [34] Novotná K., Diplomová práce: Řízená příprava nanočástic stříbra
v přítomnosti polyakrylátů s různou molekulovou hmotností. Katedra
fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého
v Olomouci, 2010.