

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**STUDIUM PŘÍPRAVY NANOČÁSTIC NIKLU A JEHO
SLOUČENIN**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2013

Autor práce: Petra Novotná

Studijní obor: Chemie – Biologie

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně pod vedením Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a všechny literární prameny a informace, které jsem v práci použila, jsou v seznamu použité literatury.

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

V Olomouci dne

Vlastnoruční podpis

Poděkování

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce panu Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení a cenné připomínky, které mi poskytl při vypracování této práce a také děkuji paní Karle Slavičkové za pomoc při experimentální části. Rovněž děkuji Mgr. Kláře Šafářové, Ph.D. za pořízení snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu.

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora: Petra Novotná

Název práce: Studium přípravy nanočástic niklu a jeho sloučenin

Typ práce: Bakalářská práce

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie

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

Rok obhajoby práce: 2013

Abstrakt: Tématem mé bakalářské práce je příprava koloidních částic nikelnatých. Tyto částice byly připravovány reakcí hexahydrátu chloridu nikelnatého s močovinou a následná redukce tetrahydroboritanem sodným. Byl sledován vliv stabilizátorů (želatiny, kyseliny polyakrylové a polyvinylalkoholu) na velikost vznikajících částic nikelnatých. Připravené částice byly charakterizovány pomocí dynamického rozptylu světla (DLS), transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a UV-Vis absorpční spektroskopie.

Klíčová slova: Nikl, nanočástice, nanotechnologie, koloidní systém.

Počet stran: 40

Počet příloh: 0

Jazyk: Čeština

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname: Petra Novotná

Title: Study of Preparation of Nickel and Nickel Compounds
Nanoparticles

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2013

Abstract: The topic of my bachelor thesis is preparation of colloidal nickel particles. These particles were prepared by reaction of nickel chloride hexahydrate with urea and subsequent reduction with sodium borohydride. The effect stabilizers (gelatin, polyacrylic acid and polyvinyl alcohol) the size of the resulting particles of nickel. on the size of resulting silver particles. The prepared particles were characterized by dynamic light scattering (DLS), UV-Vis spectroscopy and transmission electron microscope.

Key words: Nickel, nanoparticles, nanotechnology, colloidal systém.

Number of pages: 40

Number of appendices: 0

Language: Czech

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	Nikl jako prvek	10
2.1.1	Výskyt niklu v přírodě.....	11
2.1.2	Toxické účinky	11
2.2	Disperzní systémy.....	11
2.2.1	Klasifikace disperzních systémů	12
2.2.2	Koloidní disperze	15
2.2.2.1	Klasifikace koloidních částic.....	16
2.2.2.2	Vlastnosti koloidních disperzí	17
2.2.2.2.1	Kinetické vlastnosti koloidních soustav	17
2.2.2.2.1.1	Brownův pohyb	17
2.2.2.2.1.2	Sedimentace	18
2.2.2.2.1.3	Osmóza, osmotický tlak.....	18
2.2.2.2.1.4	Dialýza.....	18
2.2.2.2.1.5	Difúze	19
2.2.2.2.2	Optické vlastnosti koloidních soustav.....	19
2.2.2.2.2.1	Absorpce záření	19
2.2.2.2.2.2	Rozptyl světla	20
2.2.2.2.3	Mechanické vlastnosti koloidních soustav.....	21
2.2.2.2.4	Elektrické vlastnosti koloidních soustav	21
2.2.2.2.4.1	Elektrická dvojvrstva a elektrokinetické jevy.....	22
2.2.2.3	Stabilita koloidních částic.....	22
2.2.2.4	Význam koloidních soustav.....	22
2.3	Nanočástice a nanomateriály	23
2.3.1	Nanotechnologie a příklady jejich využití	24
2.4	Metody přípravy koloidních soustav	25
2.4.1	Metody dispergační	25
2.4.2	Metody kondenzační	26
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27

3.1	Použité chemikálie.....	27
3.2	Použité přístroje a zařízení	27
3.3	Přípravy koloidu niklu	27
3.3.1	Metoda přípravy koloidu hydroxidu nikelnatého.....	28
3.3.1.1	Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného želatiny.....	28
3.3.1.2	Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného polyakrylovou kyselinou (doba varu 30 minut)	30
3.3.1.3	Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného polyakrylovou kyselinou (doba varu 5 minut)	32
3.3.1.4	Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného pomocí polyvinylalkoholu.....	35
3.3.1.5	Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného pomocí polyakrylové kyseliny i želatiny.....	35
4	ZÁVĚR.....	39
5	SUMMARY	39
6	POUŽITÁ LITERATURA	40

1 ÚVOD

I když se soustavný výzkum koloidních systémů datuje až k počátku minulého století, se zmínkami o jejich přípravě a praktickém využití se setkáváme již mnohem dříve. Tak např. staří Číňané používali ke psaní mimořádně stálou tuž – koloidní disperzi sazí stabilizovanou želatinou. Ve starém Egyptě malovali a psali různými barevnými inkousty – disperzemi různých zemin a minerálů ve vodě, stabilizovanými arabskou gumou.

Středověcí alchymisté popisují přípravu různých kovových solí – nejznámější je elixír mládí, „aurum potabile, energetický lék propůjčující tělu maximální odolnost vůči všem nemocem“. Oblíbenou látkou alchymistů byl gel kyseliny křemičité, o němž se zmiňuje i Goethe ve svém životopisném díle „Dichtung und Wahrheit“. Sol zлата stabilizovaný oxidem cíničitým, známý jako Cassiův purpur, byl od konce 17. století používán při výrobě červeného skla a proslulého míšeňského a sevreského porcelánu. Solů zлата bylo používáno i k barvení hedvábí.

Za vlastního zakladatele koloidní chemie je pokládán Angličan Thomas Graham, který se v r.1861 zabýval studiem difuze různých látek pergamenovou membránou. Zjistil, že měřitelnou rychlostí difundují jen látky schopné krystalizace (např. soli, cukr) - tyto látky nazval krystaloidy. Do druhé skupiny zařadil látky, které difundovaly jen neochotně a nepodařilo se mu je připravit v krystalickém stavu. Podle jejich typického představitele – klihu – pojmenoval Graham celou tuto skupinu látek koloidy (kolla je řecky klih).

Ve srovnání s jinými oblastmi chemie a fyziky byl však vývoj poznatků o koloidním chování pomalejší. Příčinou byly hlavně velké potíže při přípravě dobře charakterizovaného experimentálního materiálu s reprodukovatelnými vlastnostmi a dále fakt, že neexistovaly dostatečné teoretické znalosti, které by dovolovaly těmto vlastnostem porozumět a vhodně je modifikovat.

Až od dvacátých let 20. století, kdy nové metody pro přípravu dobře definovaných koloidů (např. monodisperzních systémů nebo polymerů definovaného složení) umožnily kvantitativní a reprodukovatelné experimenty za použití nových metod a přístrojů jako ultracentrifuga (T. Svedberg 1923), elektronový mikroskop (1932 – 1940), metody rozptylu světla, neutronů, NMR, optická spektroskopie, rentgenová analýza nebo zdokonalené reologické metody společně s pokrokem v teoriích mezimolekulárních sil, roztoků elektrolytů a polymerů, který umožnil teoretické zpracování naměřených údajů, se koloidní chemie mohla významně rozvíjet.¹

Dále postupem doby docházelo k rozvoji teorií o koloidních systémech a mnoho vědců se podílelo na rozvoji koloidní chemie. Koloidní chemie byla zprvu pouze součástí fyzikální

chemie, ale postupně v průběhu let se stala samostatným oborem. V dnešní době se koloidní chemie uplatňuje hlavně v oblasti zvané nanotechnologie. Koloidní systémy i děje na fázových rozhraních mají ohromný význam pro lidskou činnost, a proto se koloidní chemie v dnešní době tak rozvíjí.

Význam koloidní chemie je obrovský a proto se stále zkoumají nové prvky, které by mohli tvořit nanočástice. Jedním z těchto méně probádaných prvků je nikl, který je v praxi využíván v mnoha katalytických aplikacích, a proto studium přípravy nanočástic tohoto prvku mohou přinést nové možnosti do oblasti katalytických reakcí, zejména hydrogenací organických látek.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Nikl jako prvek

Nikl je stříbrobílý, lesklý, kujný a tažný kov s feromagnetickými vlastnostmi. Kompaktní nikl za normálních podmínek dobře odolává vzduchu i vodě. Ve zředěných kyselinách se nikl velmi pomalu rozpouští za vzniku vodíku a nikelnaté soli příslušné kyseliny. Koncentrovanou kyselinou dusičnou je nikl pasivován a nerozpouští se v ní.

V roztocích alkalických hydroxidů se nikl rozpouští za vzniku niklitanů $[\text{NiO}_2]^-$.

Za vyšších teplot se nikl přímo slučuje s chlorem, bromem, sírou, antimonem, arsenem a fosforem.

Ve sloučeninách vystupuje nikl většinou jako dvoumocný, vodné roztoky nikelnatých sloučenin mají charakteristické světle zelené zbarvení, bezvodé soli bývají obvykle žluté. Trojmocný nikl se vyskytuje v oxidu niklitém Ni_2O_3 , fluoridu niklitém NiF_3 nebo v komplexní sloučenině $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$, čtyřmocný nikl je znám v oxidu nikličitém NiO_2 nebo v komplexní sloučenině $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$, jednomocný nikl se vyskytuje v podvojném kyanidu $\text{NiCN} \cdot 2\text{KCN}$.

Nikl tvoří velké množství koordinačních sloučenin. Kvalitativní důkaz niklu se provádí 1% roztokem dimethylglyoximu $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ v 96% ethanolu (*Čugajevovo činidlo*) - vzniká karmínově červená sraženina komplexní sloučeniny niklu. Čugajevovo činidlo se také používá k důkazu dvojmocného palladia a platiny - vznikají žluté sraženiny komplexních sloučenin příslušných kovů.²

Chlorid nikelnatý (chemický vzorec NiCl_2) - v bezvodém stavu zlatožlutá hygroskopická práškovitá látka a v závislosti na hydrataci se mění jeho barva, je dobře rozpustný ve vodě a také methanolu, ethanolu, glycerolu a diethyletheru. Dihydrát tvoří hnědožluté, tetrahydrát žlutozelené a hexahydrát sytě zelené krystaly (právě ten jsem



používala v experimentální části). V přírodě se vzácně vyskytuje v podobě hexahydrátu jako minerál niklbischofit. Chlorid nikelnatý je výchozí sloučeninou pro další nikelnaté sloučeniny i chemické syntézy. Stejně jako další sloučeniny niklu je karcinogenní.^{12, 14}

Hydroxid nikelnatý (chemický vzorec $\text{Ni}(\text{OH})_2$) - jde o jasně zelenou látku, která je stejně jako NiO zásadité povahy, rozpouští se v kyselinách a nerozpouští se ve vodě a v hydroxidech.¹³ Termickým rozkladem přechází na NiO .¹⁵ Hydroxid nikelnatý lze získat

srážením z vodných roztoků příslušných nikelnatých solí působením alkalických hydroxidů.¹² Hydroxid nikelnatý mletý - Ni(OH)₂ se používá k výrobě kladných hmot Ni-Cd a Ni-Fe akumulátorů, určených hlavně k lisování tablet.¹⁶

2.1.1 Výskyt niklu v přírodě

V přírodě se nikl vyskytuje jako ryzí kov a v rudách, často doprovázený kobaltem. Průměrný obsah niklu v zemské kůře je 84 ppm.

Nejdůležitější niklové rudy jsou millerit NiS, nikelin (niccolit) NiAs, breithauptit NiSb a pentlandit (Ni,Fe)₉S₈. Pentlandit obsahuje obvykle vysoké příměsi ruthenia a je jeho nejdůležitějším zdrojem.

K dalším známým minerálům s obsahem niklu patří např. rammelsbergit NiAs₂, niklskutterudit NiAs₃, annabergit Ni₃(AsO₄)₂·8H₂O, bunsenit NiO, dienerit Ni₃As, imgreit NiTe, melonit NiTe₂ nebo sederholmit NiSe.

Nejvyšší obsah niklu (78,58 % Ni) má ze všech nerostů bunsenit NiO. Celkem je známo téměř 200 nerostů s obsahem niklu.²

2.1.2 Toxické účinky

Nikl a jeho sloučeniny patří mezi významné kožní alergen, řada jeho sloučenin (NiO, Ni₂O₃, NiO₂, NiS, Ni₂S₃) je zařazena mezi karcinogeny kategorie 1. Mezi nejedovatější sloučeniny niklu patří tetrakarbonyl Ni(CO)₄. Akutní otrava niklem se projevuje zejména poškozením zažívacího traktu a centrální nervové soustavy. Chronická otrava niklem se projevuje především onemocněním pokožky - niklový svrab.²

2.2 Disperzní systémy

(synonymum *disperze*) Soustavy, která obsahují alespoň dva druhy hmoty, přičemž jeden druh je rozptýlen ve druhém ve formě více nebo méně jemných částic. Rozptýlený druh se nazývá disperzní podíl, spojitý druh disperzní prostředí. Pod pojmem druh hmoty se rozumí složka nebo fáze. Disperzní podíl může i nemusí představovat samostatnou fázi a svým chemickým složením se může, ale nemusí vždy lišit od disperzního prostředí. Podle toho

mluvíme o disperzní fázi nebo disperzní složce. Převážná většina disperzí patří mezi vícesložkové soustavy.

- *homogenní (stejnorodé)* - disperzní podíl i disperzní prostředí tvoří jednu fázi (např. cukr ve vodě),
- *heterogenní (nestejnorodé)* - disperzní podíl je od disperzního prostředí oddělen fázovým rozhraním (např. směs vody a menšího množství oleje)³

U heterogenní soustavy mezi částicemi dispergované fáze a prostředím, které je obklopuje, existuje určitá hranice (fázové rozhraní). U homogenní soustavy o fázovém rozhraní nelze mluvit, jelikož tam není.

Částice heterogenní soustavy lze pozorovat přímo buď optickým (velké částice) nebo elektronovým (malé částice) mikroskopem. Částice homogenní soustavy nelze opticky rozlišit.⁴

2.2.1 Klasifikace disperzních systémů

Disperzní systémy lze třídit podle různých kritérií, jako je velikost částic nebo skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu. Částice disperzního podílu mohou být různě velké. Jejich velikost lze u částic kulového tvaru vyjádřit velikostí průměru nebo jeho převrácenou hodnotou. Tato převrácená hodnota se nazývá stupeň disperzity a její rozměr je tedy m^{-1} . Je-li teda disperzní podíl rozptýlen jemněji, říkáme, že má vyšší stupeň disperzity. U částic s jiným tvarem než kulovým je ovšem zpravidla nutné udávat více rozměrů.

Mají-li v disperzním systému všechny částice disperzního podílu stejnou velikost, nazýváme takové systémy monodisperzní. Vyskytují-li se naopak v systému částice o různé velikosti, jde o systém polydisperzní.

Různí autoři rozdělují disperzní systémy podle stupně disperzity do různých skupin. Pochopitelně neexistují přesné hranice mezi takovými skupinami. Podle velikosti částic zhruba rozeznáváme:

- a) disperze analytické (do 1 nm). Jejich název plyne z toho, že částice nemůžeme fyzikální cestou zjišťovat, můžeme se identifikovat pouze chemicky, analyticky;
- b) disperze koloidní (1-1000 nm);
- c) disperze hrubé (1 μ m a větší)

Jsou-li částice větší jako 1 mm, potom již nemluvíme o disperzích, ale považujeme je za souvislou hmotu.⁵

Hrubě disperzní soustavy se ještě dále dělí podle velikosti částic na mikrodisperzní a makrodisperzní. Je ovšem nutné podotknout, že mezi jednotlivými skupinami disperzních soustav nejsou přesné hranice. Základní charakteristika a vlastnosti disperzních soustav jsou stručně uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1.: Členění disperzních soustav dle velikosti dispergovaných částic a jejich základní vlastnosti. Symbol d představuje velikost částic v metrech.⁴

analytické disperze	koloidní disperze	hrubé disperze
$d < 10^{-9}$ m	10^{-9} m $< d < 10^{-6}$ m	$d > 10^{-6}$ m
homogenní soustavy	mikroheterogenní soustavy	makroheterogenní soustavy
pravé roztoky nízkomolekulárních látek	pravé roztoky látek vysokomolekulárních i nano či mikrodisperze dalších látek	nestálé
termodynamicky stálé	termodynamicky stálé i nestálé	filtrovatelné přes filtrační papír
nefiltrovatelné	filtrovatelné přes ultrafiltry	osmóza a difúze není
vysoká difúze a osmóza	slabá difúze a osmóza	

Dále disperzní systémy můžeme ještě dělit:

Podle počtu molekul v částici disperzního podílu na

- systémy *molekulární*: analytické disperze a roztoky makromolekul,
- systémy *polymolekulární*: asociativní koloidy, lyofobní soly a hrubé disperze;

Podle tvaru částic

- *globulárně disperzní* – s izometrickými částicemi,

- *laminárně disperzní* – s anizometrickými částicemi, jejichž jeden rozměr je řádově menší než ostatní,
- *fibrilárně disperzní* – s anizometrickými částicemi, jejichž jeden rozměr je řádově větší než ostatní;

Podle struktury disperzního podílu

- na systémy s disperzním podílem ve formě částic,
- na systémy, u nichž částice disperzního podílu vytvářejí souvislou prostorovou síť, která prostupuje kapalně disperzní prostředí (gely)³

Podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí je možné vzájemnou kombinací vytvořit v případě koloidních a hrubých disperzí osm skupin, protože disperze g/g představuje vždy homogenní soustavu.⁴ V případě nepříliš koncentrovaných disperzních systémů rozhoduje o celkovém skupenství disperzní prostředí. V koncentrovaných disperzních systémech rozhodují o skupenství současně disperzní prostředí i disperzní fáze. Koloidní disperze s oddělenými, volně pohyblivými částicemi se nazývají soly. Předpona *aero-* označuje soly s plynným disperzním prostředím předpona *lyo-* označuje soly s kapalným disperzním prostředím.

Rozdělení disperzních systémů podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí je uvedeno v následující tabulce (Tab č. 2).

Tabulka č. 2: Klasifikace disperzních systémů

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	Disperze hrubé	Disperze koloidní	Disperze analytické
plynné	plynný	-	-	směsi plynů
	kapalný	děšť, mlha	aerosoly	páry kapaliny v plynu
	pevný	prach, dým	aerosoly	páry tuhé látky v plynu
kapalné	plynný	bubliny, pěny	pěny	roztoky plynů v kapalinách
	kapalný	emulze	lyosoly	směsi

				mísitelných kapalin
	pevný	suspenze	lyosoly	pravé roztoky tuhých látek
pevné	plynný	tuhé pěny, bubliny plynů v pevných látkách	tuhé pěny	plyny rozpuštěné v pevných látkách
	kapalný	pevné látky s uzavřenými kapičkami	tuhé pěny	krystalická voda
	pevný	tuhé směsi	tuhé soly	tuhé roztoky, směsné krystaly

2.2.2 Koloidní disperze

Koloidní disperze (koloidní soustavy, koloidně-disperzní soustavy), jsou soustavy, v nichž jsou rozptýleny částice, jejichž velikost je od 1 do 1000 nm. Jsou významné především díky svým unikátním fyzikálně chemickým vlastnostem (např. závislost absorpce světla na velikosti částic). Specifické chování koloidně disperzních soustav souvisí mimo jiné s jejich velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím v porovnání s vlastním objemem (množstvím) rozptýlené disperzní fáze.

S klesající velikostí částic tedy roste plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, neboli s klesající velikostí částic roste podíl povrchových molekul stýkajících se s disperzním prostředím oproti počtu molekul uvnitř dispergovaných částic.

U částice okolo 1 nm je přibližně 30% molekul povrchových. Specifické chování koloidních částic tedy vyplývá z jejich malých rozměrů, resp. s jejich velice rozměrnou plochou fázového rozhraní, kde se značně uplatňují povrchové jevy (např. adsorpce). Optické (elektromagnetické) chování koloidních částic o velikosti jednotek nanometrů je v porovnání s makroskopickými částicemi rovněž velmi specifické, protože v takto malých částicích dochází ke zcela odlišnému uspořádání energetických hladin elektronů, což se projevuje zejména při interakci těchto soustav s elektromagnetickým zářením (absorpce a rozptyl

elektromagnetického záření, luminiscence).⁴

2.2.2.1 Klasifikace koloidních částic

Obdobně jako disperzní soustavy lze dělit i soustavy koloidní.

Je-li klasifikačním kritériem skupenský stav disperzní fáze a disperzního prostředí, lze koloidní soustavy rozdělit do osmi skupin (tohle dělení je již uvedeno v tab. 2). Obecně lze koloidní soustavy označit jako soly, předpona aero (aero = vzduch) pak označuje soly s plynným disperzním prostředím a předpona lyo (lyos = rozpouštědlo) označuje soly s kapalným disperzním prostředím.⁴

Rozdělení koloidních soustav:

Vzhledem k velké rozmanitosti je účelné rozdělovat koloidní soustavy do tří skupin:

1. *Lyofobní disperze* (koloidní disperze) - heterogenní systémy, v nichž disperzní podíl a disperzní prostředí představují dvě různé fáze. Aby mohl být disperzní podíl považován za samostatnou fázi, musí disperzní částice obsahovat tolik molekul, aby bylo možno rozlišit povrchovou vrstvu částice od její vnitřní části. Disperzní podíl a disperzní prostředí jsou odděleny fázovým rozhraním, které výrazně ovlivňuje jejich vlastnosti. Jsou připravovány buď z makrofází disperzací nebo z pravých roztoků kondenzací. Jsou nestálé, samovolně zanikají. Svou skladbou a vznikem tedy připomínají hrubé disperze; liší se však rozměrem částic.
2. *Lyofilní koloidy* (koloidní roztoky) jsou homogenní koloidní systémy, v nichž disperzní podíl tvoří s disperzním prostředím jednu fázi. Jsou to pravé roztoky makromolekul, které vznikají samovolným rozpouštěním a jsou stálé.
3. *Asociativní (micelární) koloidy*, které vznikají samovolnou reverzibilní asociací nízkomolekulárních látek s amfifilní strukturou v pravém roztoku. Mezi molekulami v roztoku a vzniklými asociáty se ustavuje rovnováha.

Charakteristickou vlastností koloidních systémů je schopnost tvořit *gely* – systémy tvořené trojrozměrnou sítí, která vytváří souvislou strukturu, prostupující celým disperzním prostředím. Spojité je zde nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl.¹

2.2.2.2 Vlastnosti koloidních disperzí

Vlastnosti koloidních soustav dělíme do čtyř skupin: kinetické, optické, elektrické a reologické (mechanické). Mezi kinetické vlastnosti patří např.: Brownův pohyb, sedimentace, osmotický tlak, dialýza, difúze. Mezi optické vlastnosti řadíme rozptyl světla a absorpci. Mechanická vlastnost je viskozita. Elektrická dvojvrstva a pohyb částic v elektrickém poli patří do elektrických vlastností.

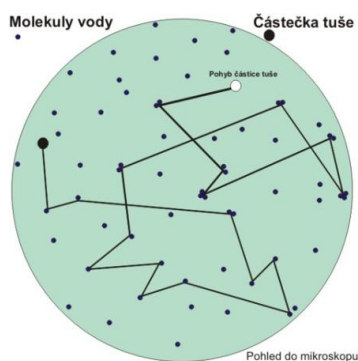
2.2.2.2.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

2.2.2.2.1.1 *Brownův pohyb*

Volně dispergované částičky vykonávají v disperzním prostředí trhavý pohyb způsobený srážkami s molekulami disperzního prostředí. Počet nárazů molekul není rovnoměrný ze všech stran a v určitém okamžiku vzniká náhodná výslednice sil, která s částičkou disperzního podílu pohne. Je zřejmé, že tyto částičky nesmějí být příliš velké. Brownův pohyb bude intenzivnější u menších částiček, v méně viskózním prostředí a při vyšší teplotě.⁶

Tento jev jako první zaznamenal skotský botanik Robert Brown (1773–1858), když pozoroval náhodný pohyb pylových zrn ve vodě. Příčinu tohoto náhodného pohybu ale nezjistil. Vysvětlení podal až Albert Einstein v roce 1905. Příčinou pohybu pylových zrn je neustálý a neuspořádaný pohyb molekul vody, které vrážejí do těchto zrn.

Brownův pohyb se projevuje zejména v difúzi, sedimentaci a má značný vliv na stabilitu koloidních soustav.⁴



Obr. 1: Brownův pohyb (www.mvp.cufo.cz)

2.2.2.2.1.2 *Sedimentace*

Gravitační síla působí na disperzní podíl, a ten tak jeví tendenci se usazovat. Tím ovšem vzniká koncentrační spád, protože se koncentrace disperzního podílu v nižších vrstvách roztoku zvyšuje. Proti sedimentaci začne působit difúze. Po nějaké době nastane ustavení rovnováhy, když v každém místě dojde k vyrovnání gravitačního a difúzního působení.

Mají-li částice větší hustotu než disperzní prostředí, klesají dolů. Soustava v rovnovážném stavu vypadá tak, že v její nejspodnější části je nejvyšší koncentrace částic a směrem k hladině koncentrace částic geometrickou řadou klesá. Mají-li částice menší hustotu než disperzní prostředí, stoupají disperzním prostředím vzhůru a situace s koncentrací je přesně obrácená – klesá od hladiny.

Z ustavené rovnováhy lze usuzovat na velikost, tvar a hmotnost dispergovaných částíček. Rovnováha se velmi rychle ustaví u hrubých disperzí. U koloidních disperzí je nutno použít ultracentrifugy.⁶

Rychlost sedimentace je nepřímo úměrná viskozitě prostředí, přímo úměrná rozdílu hustot disperzního podílu a disperzního prostředí a čtverci poloměru částice.

2.2.2.2.1.3 *Osmóza, osmotický tlak*

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

2.2.2.2.1.4 *Dialýza*

Je to separační metoda založená na principu osmózy. Je děj, při kterém se oddělují koloidní částice od molekul rozpuštěné látky v roztoku přes polopropustnou membránu v tzv. dialyzátoru. Koloidní částice difundují pomaleji než molekuly a neprocházejí přes polopropustnou membránu, kterou může být např.: celofán, pergamenový papír aj. Touto metodou lze koloidní částice čistit od elektrolytu (např. čištění krevního séra).

Je-li odstraňovaná nízkomolekulární složka elektrolyt, lze dialýzu urychlit působením elektrického pole (100 - 200 V) na dialyzovanou kapalinu. Tento jev se nazývá elektrodialýza.

Ultrafiltrace a elektroultrafiltrace - Těmito pochody lze oddělit disperzní podíl nejen od nízkomolekulárních látek, ale i od disperzního prostředí. Při použití různých membrán o známé propustnosti je tak možno rozdělit polydisperzní systém na frakce podle velikosti částic, popř. určovat alespoň přibližně jejich velikost. Aplikace elektrického napětí ultrafiltraci urychlí (elektroultrafiltrace).

2.2.2.2.1.5 Difúze

Difúze je projevem Brownova pohybu. Difúze se projevuje nejen při vyrovnávání koncentrací analytických disperzí, ale i koloidních disperzí. Částice mají tendenci pronikat do míst s nižší koncentrací a koncentrační spád řídí rychlost difúze. To znamená, že čím je rozdíl koncentrací dispergovaného podílu v disperzním prostředí Δc mezi dvěma místy Δh větší, tím větší je rychlost difúze v_{dif} .⁶

2.2.2.2.2 **Optické vlastnosti koloidních soustav**

K význačným zvláštnostem disperzních soustav patří jejich charakteristické optické vlastnosti. Při prostupu světla disperzním systémem se intenzita světelných paprsků zmenšuje v důsledku

- a) *pravé absorpce*, při které pohlcené záření zvýší vnitřní energii molekul systému a přemění se v teplo;
- b) *rozptylu světla* na částicích systému, při němž je záření opět emitováno ve formě světelné energie.

Velikost obou těchto efektů závisí na charakteru disperzního systému i na vlnové délce světla. U analyticky disperzních systémů se uplatňuje převážně pravá absorpce, zatímco v disperzních systémech, které obsahují částice koloidních nebo větších rozměrů, se uplatňuje hlavně rozptyl světla.¹

2.2.2.2.2.1 Absorpce záření

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

$$A = -\log I/I_0 = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

kde I je intenzita prošlého záření látkou, I_0 je intenzita dopadajícího světla na látku, ε je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek. Lambert-Beerův zákon je však u koloidních soustav komplikován již zmíněnou závislostí absorpce záření na velikosti částic disperzní fáze, což lze pozorovat zejména u elektricky vodivých koloidních částic (částice kovů).⁴

2.2.2.2.2 Rozptyl světla

Rozptyl světla je pozorovatelný pouze u systémů s různými indexy lomu disperzních částic a disperzního prostředí.

U hrubých disperzí dochází k odrazu a lomu světelných paprsků na povrchu částic pod různými úhly (povrch není rovný), světlo se difuzně rozptyluje a současně se polarizuje. To se projevuje zákalem disperze, který je pozorovatelný v libovolném směru, i v tenkých vrstvách.

V koloidních disperzích s rozměry částic srovnatelnými s vlnovou délkou světla nebo menšími je intenzita rozptýleného světla nižší a proto jsou koloidní disperze v tenkých vrstvách obvykle v procházejícím světle čiré; jemný zákal jeví až v tlustých vrstvách.

Pozorování rozptylu světla je významné v řadě oborů od astronomie a meteorologie, přes koloidní a makromolekulární chemii až po fyziku a fyzikální chemii nízkomolekulárních látek.¹

Rozptyl světla byl poprvé kvalitativně pozorován v 17. století Tyndallem, po němž byl pojmenován efekt rozšiřujícího se paprsku (kužele) procházejícího disperzním prostředím.

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 mělo záření dopadající. Mimo to dochází také k částečné polarizaci odraženého světelného paprsku. Kvantitativně se podíl rozptylu světla na zeslabení intenzity dopadajícího záření ve směru pozorování popisuje zákonem obdobným Lambert-Beerovu:

$$-\log I/I_0 = \tau d$$

kde τ je turbidita soustavy. Turbidita je mírou úhrnné energie, která se při průchodu paprsku vrstvou suspenze o jednotkové tloušťce rozptýlí na všechny strany od tohoto paprsku.

Turbidita je značně závislá na stupni disperzity (obr. 9), na vlnové délce dopadajícího záření a na optických vlastnostech koloidní soustavy.

Nahradíme-li klasický zdroj světla (žárovka, výbojka) laserem (zdroj koherentního záření), dochází v určitých směrech k interferenci rozptýleného záření. Interference pak

způsobuje *zesílení intenzity rozptýleného záření*. Tento efekt je velmi významně ovlivňován difúzním pohybem částice, který způsobuje kolísání intenzity rozptýleného záření v čase okolo průměrné hodnoty – jedná se o tzv. *dynamický rozptyl světla*. Z časového průběhu kolísání intenzity rozptýleného záření lze měřit rychlost pohybu částice prostředím a z ní pak lze určit rozměr částice, která rozptyluje záření. Na principu dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering) dnes pracuje celá řada přístrojů pro stanovení velikostní distribuce koloidních částic.⁴

2.2.2.2.3 Mechanické vlastnosti koloidních soustav

Mezi mechanické neboli reologické vlastnosti koloidních soustav patří viskozita.

U hrubých a koloidních disperzí rozměry disperzních částic podstatně převyšují rozměry molekul prostředí. Disperzní prostředí lze pak považovat za spojité, a teoretické problémy viskozity disperzních soustav lze řešit klasickými hydrodynamickými postupy.

Disperzní částice tedy vykonává translační pohyb o rychlosti v_p a pohyb rotační; vrstvička kapaliny přilínající k povrchu částice vykonává tento pohyb s ní. Naproti tomu kapalina v dostatečné vzdálenosti od částice vykonává translační pohyb, jehož rychlost $v(z)$ není již částicí ovlivněna. V okolí částice se tedy vytváří další rychlostní gradient, který by se v prostředí bez částic neobjevil. Vlivem tohoto gradientu se v takovém disperzním systému promění nevratně v teplo více práce než při průtoku čistého disperzního prostředí. K dosažení téže průtokové rychlosti bychom tedy museli působit větší silou (např. v trubici větším rozdílem tlaků). Disperzní systém má tudíž navenek vyšší viskozitu.⁷

2.2.2.2.4 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Stav povrchu koloidních částic z hlediska jejich elektrického náboje je důležitou proměnou nejen z pohledu stability koloidních soustav, ale také rozhoduje o chování nabitých částic v elektrickém poli.

2.2.2.4.1 *Elektrická dvojvrstva a elektrokinetické jevy*

Jevy, kdy se elektricky nabitě částice disperzní fáze pohybují vůči disperznímu prostředí, nazýváme jako *elektrokinetické jevy*. Patří mezi ně *elektroforéza, sedimentační potenciál, elektroosmóza a potenciál proudění*. V případě elektroforézy a elektroosmózy dochází k pohybu částic vlivem vnějšího elektrického pole a v případě sedimentačního potenciálu a potenciálu proudění dochází k opačné situaci – mechanický pohyb částic vyvolává elektrické pole (jsou to vůči elektroforéze a elektroosmóze jevy inverzní). Všechny tyto jevy jsou vyvolány existencí elektrického náboje na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, díky němuž dochází k uspořádání opačných nábojů v blízkosti tohoto rozhraní. Vzniká tak nabitá vrstva, nazývaná elektrická dvojvrstva.⁴

2.2.2.3 **Stabilita koloidních částic**

Jak už bylo uvedeno (viz. kap. 2.2.2.1) lyofobní částice jsou velice nestálé a samy zanikají, jsou termodynamicky nerovnovážné. Částice v tomto druhu soustavy se zvětšují, což vede k rozrušení disperzní soustavy až do jejího rozdělení na makrofáze. Na rozdíl od lyofilních, které jsou stálé a mohou dokonce samy vznikat (bez vynaložené vnější mechanické energie). Jsou termodynamicky stabilní a nevyžadují dodatečnou stabilizaci.⁸

Z pohledu stability jsou koloidní soustavy v tzv. metastabilním stavu – existují ve stavu se zvýšenou energií danou existencí nadbytku povrchové energie – existence fázového rozhraní. Mohou se však dostat do stavu s nižší povrchovou energií, k tomu je však potřeba překonat určitou energetickou bariéru. Energií potřebnou k překonání energetické bariéry označujeme jako aktivační energii nutnou ke spojování částic.

Jednou z možností stabilizace koloidních lyofobních částic je stabilizace pomocí lyofilních koloidů – ochranných koloidů (želatina, polymery). Tyto látky vytváří dostatečně silnou adsorpční vrstvu na povrchu částic, která brání jejich agregaci. Jedná se o tzv. stérickou stabilizaci.⁴

2.2.2.4 **Význam koloidních soustav**

Jak už bylo uvedeno v úvodu, tak význam koloidních soustav je obrovský a nedají se ani vyjmenovat všechny odvětví, ve kterých se koloidní soustavy uplatňují. Uvedu zde pár příkladů.

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

Metod koloidní chemie se často používá i ke studiu řady biologických systémů. Např. tokové vlastnosti krve a jiných tělních tekutin je možné nejlépe studovat, případně upravovat, jestliže se na ně díváme jako na koloidní disperze. Dokonce byla připravena vodná emulze, vhodná jako dočasná náhrada krve, která se nekazí při skladování, je kompatibilní se všemi krevními skupinami a není nebezpečí, že bude kontaminována (AIDS, žloutenka). Kloubní mazy vděčí za vynikající vlastnosti své koloidní povaze. Moderní koloidní mikrokapsule, používané v lékařství, dovolují řízené podávání léčiv a v některých případech dokonce cílenou farmakoterapii určitých orgánů.

Koloidika má důležitou úlohu také při řešení ekologických problémů. Mnohá znečištění jsou způsobena přítomností koloidních podílů a k jejich odstranění z ovzduší nebo vodních toků je tedy třeba použít speciálních koloidních metod.¹

V dnešní době se také velice zvyšuje využívání koloidních soustav kovů, které mají výjimečné fyzikálně – chemické vlastnosti. Je to hlavně způsobeno s rostoucím vývojem nanotechnologií. Mají využití hlavně v chemickém průmyslu jako katalyzátory nebo biosenzory. Nebo také v průmyslu elektronickém nebo v elektrooptických zařízeních.

2.3 Nanočástice a nanomateriály

Nanotechnologie se zabývají objekty o rozměru jednotek až desítek nanometrů, které mají zvláštní fyzikální, chemické a biologické vlastnosti.

S nanočásticemi se pojí další pojmy, jakými jsou např. nanoklastry, nanoprášky a nanokrystaly. Nanoklastry mají alespoň jeden ze svých rozměrů v rozmezí 1 až 10 nm a

úzkou velikostní distribuci. Nanoprášky jsou aglomeráty jemných částic, nanočástic nebo nanoklastrů. Monokrystaly velké 1 nm se často označují jako nanokrystaly.⁹

Nanomateriály mají následující společné znaky:

1. Stavebními jednotkami jsou nanočástice s definovanými vlastnostmi (rozměr, tvar, atomová struktura, krystalinita, mezifázové rozhraní, homogenní/heterogenní složení a chemické složení).
2. Jsou uspořádány v makroskopických multi-klastrových materiálech. Chemicky identické částice mohou být kompaktovány za vzniku hranic zrn. Částice mohou být oddělené nebo spojené koalescencí nebo podložkou a vytvářejí: nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy a vrstvy.¹⁰

2.3.1 Nanotechnologie a příklady jejich využití

Nanotechnologie zahrnují oblasti vědy a technologie, jejichž cílem je přesné ovládnutí jednotlivých atomů a molekul tak, aby vznikl nějaký objekt (např.: čip, tisíckrát menší než struktury vyráběné doposud běžnou technologií) anebo struktura s novými vlastnostmi (elektrickými, optickými, fyzikálními apod.), které lze pochopit a ovládnout.

Nanotechnologie je využívání struktury a vlastností nanočástic o velikosti 1-100 nm tj. 10^{-9} m (přibližně desetitisícina tloušťky lidského vlasu). Tato vysoce moderní a převratná technologie se zabývá studiem a použitím těchto materiálů ve všech odvětvích lidské činnosti. Nanotechnologie je skupina technologií (technologie v pevném stavu, biotechnologie, chemické technologie aj.), které, jsou konvertovány do nanorozměrů. Nedílnou součástí těchto technologií je i konstrukce zařízení, pro zkoumání a analýzu v rozměrech blízcím se světu atomů (AFM mikroskopy, tunelovací mikroskopy).^{10,11}

Využití nanotechnologií a nanomateriálů je velmi rozsáhlé, již v současnosti nalézají uplatnění v mnoha oblastech běžného života jako je elektronika (paměťová média, spintronika, bioelektronika, kvantová elektronika), zdravotnictví (cílená doprava léčiv, umělé klouby, chlopně, náhrada tkání, desinfekční roztoky nové generace, analyzátoři, ochranné roušky), strojírenství (supertvrdé povrchy s nízkým třením, samočisticí nepoškrabatelné laky, obráběcí nástroje), stavebnictví nové izolační materiály, samočisticí fasádní nátěry, antiadhezní obklady), chemický průmysl (nanotrubičky, nanokompozity, selektivní katalýza, aerogely), textilní průmysl (nemačkávé, hydrofóbní a nešpinící se tkaniny), elektrotechnický

průmysl (vysokokapacitní záznamová média, fotomateriály, palivové články), optický průmysl (optické filtry, fotonické krystaly a fotonická vlákna, integrovaná optika), automobilový průmysl (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel), kosmický průmysl (katalyzátory, odolné povrchy satelitů), vojenský průmysl (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů), životní prostředí (odstraňování nečistot, biodegradace, značkování potravin).

V posledních deseti letech je vyvíjeno enormní úsilí v oblasti základního výzkumu, zejména v oblasti nanoelektroniky. Některé objevy ve fyzice, např. objev obří magnetické rezistence (GMR) ve vrstvách rozměru nanometrů, vedl již k praktickému využití jevu při konstrukci senzorů nové generace při nádorových onemocněních mozku, proudových senzorů nebo tenzometrů.¹¹

Zajímavost

Poslední generace neboli čtvrtá generace nanotechnologií (podle US National Nanotechnology Initiative) bude definována nanosystémy určené na molekulární úrovni. Tyto systémy budou fungovat jako živé lidské nebo zvířecí buňky.¹⁷

2.4 Metody přípravy koloidních soustav

K přípravě koloidních soustav se používají obecně dva způsoby metod přípravy: metody dispergační a metody kondenzační.

V případě dispergačních metod se snažíme z látky makroskopických rozměrů pomocí mechanických či fyzikálně-chemických postupů připravit částice koloidních rozměrů. Opakem jsou metody kondenzační, kdy se snažíme z analyticky disperzních soustav připravit soustavy koloidní (chemická reakce, změna rozpouštědla).⁴

2.4.1 Metody dispergační

Dispergační metody dělíme do několika skupin. Rozlišujeme zejména mechanické rozměňování, rozměňování ultrazvukem, laserem a peptizací.

Mechanické rozměňování – Aby mohlo dojít k rozpadu hmoty, je nutné překonat kohezni síly, tedy dodat práci. Rozměňováním se vytváří systém o větším povrchu.

V laboratorním měřítku se může získat dostatečné množství částic koloidních rozměrů intenzivním roztíráním některých látek v achátové třecí misce (grafit, křemík). Roztírání po ovlhčení vodou je obvykle účinnější než roztírání za sucha. V technickém měřítku se provádí mechanické rozměňování pomocí koloidních mlýnů. V koloidních mlýnech nastává rozmělnění materiálu buď třením, nebo nárazem obvykle v přítomnosti disperzního prostředí (tzv. mletí na mokro). Méně často se používá koloidních mlýnů na suché mletí.⁷

Rozměňování pomocí ultrazvuku - lze použít u málo pevných látek. Ultrazvuk s frekvencí nad 20000 Hz vyvolává v látkách periodické stlačování a expanzi. Dosažené tlaky vlivem ultrazvuku jsou tak vysoké, že mohou vyvolávat vznik trhlin až rozpad částic na koloidní rozměry.

Laserová ablace – je metoda, při níž je vlivem intenzivního laserového parsku vytrhávána z povrchu tuhého materiálu hmota (vypařuje se), která kondenzuje v okolí za vzniku nanočástic.

Peptizace – tímto způsobem lze převést sraženinu vzniklou koagulací zpět do koloidní formy. Mnohdy postačuje promývání sraženiny vodou (vymyjí se elektrolyty, které způsobily koagulaci) nebo je nutno přidat peptizátor – látka, která se adsorbuje na povrchu částic a stabilizuje koloidní soustavu (specifická iontová adsorpce či stérická stabilizace pomocí lyofilních koloidů či PAL).⁴

2.4.2 Metody kondenzační

Kondenzačními metodami lze velmi snadno připravit vysoce dispergované a poměrně monodisperzní koloidní soustavy. Kondenzace lze dosáhnout buď fyzikálními metodami nebo chemickými reakcemi.

Fyzikální kondenzační postupy jsou založeny na změně rozpustnosti látek. Změnou rozpouštědla, v němž má daná látka nízkou rozpustnost, lze vyvolat kondenzaci látky za vzniku koloidních částic. Takto lze např. připravit sol síry, kdy se do jejího nasyceného roztoku v ethanolu přidá voda. Jiným fyzikálním postupem přípravy koloidních částic je např. ochlazování par kovů či uhlíku na vhodné podložce.

Chemické postupy jsou podstatně využívanější, jelikož umožňují přípravu většího počtu koloidních soustav různého chemického složení. Vhodnou chemickou reakcí se z původně rozpustné látky vytvoří látka v daném prostředí nerozpustná. Např. srážecími reakcemi lze připravit např. koloid AgI, nebo oxidačně-redukčními reakcemi lze připravit

koloidní částice kovů (redukční děje) i nekovů (oxidační děje) anebo hydrolyzou solí lze připravit např. koloidní částice hydroxidů těžkých kovů.⁴

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

K přípravě koloidu hydroxidu nikelnatého a následné nanočástic niklu byly použity tyto chemikálie:

- močovina – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (p. a., Lach-Ner)
- želatina (p. a., Loba Feinchemie)
- hexahydrát chloridu nikelnatého – $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (p. a., Lachema)
- polyakrylová kyselina (Sigma – Aldrich) – 15, 100, 250 kDa
- polyvinylalkohol (Sigma – Aldrich)
- tetrahydroboritan sodný – NaBH_4 (Sigma – Aldrich)

3.2 Použité přístroje a zařízení

Velikost a polydisperzita připravených nanočástic hydroxidu nikelnatého byla sledována pomocí přístroje Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS) a také na přístroji Zeta Sizer (Malvern Instruments) pracujícím na obdobném principu. Současně byla také měřena absorbance vzorků na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Německo). Některé vzorky byly rovněž pozorovány prostřednictvím skenovacího elektronového mikroskopu Hitachi SU-6600.

3.3 Přípravy koloidu niklu

Na začátek je uvedena stručná základní informace o přípravě koloidu hydroxidu nikelnatém. Dále jsou uvedeny jednotlivé postupy přípravy koloidu hydroxidu nikelnatého pomocí želatiny a polyakrylové kyseliny a při různých podmínkách. U příprav nanočástic a koloidů hydroxidu nikelnatého jsou uvedeny naměřená data (velikost částic a polydisperzita) a grafy absorpčních spekter, která dokládají, že se skutečně jedná o nanosystémy nebo koloidní systémy. Některé pokusy jsou doplněny fotografiemi.

3.3.1 Metoda přípravy koloidu hydroxidu nikelnatého

Syntéza nanočástic hydroxidu nikelnatého se provádí řízenou srážecí technikou. Srážení je založené na vzniku komplexu s amoniakem a na templátové syntéze. 1,2 M vodný roztok amoniaku byl pomalu přidán do 0,05 M roztoku didodecylsíranu nikelnatého Ni(DS)₂, při 25°C a reaktor s reakční směsí byl zahříván na 60°C na 23 hodin. V případě niklu reakce probíhá v normální atmosféře. Vznikající částice Ni(OH)₂ o velikosti pod 1 mikrometr mají tvar válečku.¹⁸

3.3.1.1 Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného želatiny

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 297,12 mg NiCl₂·6H₂O a po rozpuštění se tak získá roztok NiCl₂ o koncentraci 0,025 M. Do roztoku nikelnaté soli se odpipetují 3 ml 1% roztoku želatiny a 0,625 M roztoku močoviny (375,4 mg pevné močoviny se rozpustí v 10 ml destilované vody). Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a nechá se vařit 30 minut. Neobdobně bylo připraveno dalších 5 roztoků s koncentrací sníženou vždy na poloviční koncentraci nikelnaté soli oproti předchozímu experimentu, tedy připraveny byly tyto koncentrace: 0,0125M, 0,00625M, 0,003125M, 0,0015625M, 0,00078125M. Po ukončení hydrolýzy byly připravené koloidy hydroxidu nikelnatého proměřeny na přístroji DLS a stanovena velikost částic a rovněž byly na spektrofotometru změřena absorpční spektra tohoto koloidu. Poté byl připravený koloid hydroxidu nikelnatého zredukován přidávkem 5 ml roztoku tetrahydroboritanu sodného o koncentraci 0,06 mol·dm⁻³. Během redukce došlo ke změně zbarvení koloidu ze zelené barvy na černou barvu. Takto připravený koloid nanočástic niklu byl opět proměřen na přístroji DLS a změřeno UV/VIS spektrum.

Výsledky a diskuze:

Během zahřívání dochází k hydrolýze chloridu nikelnatého ve vodě a tedy ke vzniku zeleně zbarveného zákalu koloidu hydroxidu nikelnatého.



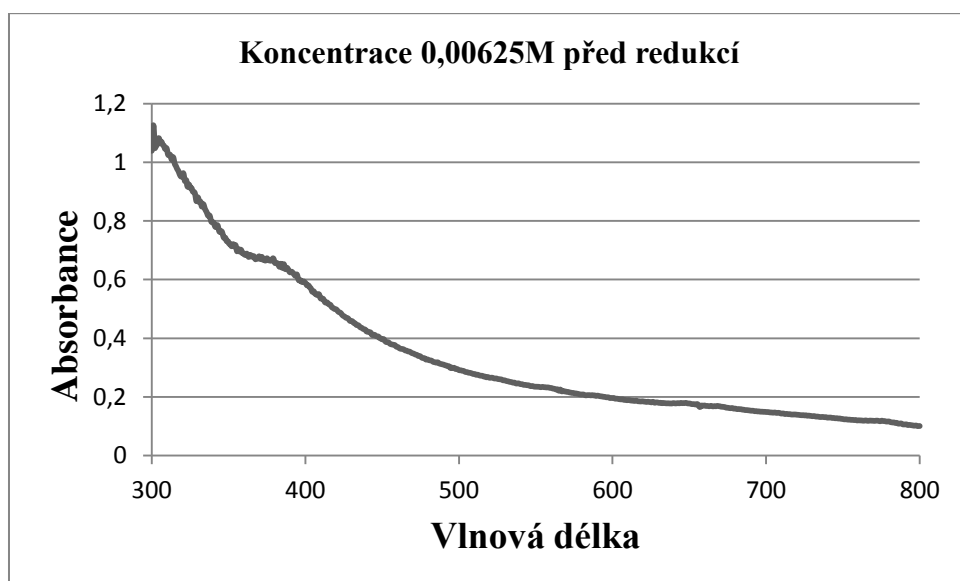
Dochází během zahřívání ke změnám pozorovatelných pouhým okem. Z počátku čirý zelený roztok se postupně zakaluje. Příčinou je nově vznikající koloid hydroxidu nikelnatého.

Bylo provedeno měření na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím na principu dynamického rozptylu (DLS) a také byla proměřena u všech vzorků absorbance na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Německo). Hodnoty měření jsou uvedeny v tabulce č. 3.

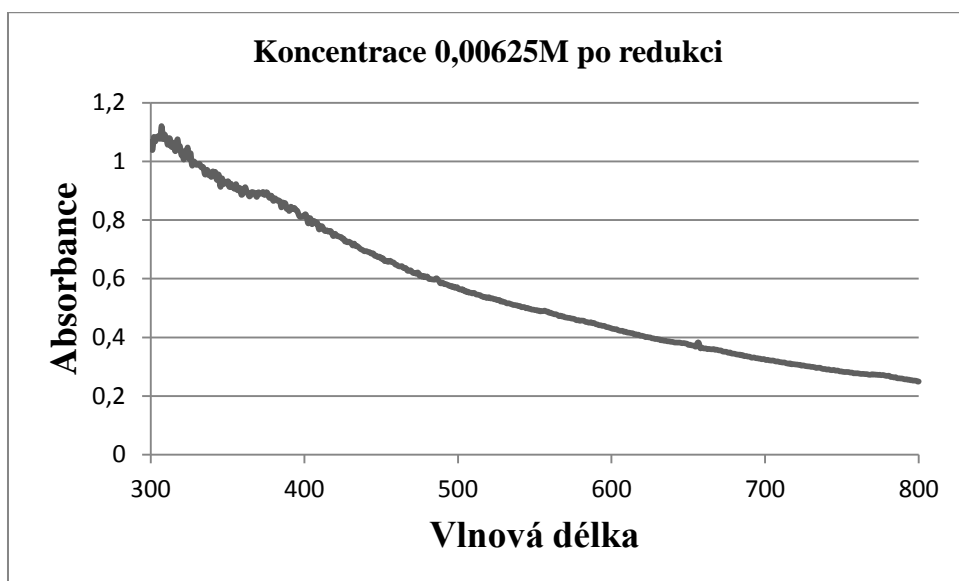
Tabulka č. 3: Výsledky přípravy koloidu hydroxidu nikelnatého a niklu při stabilizaci pomocí želatiny

NiCl ₂ .6H ₂ O		Absorbance		Polydisperzita		Velikost částic (nm)	
			Po redukci		Po redukci		Po redukci
+	0,025M	0,5791	0,6441	0,054	0,068	271,7	273,2
	0,0125M	1,7346	3,2898	0,164	0,147	318,8	269,6
	0,00625M	1,1260	1,0866	0,087	0,058	292,4	294,9
	0,003125M	1,3339	1,0716	0,100	0,075	246,7	240,9
	0,0015625M	0,1177	0,3327	0,311	0,459	235,3	153,1
	0,00078125M	0,1701	0,6109	0,242	0,509	346,7	84,2

Pozn.: Všechny roztoky po redukci byly pro měření na přístroji DLS i na UV/VIS 5x zředěné.



Obr. 2: Graf závislosti absorbance na vlnové délce koloidu u hydroxidu nikelnatého stabilizovaného pomocí želatiny (koncentrace 0,00625M) před redukcí



Obr. 3: Graf závislosti absorpance na vlnové délce u koloidu niklu stabilizovaného pomocí želatiny (koncentrace 0,00625M) po redukcí hydroxidu nikelnatého

Pozn.: Pro grafické znázornění UV/VIS spekter byla vybrána pouze jedna dvojice spekter jako ukázka výsledku realizovaných experimentů.



Obr. 4: koloidní částice hydroxidu nikelnatého při použití želatiny

3.3.1.2 Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného polyakrylovou kyselinou (doba varu 30 minut)

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 297,12 mg $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a po rozpuštění se tak získá roztok NiCl_2 o koncentraci 0,025 M. Do roztoku nikelnaté soli se

odpipetují 3 ml 1% roztoku polyakrylové kyseliny (použita byla PAA o molekulové hmotnosti 15 a 100 kDa) a 0,625 M roztoku močoviny (375,4 mg pevné močoviny se rozpustí v 10 ml destilované vody). Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a nechá se vařit 30 minut. Neobdobně byly připraveny další 2 roztoky s koncentrací sníženou vždy na poloviční koncentraci nikelnaté soli oproti předchozímu experimentu, tedy připraveny byly tyto koncentrace: 0,0125M, 0,00625M. Po ukončení hydrolýzy byly připravené koloidy hydroxidu nikelnatého proměřeny na přístroji DLS a stanovena velikost částic a rovněž byly na spektrofotometru změřena absorpční spektra tohoto koloidu. Poté byl připravený koloid hydroxidu nikelnatého zredukován přidavkem 5 ml roztoku tetrahydroboritanu sodného o koncentraci $0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Během redukce došlo ke změně zabarvení koloidu ze zelené barvy na černou barvu. Takto připravený koloid nanočástic niklu byl opět proměřen na přístroji DLS a změřeno UV/VIS spektrum.

Výsledky a diskuze:

Dochází během zahřívání ke změnám pozorovatelných pouhým okem. Z počátku čirý zelený roztok se postupně zakaluje. Nevznikají však částice hydroxidu nikelnatého o velikosti nanočástic, ale částice o velikosti mikročástic (měření, tab. č. 4). Proto byla v dalším postupu zkrácena doba varu z 30 minut na 5 minut (pouze do zakalení roztoku) a použita byla pouze polyakrylová kyselina o molární hmotnosti 250 kDa.

Bylo provedeno měření na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím na principu dynamického rozptylu (DLS) a také byla proměřena u všech vzorků absorbance na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Německo). Hodnoty měření jsou uvedeny v tabulce č. 4. Třetí koncentrace byla proměřena na přístroji Zeta Sizer (Malvern Instruments)

Tabulka č. 4: Výsledky přípravy koloidu hydroxidu nikelnatého a niklu při stabilizaci pomocí polyakrylové kyseliny (15 kDa)

NiCl ₂ .6H ₂ O		Polydisperzita		Velikost částic (nm)	
			Po redukci		Po redukci
+ 3ml polyakr ylové kyseliny	0,025M	0,005	0,046	4013,3	1154,9
	0,0125M	0,090	0,145	4943,4	715,0
	0,00625M	0,769	0,862	5559	1795

Pozn.: Všechny roztoky po redukci byly pro měření na přístroji DLS i na UV/VIS 5x zředěné.



Obr. 5: Důkaz vzniku mikročástic při použití polyakrylové kyseliny (15 kDa)

3.3.1.3 Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného polyakrylovou kyselinou (doba varu 5 minut)

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 297,12 mg NiCl₂.6H₂O a po rozpuštění se tak získá roztok NiCl₂ o koncentraci 0,025 M. Do roztoku nikelnaté soli se odpipetují 3 ml 1% roztoku polyakrylové kyseliny (použita byla PAA o molekulové hmotnosti 250 kDa) a 0,625 M roztoku močoviny (375,4 mg pevné močoviny se rozpustí v 10 ml destilované vody). Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a nechá se vařit 5 minut. Neobdobně bylo připraveno dalších 5 roztoků s koncentrací sniženou vždy na poloviční koncentraci nikelnaté soli oproti předchozímu experimentu, tedy připraveny byly tyto koncentrace: 0,0125M, 0,00625M, 0,003125M, 0,0015625M, 0,00078125M. Po ukončení hydrolyzy byly připravené koloidy hydroxidu nikelnatého proměřeny na přístroji

DLS a stanovena velikost částic a rovněž byly na spektrofotometru změřena absorpční spektra tohoto koloidu. Poté byl připravený koloid hydroxidu nikelnatého zredukován přidavkem 5 ml roztoku tetrahydroboritanu sodného o koncentraci $0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Během redukce došlo ke změně zabarvení koloidu ze zelené barvy na černou barvu. Takto připravený koloid nanočástic niklu byl opět proměřen na přístroji DLS a změřeno UV/VIS spektrum.

Výsledky a diskuze:

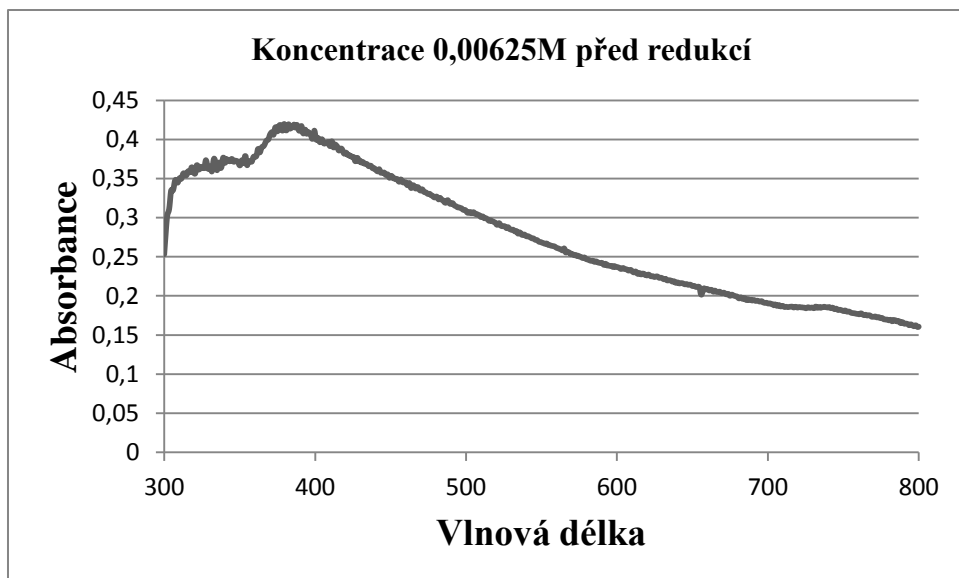
Dochází během zahřívání ke změnám pozorovatelných pouhým okem. Z počátku čirý zelený roztok se postupně zakaluje, až je zakalený (asi 5 minut varu), tak se odstaví. Příčinou je nově vznikající koloid hydroxidu nikelnatého.

Bylo provedeno měření na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím na principu dynamického rozptylu (DLS) a také byla proměřena u všech vzorků absorbance na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Německo). Hodnoty měření jsou uvedeny v tabulce č. 5.

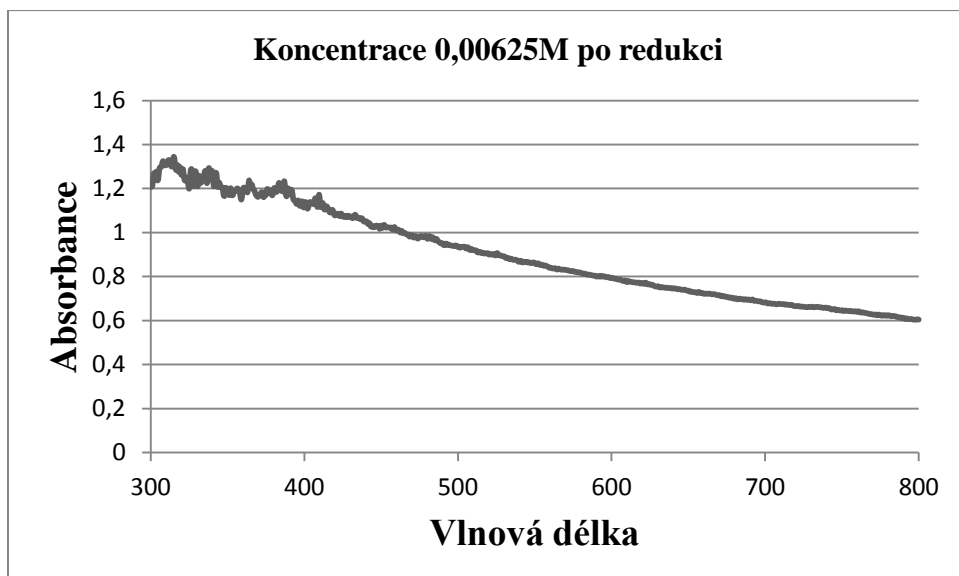
Tabulka č. 5: Výsledky přípravy koloidu hydroxidu nikelnatého a niklu při stabilizaci pomocí polyakrylové kyseliny (250 kDa)

NiCl ₂ ·6H ₂ O		Polydisperzita		Velikost částic (nm)	
			Po redukci		Po redukci
+	0,025M	0,011	0,254	1202	3030,5
	0,0125M	0,058	0,353	1605,6	3331,4
	0,00625M	0,319	0,245	2035,1	75,5
	0,003125M	0,192	0,302	329,5	115,4
	0,0015625M	0,322	0,419	18 244,4	74,8
	0,00078125M	0,445	0,289	14742,3	2,1

Pozn.: Všechny roztoky po redukci byly pro měření na přístroji DLS i na UV/VIS 5x zředěné.

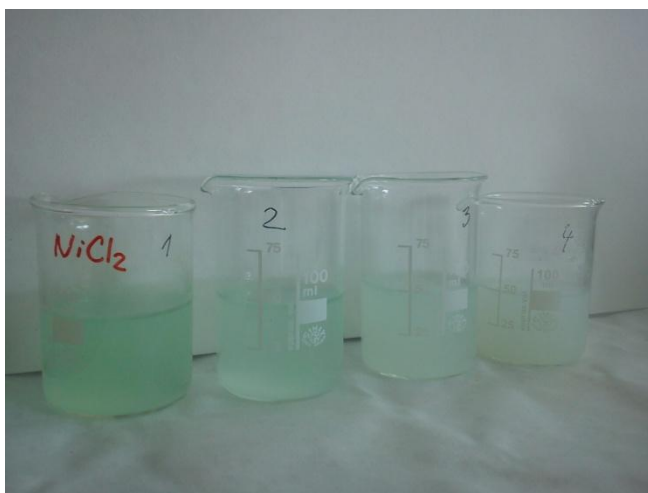


Obr. 6: Graf závislosti absorbance na vlnové délce koloidu u hydroxidu nikelnatého stabilizovaného pomocí polyakrylové kyseliny (koncentrace 0,00625M) před redukcí



Obr. 7: Graf závislosti absorbance na vlnové délce u koloidu niklu stabilizovaného pomocí polyakrylové kyseliny (koncentrace 0,00625M) po redukcí hydroxidu nikelnatého.

Pozn.: Pro grafické znázornění UV/VIS spekter byla vybrána pouze jedna dvojice spekter jako ukázka výsledku realizovaných experimentů.



Obr. 8: Řada prvních čtyř koncentrací koloidu hydroxidu nikelnatého při použití polyakrylové kyseliny (250 kDa)

3.3.1.4 Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného pomocí polyvinylalkoholu

Do 23 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 297,12 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a po rozpuštění se tak získá roztok NiCl_2 . Do roztoku nikelnaté soli se odpipetuje 30 ml 0,1% roztoku polyvinylalkoholu a 0,625 M roztoku močoviny (375,4 mg pevné močoviny se rozpustí v 10 ml destilované vody). Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a nechá se vařit 30 minut. Po ukončení hydrolyzy byly připravené koloidy hydroxidu nikelnatého proměřeny na přístroji DLS a stanovena velikost částic a rovněž byly na spektrofotometru změřena absorpční spektra tohoto koloidu. Poté byl připravený koloid hydroxidu nikelnatého zredukován přídatkem 5 ml roztoku tetrahydroboritanu sodného o koncentraci $0,06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Během redukce došlo ke změně zbarvení koloidu ze zelené barvy na černou barvu. Takto připravený koloid nanočástic niklu byl opět proměřen na přístroji DLS a změřeno UV/VIS spektrum.

Výsledky a diskuze:

Dochází během zahřívání ke změnám pozorovatelných pouhým okem. Z počátku čirý zelený roztok se postupně zakaluje. Nevznikají však částice nikelnaté soli o velikosti nanočástic, ale částice o velikosti mikročástic, a proto jsme roztok neproměřovali.

3.3.1.5 Příprava koloidu hydroxidu nikelnatého stabilizovaného pomocí polyakrylové kyseliny i želatiny

Do 50 ml destilované vody v kádince (100 ml) se nasype 297,12 mg $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a po rozpuštění se tak získá roztok NiCl_2 o koncentraci 0,025 M. Do roztoku nikelnaté soli se

odpipetují 3 ml 1% roztoku polyakrylové kyseliny (použita byla PAA o molekulové hmotnosti 250 kDa) a 0,625 M roztoku močoviny (375,4 mg pevné močoviny se rozpustí v 10 ml destilované vody). Takto připravená reakční směs se zahřeje k varu a nechá se vařit 5 minut. Neobdobně bylo připraveno dalších 5 roztoků s koncentrací sniženou vždy na poloviční koncentraci nikelnaté soli oproti předchozímu experimentu, tedy připraveny byly tyto koncentrace: 0,0125M, 0,00625M, 0,003125M, 0,0015625M, 0,00078125M. Po ukončení hydrolyzy byly připravené koloidy hydroxidu nikelnatého proměřeny na přístroji DLS a stanovena velikost částic a rovněž byly na spektrofotometru změřena absorpční spektra tohoto koloidu. Poté byl připravený koloid hydroxidu nikelnatého zredukován přidavkem 5 ml roztoku tetrahydroboritanu sodného o koncentraci 0,06 mol.dm⁻³. Během redukce došlo ke změně zabarvení koloidu ze zelené barvy na černou barvu. Takto připravený koloid nanočástic niklu byl opět proměřen na přístroji DLS a změřeno UV/VIS spektrum.

Výsledky a diskuze:

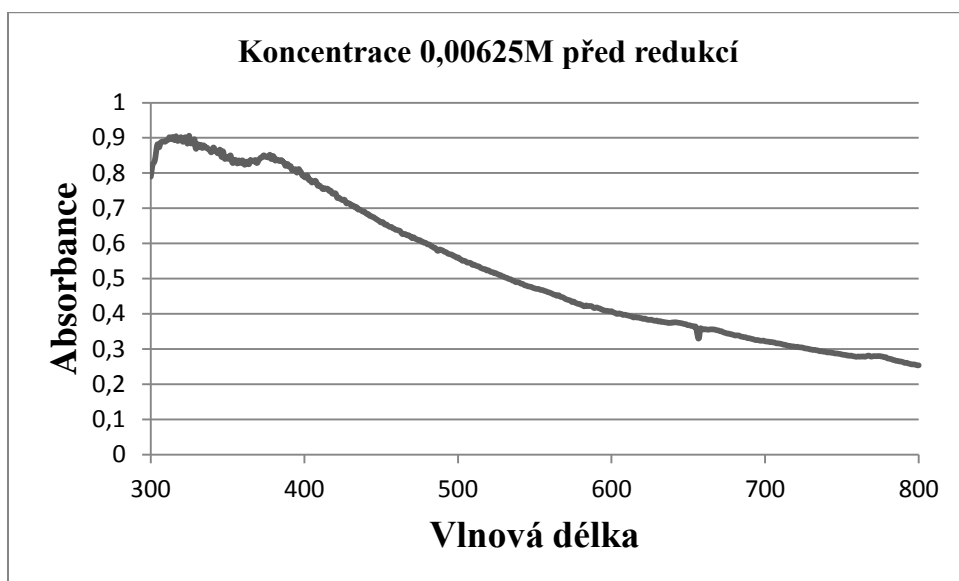
Dochází během zahřívání ke změnám pozorovatelných pouhým okem. Z počátku čirý zelený roztok se postupně zakaluje, až je zakalený (asi 5 minut varu), tak se odstaví. Příčinou je nově vznikající koloid hydroxidu nikelnatého.

Bylo provedeno měření na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA), pracujícím na principu dynamického rozptylu (DLS) a také byla proměřena u všech vzorků absorbance na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Německo). Hodnoty měření jsou uvedeny v tabulce č. 6.

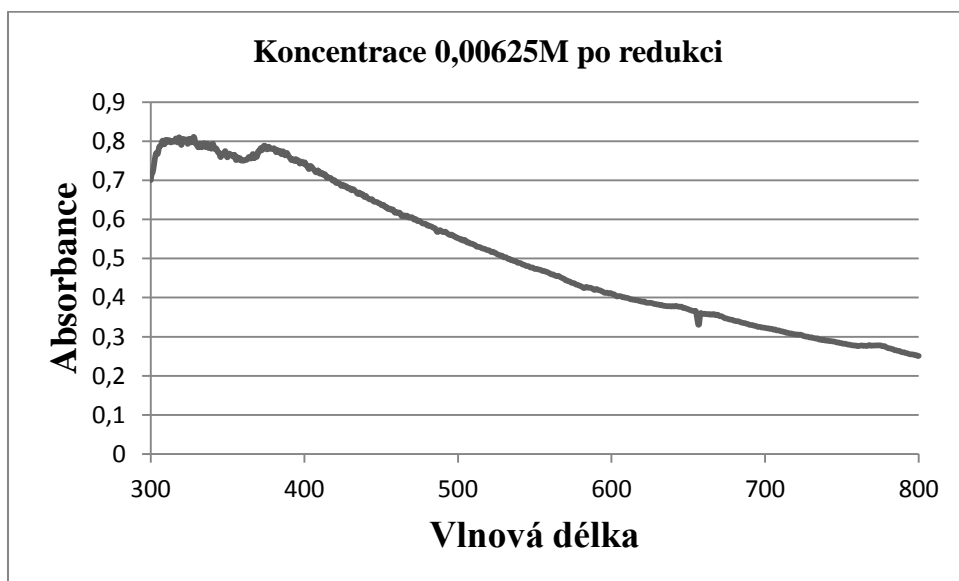
Tabulka č. 6: Výsledky přípravy koloidu hydroxidu nikelnatého a niklu při stabilizaci pomocí polyakrylové kyseliny (250 kDa) i želatiny

NiCl ₂ .6H ₂ O		Polydisperzita		Velikost částic (nm)	
			Po redukci		Po redukci
+ 3 ml polyakr ylové kyseliny + 3 ml želatiny	0,025M	0,302	0,395	2926,5	1283,5
	0,0125M	0,174	0,326	934,7	306,9
	0,00625M	0,133	0,233	1001,7	1053,9
	0,003125M	0,310	0,355	724,3	1524,9
	0,0015625M	0,299	1,130	135,8	117
	0,00078125M	0,445	0,866	107,5	31,2

Pozn.: Všechny roztoky po redukci byly pro měření na přístroji DLS i na UV/VIS 5x zředěné.

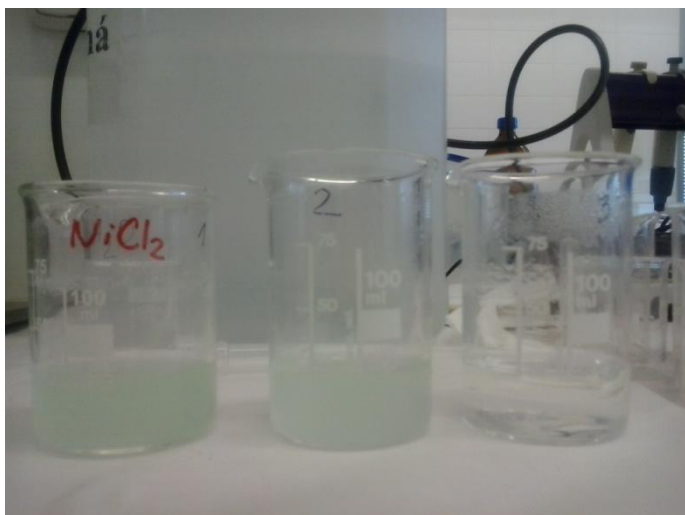


Obr. 9: Graf závislosti absorbance na vlnové délce koloidu u hydroxidu nikelnatého stabilizovaného pomocí polyakrylové kyseliny (koncentrace 0,00625M) i želatiny před redukcí

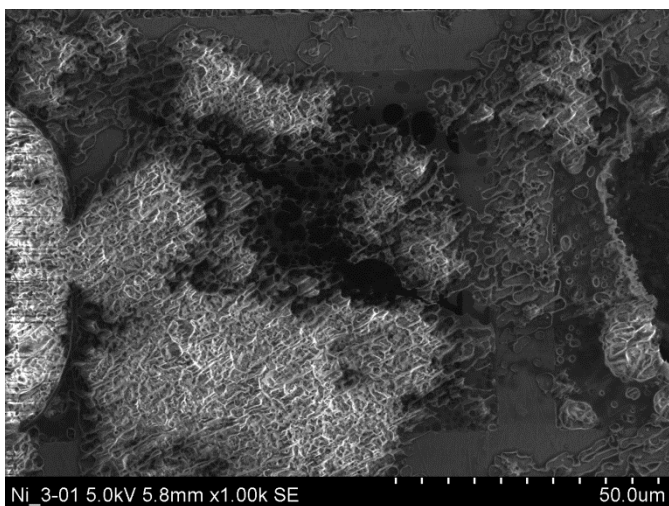


Obr. 9: Graf závislosti absorbance na vlnové délce u koloidu niklu stabilizovaného pomocí polyakrylové kyseliny (koncentrace 0,00625M) i želatiny po redukcí hydroxidu nikelnatého.

Pozn.: Pro grafické znázornění UV/VIS spekter byla vybrána pouze jedna dvojice spekter jako ukázka výsledku realizovaných experimentů.



Obr. 11: : Řada prvních tří koncentrací koloidu hydroxidu nikelnatého při použití polyakrylové kyseliny (250 kDa) i želatiny



Obr. 12: Fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu koloidu niklu stabilizovaného pomocí polyakrylové kyseliny (koncentrace 0,00625M) i želatiny

4 ZÁVĚR

Při přípravě koloidních částic (nanočástic) hydroxidu nikelnatého jsem použila několik způsobů vycházejících z hydrolýzy nikelnaté soli pomocí močoviny za stabilizace vybranými polymerními látkami. Z těchto stabilizátorů se osvědčila pouze želatina a částečně polyakrylová kyselina o molární hmotnosti 250 kDa. Se želatínou bylo možné připravit částice hydroxidu nikelnatého s velikostí v řádech nanometrů, (viz tab. č. 3). Při použití polyakrylové kyseliny o molární hmotnosti 250 kDa a po době varu 5 minut byly připraveny nanočástice jen u nižších použitých koncentrací nikelnaté soli (0,00625M, 0,003125M a 0,0015625M) a to i po redukci na nanočástice niklu provedené roztokem tetrahydridboritanu sodného. U ostatních použitých koncentrací vycházela velikost částic v řádech mikrometrů (viz tab. č. 5).

5 SUMMARY

In the preparation of colloidal particles (nanoparticles) nickel hydroxide I used several methods based on hydrolysis of urea using nickel salts for stabilization of selected polymeric materials. Of these stabilizers have proved only partially gelatin and polyacrylic acid of molecular weight 250 kDa. Gelatin to prepare nickel hydroxide particles with sizes in the order of nanometers (see tab. 3). When using polyacrylic acid of molecular weight 250 kDa and after the boiling 5 minutes nanoparticles were prepared only at lower concentrations used nickel salts (0.00625 M, 0.0015625 M, 0.003125 M) and even after reducing the nickel nanoparticles made solution of sodium borohydride . For other concentrations used were based particle size in the order of micrometers (see tab. 5).

6 POUŽITÁ LITERATURA

1. Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, vydavatelství Vysoké školy chemicko-technologické, Praha 2005.
2. <http://www.prvky.com/> (staženo 22.3.2013)
3. <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/> (staženo 22.3.2013)
4. Kvítek L., Panáček A.: *Koloidní chemie*, vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc 2007.
5. VÍTEK F., RAKOVIČ M.: *Základy lékařské biofyziky*, Karolinum, Praha 1997.
6. Klouda P.: *Fyzikální chemie*, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 1997.
7. Pouchlý J.: *Fyzikální chemie koloidních soustav*, SNTL, Praha 1960.
8. Ščukin E.D., Percov A.V., Amelinová E.A.: *Koloidní chemie*, Academia, Praha 1990.
9. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle> (staženo 23.3.2013)
10. <http://www.nanotrade.cz/> (staženo 23.3.2013)
11. <http://nanotechnologie.vsb.cz/> (staženo 23.3.2013)
12. Gažo J. a kolektiv: *Všeobecná a anorganická chémie*, ALFA, Bratislava 1974.
13. N.N.Greenwood, A.Earnshaw: *Chemie prvků - svazek II.*, Informatorium, Praha 1993.
14. http://cs.wikipedia.org/wiki/Chlorid_nikelnaty (staženo 5.4.2013)
15. Medenbach O., Sussiecková-Fornefeldová C.: *Minerály*, Nakladatelství Ikar, Praha 1995
16. <http://www.bochemie.cz/produkty-a-z/hydroxid-nikelnaty-mlety-1.aspx> (staženo 11.4.2013)
17. <http://www.nature.nanotechnology.com/> (staženo 17.4.2013)
18. Coudun C., Amblard E., Guihaumé J., Hochepped J.-F.: *Catalysis Today* 124, 49-54, 2007.
19. Poul L., Ammar S., Jouini N., Fievet F.: *Journal of Sol – Gel Science and Technology* 26, 261-265, 2003. 37
20. J.Šubrt, Štengl V., Bakardjieva S., Szatmary L.: *Powder Technology* 169, 33-40, 2006.

