

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
Katedra fyzikální chemie



ŠTÚDIUM METÓD SYNTÉZY ANIZOTROPNÝCH NANOČASTÍC STRIEBRA
BAKALÁRSKÁ PRÁCA

Autor:
Študijný program:
Študijný obor:
Forma štúdia:

Matúš Zelný
B1407 - Chemie
Aplikovaná chemie
Prezenčná

Vedúci práce:

RNDr. Aleš Panáček, PhD.

V Olomouci 2014

PREHLÁSENIE

Čestne prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracoval sám a výlučne s použitím zdrojov, ktoré sú uvedené v závere práce v zozname použitej literatúry.

V Olomouci dňa

.....
podpis

POĎAKOVANIE

V prvom rade sa chcem poďakovať S.P. za nehynúcu podporu, povzbudenie a prejavovaný záujem o moje štúdium, za krásnych necelých 23 rokov, za úžasné spoločné chvíle, za všetko chutné pod zub, čoho sa mi od tejto skvelej osoby dostalo a za vyčarenie úsmevu na tvári pri poslednom stretnutí.

Ďakujem vedúcemu mojej bakalárskej práce RNDr. Alešovi Panáčkovi, PhD. za usmerňovanie pri práci, čas venovaný konzultáciám i trpezlivosť, s ktorou prijímal moje chaotické správy o výsledkoch realizovaných pokusov.

Ďalej patrí moje poďakovanie študentkám doktorského štúdia: Mgr. Anne Balzerovej za prípravu vrstiev a niekoľko cenných rád a Mgr. Ariane Fargašovej za SERS merania koloidov, ktoré som pripravil.

Moja vďaka patrí aj doc. Ing. Dušanovi Pudišovi, PhD. z Katedry fyziky Elektrotechnickej fakulty Žilinskej univerzity v Žiline za čas venovaný meraniu a zisťovaniu vlastností niekoľkých mnou pripravených koloidov na špecializovaných prístrojoch. Tiež Ing. Ide Berthotyovej za pomoc s prekladmi abstraktu, úvodu a záveru do anglického jazyka a Mgr. Márii Jakubcovej za materiálnu podporu.

Na záver, no v neposlednom rade, ďakujem svojej rodine i všetkým priateľom a známym v mojom okolí, ktorí ma neúnavne podporovali počas štúdia i pri písaní práce.

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKÁCIA

Autor	Matúš Zelný
Názov práce	Štúdium metód syntézy anizotropných nanočastíc striebra
Typ práce	Bakalárska
Pracovisko	Katedra fyzikálnej chemie
Vedúci práce	RNDr. Aleš Panáček, PhD.
Rok obhajoby práce	2014

Abstrakt

Hlavným cieľom tejto práce bolo štúdium metód syntézy anizotropných nanočastíc striebra a ich jedнокroková príprava. Úspechom bola príprava koloidu, ktorý, ako naznačovalo UV/VIS spektrum a ako ukázali snímky z TEM, obsahoval prevažne anizotropné nanočastice striebra – tyčinky („nanorods“). Metóda použitá na prípravu anizotropných nanočastíc, inšpirovaná inou vedeckou prácou, je rovnako dvojkroková ako spomenutá práca. V prípade tejto práce však bolo použité iné slabé redukčné činidlo a výsledky sú reprodukovateľné, z čoho vyplýva, že možno anizotropné nanočastice striebra dvojkrokovovo pripraviť redukciou borohydridom a následným pridaním hydrazínu.

Dvojkroková príprava nie je veľmi ideálna kvôli náročnejšej reprodukcii výsledkov, keďže záleží na rýchlosti i plynulosti nástreku a na časovom rozpätí medzi nástrekmi jednotlivých redukčných činidiel. Preto sa táto práca venuje aj jednokrokovej príprave anizotropných nanočastíc striebra variovaním pridávaných objemov borohydridu sodného, hydrazínu a citranu draselného použitých pri príprave i vplyvu tenzidov na priebeh reakcie a jej výsledky.

Kľúčové slová	anizotropné nanočastice striebra, jednokroková syntéza, redukcia borohydridom sodným, redukcia tetrahydridoboritanom sodným, redukcia hydrazínom
Počet strán	49
Jazyk	Slovenský

BIBLIOGRAPHIC IDENTIFICATION

Author	Matúš Zelný
Title	Study of synthetic methods for anisotropic silver nanoparticles
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	RNDr. Aleš Panáček, PhD.
Year of presentation	2014
Abstract	Realized work is about studies of two-step and one-step methods for synthesis of anisotropic silver nanoparticles. There was certain success when prepared colloid with nanorods (as shown by UV/VIS spectrometry and confirmed by TEM) changing a before-known method and using different weak reducing agent (in the case of this work - hydrazine hydrate) added after sodium borohydride addition. There are a kind of problems with reproduction of two-step method results, so this work is also trying to prepare anisotropic silver nanoparticles by one-step method varying volume of sodium hydride, hydrazine hydrate and potassium dihydrogen citrate used in reactions.
Keywords	anisotropic silver nanorticles, one-step synthesis, reduction by sodium borohydride, reduction by hydrazine hydrate
Number of pages	49
Language	Slovak

ÚVOD.....	9
1 DISPERZNÉ SÚSTAVY	11
1.1 Delenie disperzných sústav	11
1.1.1 DELENIE PODĽA POČTU FÁZ	11
1.1.1.1 Heterogénna disperzná sústava	11
1.1.1.2 Homogénna disperzná sústava	12
1.1.2 DELENIE PODĽA TVARU ČASTÍC	12
1.1.2.1 Prvá možnosť delenia	12
1.1.2.2 Druhá možnosť delenia	13
1.1.3 DELENIE PODĽA INTERAKCIÍ MEDZI DISPERZNÝM PODIELOM A DISPERGENSOM	13
1.1.4 DELENIE PODĽA DISTRIBÚCIE VEĽKOSTI ČASTÍC	13
1.1.5 DELENIE PODĽA VEĽKOSTI ČASTÍC	14
1.1.5.1 Stupeň disperzity	14
1.1.6 ĎALŠIE DELENIA	15
2 KOLOIDNÉ SÚSTAVY	16
2.1 Delenie koloidných sústav	16
2.1.1 LYOFÓBNE DISPERZIE.....	16
2.1.2 LYOFILNÉ KOLOIDY	17
2.1.2.1 Vysokomolekulárne látky	17
2.1.3 ASOCIATÍVNE koloidy.....	18
2.1.3.1 Micely a kritická micelárna koncentrácia	19
2.1.4 GÉLY	20
2.2 Kinetické vlastnosti koloidných sústav	21
2.2.1 TEPELNÝ POHYB MOLEKÚL A BROWNOV POHYB.....	21
2.2.2 DIFÚZIA.....	22
2.2.3 OSMÓZA	23
2.2.4 SEDIMENTÁCIA.....	24
2.2.4.1 Sedimentačná rýchlosť v gravitačnom poli.....	24
2.2.4.2 Sedimentačná rovnováha v gravitačnom poli	25
2.2.4.3 Sedimentačná rýchlosť v odstredivom poli.....	25
2.2.4.4 Sedimentačná rovnováha v odstredivom poli	26
2.3 Elektrokinetické vlastnosti koloidných sústav	26
2.4 Optické vlastnosti koloidných sústav.....	27
2.4.1 ROZPTYL ŽIARENIA	27
2.4.1.1 Opalescencia.....	28
2.4.1.2 Tyndallov jav.....	29

2.4.1.3	Turbidita, turbidancia a turbidimetria	29
2.4.2	ABSORPCIA ŽIARENIA.....	30
2.4.3	OSTATNÉ JAVY	30
2.5	Reologické vlastnosti disperzných sústav	31
2.5.1	VISKOZITA.....	31
2.5.2	(NE-)NEWTONOVSKÉ KVAPALINY	32
3	STRIEBORNÉ NANOČASTICE A KOLOIDY STRIEBRA.....	33
3.1	Metódy prípravy nanočastíc striebra	33
3.1.1	KONDENZAČNÉ METÓDY	33
3.1.1.1	Chemická redukcia	34
3.1.1.2	Redukcia pôsobením ultrazvuku	35
3.1.1.3	Fotochemická redukcia	35
3.1.2	DISPERGAČNÉ METÓDY	35
3.1.2.1	Laserová ablácia	35
3.2	Využitie nanočastíc striebra	36
3.3	Anizotropné nanočastice striebra	37
3.3.1	„NANOPLATES“ (PLANÁRNE NANOČASTICE).....	38

ÚVOD

Laik by povedal, že koloidné sústavy a všetko, čo s nimi súvisí, sú vecou tejto doby, záležitosťou prelomu 20. a 21. storočia. Je to najmä preto, že sa v súčasnosti dostáva výskum v tejto oblasti chémie do popredia. Opak je pravdou. S koloidnými sústavami sa stretávame nie len v laboratóriách, ale aj v prírode okolo nás. A nemožno povedať, že sa jedná výlučne o predmet štúdií a výtvor uplynulých desaťročí. Koloidné systémy tu boli už v minulosti. Hmla, ako príklad koloidnej sústavy je na Zemi od vzniku atmosféry, dym sa objavil pri prvom požiari ihličnatých lesov v prvohorách spôsobenom bleskom, ktorý uderil do stromu. Dym, ďalší príklad koloidného systému sa objavuje i neskôr, keď ľudia začali zakladať ohne a najvýraznejšie sa objavuje od začiatku priemyselnej revolúcie. S tou súvisí aj pena (ďalšia spomedzi koloidných sústav) a s ňou spojené bublinky mydla a saponátov. Aj v tomto prípade, pena bola na Zemi už dávno, napríklad pod vodopádmi alebo na rašeliniskách.

Ku koloidným sústavám možno zaradiť aj sklá zafarbené jemne rozptýlenými kovmi. [8] Tieto boli známe už v starovekej Číne, pričom vtedy vôbec netušili, že sa stretávajú s koloidnými systémami. [prednášky predmetu KRS/KOCH]

Koloidné systémy teda nie sú ničím novým a výnimočným, hoci ich výnimočnosť spočíva v niektorých ich vlastnostiach. Aj preto sa za uplynulé desaťročia tak veľmi dostali do popredia vedeckých záujmov a obzvlášť veľká pozornosť sa venuje nanočasticiam koloidných systémov.

Cielená príprava nanočastíc striebra požadovaných vlastností však zďaleka nie je vyriešenou úlohou súčasného materiálového výskumu. Vo všetkých vyvíjaných aplikáciách nanotechnológií zohráva významnú úlohu veľkosť, morfológia, stabilita i stav povrchu použitých nanočastíc. [16] Aj z tohto dôvodu vznikla táto práca (i, konkrétne, téma tejto práce), ako reakcia na potrebu prípravy anizotropných nanočastíc, teda nanočastíc striebra s požadovanými vlastnosťami.

Táto práca sa po teoretickom úvode venovanom disperzným sústavám a ich deleniu, koloidným systémom a ich vlastnostiam, či už kinetickým, elektrokinetickým, optickým alebo reologickým a nanočasticiam striebra, ich vlastnostiam, príprave i použitiu, venuje v praktickej časti príprave nanočastíc; príprave koloidných roztokov striebra obsahujúcich predovšetkým anizotropné nanočastice striebra redukciou tetrahydridoboritanom sodným ako silným redukčným činidlom doplneným o slabšie redukčné činidlo - hydrazín.

Hlavnou snahou bola príprava iných než sférických nanočastíc striebra, čo sa obmenou inej známej metódy ich prípravy a jej zjednodušením podarilo. Zatiaľ je však známy iba postup prípravy dvojkrokovou metódou, ktorá, ako som naznačil, je ekvivalentom už popísaného spôsobu, avšak za použitia iného slabého redukčného činidla. Táto práca sa tiež venuje, snahám o jednokrokovú prípravu anizotropných nanočastíc striebra použitím zmesi borohydridu sodného s hydrazínom. Doterajšími pokusmi bolo zistené, že obmeny pridávaných objemov oboch redukčných činidiel nemajú vplyv na prípravu anizotropných nanočastíc striebra v jednom kroku, je možné, že sa to podarí v budúcnosti pri ďalších pokusoch variováním objemov iných zložiek použitých pri príprave.

TEORETICKÁ ČASŤ

1 DISPERZNÉ SÚSTAVY

Disperzné sústavy, inak disperzie, či disperzné systémy predstavujú viaczložkové systémy pozostávajúce aspoň z dvoch fáz alebo zložiek. [1,2,3] Jedná sa o termodynamické systémy zložené minimálne z dvoch chemicky alebo fázovo odlišných druhov hmoty. Deje a rovnováha v disperzných systémoch sú vo veľkej miere dané silami pôsobiacimi na fázových rozhraniach. [4]

Prvou zložkou disperzie je disperzná fáza, označovaná aj ako disperzný podiel, či disperzum. Druhou časťou je disperzné prostredie (dispergens), ktoré tvorí spojitú časť (homogénne kontinuum) disperznej sústavy (tzn., že jeho spojitosť ostala zachovaná [3]) a v ktorom je jemne rozptýlený disperzný podiel. [1] Disperzný podiel je vo forme častíc rozptýlený v disperznom prostredí. Disperzum môže, no nemusí predstavovať samostatnú fázu a svojím chemickým zložením sa od dispergenu môže, ale aj nemusí odlišovať. Na základe toho rozlišujeme disperznú fázu a disperznú zložku. [2]

1.1 Delenie disperzných sústav

1.1.1 DELENIE PODĽA POČTU FÁZ

Disperzné sústavy rozlišujeme na základe prítomnosti fázového rozhrania medzi disperzum a dispergensom na heterogénne (rôznorodé) a homogénne (rovnorodé). [1]

Väčšina disperzií patrí k viaczložkovým systémom. Sú to jednak viaczložkové heterogénne sústavy a jednak viaczložkové homogénne systémy. Výnimočne vznikajú aj jednozložkové disperzné systémy, ktoré sú zásadne heterogénne a vyznačujú sa nestabilitou. Príkladom heterogénnej jednozložkovej disperznej sústavy je vlhká para. [2]

1.1.1.1 Heterogénna disperzná sústava

Rôznorodá disperzná sústava obsahuje dve fázy, pričom jedna z nich tvorí disperznú fázu a druhá dispergens. Medzi časticami dispergovanej fázy a disperzným prostredím, ktoré ich obklopuje, existuje hranica označovaná ako fázové rozhranie. [1] Základnou požiadavkou pre tvorbu heterogénneho disperzného systému je veľmi obmedzená rozpustnosť disperzného podielu v danom disperznom prostredí. [2]

Na základe skupenstva dispergenciu a disperzného podielu sa koloidné sústavy ďalej delia na sústavy s plynným prostredím (aerosoly), sústavy s kvapalným prostredím (lyosoly, emulzie, peny) a sústavy s tuhým prostredím (tuhé soly, tuhé emulzie, tuhé peny). V prípade hrubých disperzných systémov je delenie rovnaké, no príklady konkrétnych disperzií sú mierne odlišné, pre prehľadné porovnanie pozri tabuľku 1. [3]

Disperzné prostredie	Disperzný podiel	DISPERZIE	
		koloidné	hrubé
plynné	plynný	---	---
	kvapalný	aerosoly (hmla)	dážď, hmla
	pevný	aerosoly (dym)	prach, dym
kvapalné	plynný	peny	bublíny, peny
	kvapalný	emulzie	emulzie
	pevný	lyosoly (lyofóbne soly [3])	suspenzie
tuhé	plynný	tuhé peny (koloidné inklúzie [8])	tuhé peny, minerály s uzavretými plynmi
	kvapalný	tuhé emulzie	tuhé emulzie, minerály s uzavretými kvapôčkami
	pevný	tuhé soly	tuhé zmesi

Tabuľka 1 Klasifikácia heterogénnych systémov podľa skupenstva dispergenciu a disperzného podielu [2]

1.1.1.2 Homogénna disperzná sústava

Rovnorodá disperzná sústava obsahuje dve zložky, ale iba jednu fázu. Jedna zložka tvorí disperznú fázu a druhá disperzné prostredie. Zložka disperzného podielu je v zložke tvoriacej dispergenciu rozptýlená v tak drobných časticiach, ktorými môžu byť atómy, molekuly, či ióny, že o fázovom rozhraní nemožno uvažovať. Príkladom homogénnej, jednofázovej, dvojzložkovej disperznej sústavy je roztok cukru rozpusteného vo vode. [1]

1.1.2 DELENIE PODĽA TVARU ČASTÍC

Ďalej možno disperzie rozdeľovať na základe tvaru dispergovaných častíc. Tu sa nám ponúkajú hneď dve možnosti delenia.

1.1.2.1 Prvá možnosť delenia

Keď sústava obsahuje častice výlučne jedného tvaru, označujeme ju ako homodisperznú. Avšak, ak sú v nej častice rôznych tvarov, hovoríme o heterodisperznej sústave. [1]

1.1.2.2 Druhá možnosť delenia

V tejto možnosti delenia podľa tvaru dispergovaných častíc rozoznávame tri typy systémov: prvé sú globulárne disperzné (používa sa aj označenie korpuskulárne disperzné [4]) a sú mikrodisperzné vo všetkých troch smeroch. [1,2] Tieto systémy obsahujú izometrické častice a jedine v prípade tohto systému, systému s izometrickými časticami, sú údaje o lineárnom rozmere častíc jednoznačné. [3]

Okrem globulárnych systémov s izometrickými časticami existujú aj systémy s anizometrickými časticami: laminárne disperzné systémy (doštičky alebo lamely, ktoré sú mikrodisperzné v dvoch smeroch) a systémy fibrilárne disperzné (tyčinky alebo vlákna, ktoré sú mikrodisperzné iba v jednom rozmere). [1,2] Anizometrické častice v prípade laminárne disperzných systémov majú jeden rozmer o rád menší, zatiaľ čo anizometrické častice fibrilárne disperzných systémov majú jeden rozmer o rád väčší. [3]

1.1.3 DELENIE PODĽA INTERAKCIÍ MEDZI DISPERZNÝM PODIELOM A DISPERGENSOM

Na základe rozdielnych interakcií dispergensu s disperzuom rozlišujeme disperzie lyofilné a lyofóbne. Lyofilné sústavy sa vyznačujú výraznou afinitou medzi časticami a prostredím, zatiaľ čo v prípade sústav lyofóbnych je afinita častíc k prostrediu veľmi nízka. [3]

1.1.4 DELENIE PODĽA DISTRIBÚCIE VEĽKOSTI ČASTÍC

V prípade, že majú všetky častice disperzného podielu rovnakú veľkosť, sústava sa nazýva monodisperzná (uniformná [2]). [1] K tejto možnosti však dochádza len veľmi zriedkavo, zväčša vznikajú len umelou prípravou za priaznivých podmienok. Možno ich pripraviť aj z ďalej spomenutých polydisperzných sústav frakcionáciou. [4,5]

Pokiaľ sa v sústave vyskytujú častice rôznych veľkostí, môžu nastať dve situácie: ak sústava obsahuje niekoľko rôzne veľkých častíc, hovoríme o paucidisperznej sústave. V momente, keď už obsahuje sústava veľké množstvo rôzne veľkých častíc, jedná sa o sústavu polydisperznú (neuniformnú [2]). [1, 3] Prípady týchto dvoch typov sústav sú omnoho častejšie a vznikajú nie len v prírode, ale v niektorých prípadoch aj v laboratórnych podmienkach, čo značne komplikuje štúdium vlastností disperzií. [5]

1.1.5 DELENIE PODĽA VEĽKOSTI ČASTÍC

Podľa veľkosti častíc disperzií sú tieto rozdelené na tri typy. Nemožno hovoriť o troch striktno oddelených skupinách, keďže sú medzi jednotlivými typmi plynulé prechody. [2]

Podľa veľkosti dispergovaných častíc, tzn. podľa stupňa disperzity, [1] rozoznávame disperzie analytické, kam patria roztoky pravé a to či už analytické, alebo molekulárne (prítomnosť dvoch alebo viacerých zložiek možno preukázať výlučne fyzikálne-chemickou analýzou [4]), ďalej disperzie koloidné (do tejto skupiny spadajú heterogénne koloidné disperzie, micelárne koloidy a koloidné roztoky) [3] a napokon disperzie hrubé, ktoré sa ďalej delia na disperzie mikrodisperzné (o rozmeroch častíc od 1 μm do 10 μm ; pričom tieto častice sú viditeľné optickými mikroskopmi [2]) a makrodisperzné (s časticami väčšími než 10 μm a pozorovateľnými voľným okom[2]). [1]

	analytické disperzie	koloidné disperzie	hrubé disperzie
veľkosť častíc	$d < 10^{-9} \text{ m}$	$10^{-9} \text{ m} < d < 10^{-6} \text{ m}$	$10^{-6} \text{ m} < d$
homo-/heterogenita	homogénne sústavy	mikroheterogénne sústavy	makroheterogénne sústavy
termodynamická stálosť	stále	stále i nestále	nestále
filtrovateľnosť	nefiltrovateľné	filtrovateľné cez ultrafiltre	filtrovateľné cez filtračný papier
difundujú	jednoducho	pomaly	vôbec
osmotický tlak	veľký	malý	zanedbateľný
schopnosť tvorby gélov	nevytvárajú	tvoria, je to pre ne charakteristické	tvoria, ale len výnimočne

Tabuľka 2 Delenie disperzných sústav podľa veľkosti dispergovaných častíc (kde d predstavuje veľkosť častíc) a ich základné vlastnosti [1,2,5]

1.1.5.1 Stupeň disperzity

Stupeň disperzity je veličina často používaná pri udávaní veľkosti častíc. Je významnou charakteristikou všetkých typov disperzií a je definovaný ako pomer povrchu S všetkých častíc k ich celkovému objemu V . Stupeň disperzity je mierou rozptýlenia látky. Táto veličina je úmerná recipročnej hodnote lineárneho rozmeru. V prípade častíc podobných svojím tvarom kocke je lineárnym rozmerom dĺžka hrany, ak sú častice guľovitého tvaru, je lineárnym rozmerom polomer gule. Niekedy sa stupeň disperzity stotožňuje sa recipročnou hodnotou najväčšieho rozmeru častíc disperzie. [3,5]

1.1.6 ĎALŠIE DELENIA

Okrem vyššie uvedených možností môžeme disperzie ďalej deliť podľa interakcií medzi disperznými časticami na systémy voľné (soly a koloidné roztoky) a viazané (gély, koncentrované suspenzie, pasty). [3]

Podľa počtu molekúl v disperznej časti rozlišujeme systémy monomolekulárne (analytické disperzie a roztoky makromolekúl) a polymolekulárne (lyosoly, micelárne koloidy a hrubé disperzie). [3]

2 KOLOIDNÉ SÚSTAVY

Koloidné sústavy, označované aj ako koloidné disperzie, koloidne disperzné sústavy (či sústavy mikroheterogénne, ako ich možno nazývať kvôli extrémne malým rozmerom častíc [7]), sú jedným z troch základných prípadov disperzných sústav. Koloidné disperzie sú významné predovšetkým vďaka ich unikátnym fyzikálne chemickým vlastnostiam. Ich špecifické správanie súvisí, okrem iného, s ich veľkou plochou fázového rozhrania medzi disperznou fázou a disperzným prostredím v porovnaní s množstvom rozptýlenej disperznej fázy. S klesajúcou veľkosťou častíc rastie plocha fázového rozhrania medzi disperzom a dispergensom. [1]

Najbežnejšími koloidnými sústavami sú koloidné roztoky – látky rozptýlené koloidne v kvapalinách. Tieto sa vyznačujú možnosťou opticky odlíšiť rozptýlené častice od disperzného prostredia, na rozdiel od pravých roztokov, ktoré sú po všetkých stránkach homogénne. Koloidné roztoky i ostatné koloidné sústavy preto považujeme za heterogénne. [7]

Pomenovanie koloid zaviedol v roku 1861 škótsky chemik Thomas Graham (21. december 1805, Glasgow, Škótsko – 16. september 1869) ako označenie suspenzie jednej látky v druhej, ktoré sa ani po dlhom státi neoddělili. Zároveň bol prvým, kto klasifikoval koloidné roztoky a venoval sa i tvorbe názvoslovu. [7,8,10] Pomenovanie koloidných systémov sa riadi povahou disperzného prostredia a dispergovanej fázy. Na základe toho sa látky rozptýlené koloidne v kvapalinách všeobecne označujú ako soly (ak je disperzným prostredím voda, jedná sa o hydrosoly). [7]

2.1 Delenie koloidných sústav

Koloidné sústavy možno rozdeliť na základe charakteru fázového rozhrania do troch skupín. [prednášky predmetu KRS/KOCH]

2.1.1 LYOFÓBNE DISPERZIE

Prvou skupinou koloidných systémov sú lyofóbne disperzie (označované aj ako koloidné disperzie [2]). Nazývajú sa tiež lyofóbnymi solmi a jedná sa vlastne o koloidné suspenzie v podstate nerozpustných látok. [10] Lyofóbne disperzie sú sústavy s ostro vymedzeným fázovým rozhraním medzi disperzným prostredím a disperznou fázou, ktoré ovplyvňuje ich vlastnosti. Väčšinou sú tvorené anorganickými látkami, nevznikajú samovoľne a sú

termodynamicky nestále pokiaľ nie sú dodatočne stabilizované. [1] Svojou skladbou, vznikom i tým, že samovoľne zanikajú pripomínajú tieto heterogénne systémy hrubé disperzie, líšia sa však od nich rozmermi častíc. [2]

Na rozdiel od lyofilných koloidov sa lyofóbne disperzie vyznačujú veľmi malou rozpustnosťou disperzného podielu v disperznom prostredí na pravý roztok. [4] Možno ich pripraviť dispergovaním z väčších častíc alebo kondenzáciou z pravých roztokov. [3] K disperzným metódam patrí mletie v guľovitých mlynoch alebo elektrická dispergácia účinkom oblúkového výboja zrealizovaného medzi elektródami v disperznom prostredí. Kondenzačné metódy (spočívajúce v spájaní jednotlivých molekúl pravých roztokov [3]) sú založené na zmene rozpustnosti teplotou rozpúšťadla alebo na tvorbe koloidných častíc zrážacími reakciami. [10]

2.1.2 LYOFILNÉ KOLOIDY

Druhá skupina sa označuje ako lyofilné koloidy (tiež koloidné roztoky, či koloidné roztoky vysokomolekulárnych látok [2]) a v tomto prípade je fázové rozhranie rozťahnuté do väčších šírok. Lyofilné koloidy sú poväčšine tvorené vysokomolekulárnymi látkami, vznikajú samovoľným rozpustením (čo je podmienené afinitou makromolekúl k disperznému prostrediu [2]) a sú termodynamicky stáble. [1] Ich stabilitu nie je potrebné udržiavať ďalšími látkami. [4] Jedná sa o pravé roztoky makromolekúl, pričom v týchto homogénnych koloidných systémoch tvoria disperzum a dispergens spoločne jednu fázu. [2]

O lyofilných soloch, ako môžu byť lyofilné disperzie tiež nazývané, hovoríme vtedy, ak sa objemový podiel dispergovanej fázy sám od seba rozptyľuje v disperznom prostredí. [10] Ich rozpad (tzv. koagulácia) zmenou termodynamických podmienok je zväčša vratný po ustálení pôvodných podmienok. Koagulácia, spočívajúca vo vylúčení disperzumu, prebieha obvykle v troch formách: pri kryštalizácii sa disperzum vylučuje vo forme kryštálikov, pri koacervácii vzniká koacervát vo forme kvapiek a napokon, v priebehu flokulácie dochádza k vylučovaniu disperzného podielu vo forme amorfných vločiek. [4]

2.1.2.1 Vysokomolekulárne látky

Vysokomolekulárne látky sú tvorené veľkými molekulami, s molárnou hmotnosťou aspoň 10 až 15 kg/mol. Rozmery makromolekúl sú v porovnaní s bežnými molekulami ohromné. Príkladom môže byť molekula etánu s dĺžkou niekoľkých desiatín nanometra a oproti nej

lineárne molekuly kaučuku s dĺžkou 400 nm a celulózy dlhej 800 nm. V dôsledku veľkej molekulárnej hmotnosti sú tieto látky neprchavé a nemožno ich destilovať. Väčšina makromolekúl pri zvyšovaní teploty mäkne a pri teplote nižšej než je bod varu vody sa rozkladajú. [2]

Vlastnosti vysokomolekulárnych látok závisia nie len na rozmeroch, ale aj na tvare a štruktúre molekúl. Podľa tvaru makromolekúl rozdeľujeme vysokomolekulárne látky do niekoľkých skupín, pričom sú však medzi nimi možné aj isté prechodné typy.

Prvou skupinou sú lineárne polyméry, ktorých molekuly vytvárajú reťazce. Charakteristickou vlastnosťou vysokomolekulárnych látok s lineárnymi molekulami je anizotropia ich vlastností.

Ďalšiu skupinu tvoria vetvené polyméry. V ich molekule je niekoľko reťazcov pospájaných do rozvetvenej štruktúry.

Do tretej skupiny zaraďujeme globulárne (korpuskulárne) makromolekuly. Vo zvláštnych prípadoch vznikajú pôsobením priečnych väzieb trojrozmernej makromolekuly konečných rozmerov. Na rozdiel od lineárnych a mierne vetvených polymérov sú tieto molekuly takmer nedeformovateľné vďaka veľkej hustote väzieb.

Poslednou skupinou vysokomolekulárnych látok sú nekonečné sieťové štruktúry. Ak stupeň rozvetvenia vetvených polymérov prekročí istú hranicu, vzniká trojrozmerná štruktúra prestupujúca celým polymérom. Sieť môže byť buď riedka a teda ľahko deformovateľná a ochotne bobtnajúca, alebo hustá, tá je tuhá, nedeformovateľná a bobtnania neschopná. [2,3]

Na základe chemickej povahy môžeme vysokomolekulárne látky deliť na anorganické a organické. Menej početnú skupinu anorganických makromolekúl tvoria lineárne molekuly (amorfná síra, selén, oxid sírový), sieťovité polyméry (mastenec, slúda, grafit) a trojrozmerné polyméry (diamant, kremík, oxid kremičitý, bór). Početnejšiu skupinu organických makromolekúl môžeme podľa pôvodu vysokomolekulárnych látok rozdeliť na prírodné makromolekuly (bielkoviny, prírodný kaučuk, vyššie polysacharidy), deriváty prírodných vysokomolekulárnych látok (deriváty bielkovín, kaučuku, celulózy) a makromolekuly syntetické (polymeračné produkty). [2,3]

2.1.3 ASOCIATÍVNE KOLOIDY

Tretia skupina je označovaná ako asociatívne (micelárne [2]) koloidy. Možno ju spolu s predchádzajúcimi dvoma podskupinami zaradiť do skupiny lyosolov. Asociatívne koloidy nemajú pevne definované fázové rozhranie pretože dochádza k neustálej výmene

molekúl. Tieto koloidy totiž vznikajú spájaním molekúl povrchovo aktívnych látok (ďalej aj PAL) do útvarov koloidnej veľkosti a práve spomenuté molekuly povrchovo aktívnych látok sa vymieňajú medzi koloidnou časticou a disperzným prostredím. [1] Tieto systémy sú termodynamicky stabilné a možno pre ne do istej miery použiť termodynamiku pravých roztokov. [2]

Schopnosť asociatívnych koloidov tvoriť micely je podmienená zvláštnou štruktúrou molekúl. Táto zvláštnosť spočíva v tom, že molekula obsahuje skupiny s veľkou afinitou k rozpúšťadlu (zaručujúce značnú rozpustnosť) a zároveň druhá časť molekuly musí byť sama o sebe v danom prostredí nerozpustná. Tieto molekuly sa nazývajú amfipatické, resp. amfifilné. Väčšinou sa jedná o povrchovo aktívne látky, ktoré sú rozpustné vo vode a ktorých molekuly obsahujú silne hydrofilnú polárnu skupinu. Aby bola zabezpečená asociácia a následný vznik koloidnej disperzie, musia mať PAL dostatočne dlhý uhlíkovodíkový reťazec. [2]

2.1.3.1 Micely a kritická micelárna koncentrácia

Spojením viacerých molekúl do jedného útvaru vzniká tzv. micela, ktorú možno vďaka istému rozpätiu rozmerov zaradiť medzi koloidne disperzné systémy. [1] Micely, ktoré sú teda koloidne disperznými časticami, vznikajú vratnou asociáciou z pravých roztokov niektorých nízkomolekulárnych látok. [2] Ich primárny tvar pri vzniku je guľovitý, ale v závislosti na koncentrácii molekúl povrchovo aktívnych látok v roztoku môže dôjsť k zmene pôvodne guľovitej micely na micelu cylindrickú alebo lamelárnu. [1] Micely nepotrebujú umelú stabilizáciu. Ich veľkosť a koncentrácia sú navyše určené okamžitými stavovými veličinami. [2]

Micely vznikajú až od určitej koncentrácie PAL v roztoku. Najnižšia koncentrácia PAL, pri ktorej dôjde k agregácii molekúl rozpustenej látky do útvarov koloidnej veľkosti, teda k vzniku micel, sa označuje ako kritická micelárna koncentrácia (KMK, alebo CMC z angl. critical micellar concentration). Aby micela vznikla, musí byť rozpustnosť PAL vyššia než je KMK. KMK je takou koncentráciou PAL, pri ktorej nevznikajú pravé roztoky. [1,2]

Tvorba micel býva popísaná dvoma modelmi. Prvý považuje agregáciu za vratnú reakciu. Predpokladá, že asociácia je vratná a zriedením sa rovnováha posúva smerom k monomérskej PAL. Druhý model považuje tvorbu micel za vznik novej fázy, tzv. pseudofázy, v ktorej je počet molekúl PAL obmedzený. [2]

Na tvorbu micel má vplyv niekoľko faktorov, medzi nimi chemická štruktúra PAL, prímеси, teplota, či tlak. [2] Pri vzniku micel sa molekuly povrchovo aktívnej látky orientujú tak, aby ich hydrofílné časti smerovali k molekulám vody, zatiaľ čo sa hydrofóbne časti uzatvárajú vo vnútri micely. Pri vzniku micel dochádza k výrazným zmenám fyzikálne-chemických vlastností roztoku PAL, tieto zmeny sú dané premenou pôvodne analytickej disperzie na koloidnú disperziu. [1]

2.1.4 GÉLY

Zvláštnym prípadom koloidných sústav sú gély. Tie majú schopnosť prechádzať z kvapalného stavu do pevného. Tvorit' gély môžu niektoré lyofóbne koloidy a veľké množstvo lyofilných koloidov. [1] Vznikajú spojením dispergenciu a disperzného podielu do pomerne silnej štruktúry. [4] Gély sú systémy obsahujúce kvapalné disperzné prostredie, pričom spojitým nie je len disperzné prostredie, ale aj disperzný podiel. Ten má podobu trojrozmernej siete prestupujúcej disperzné prostredie. [2] Odstránením disperzného prostredia, tzn. vysušením gélu, vzniká systém zvaný xerogél, ktorý obsahuje iba disperzný podiel. Na základe správania sa príslušného xerogélu, tzn. gélu vo vysušenom stave, v styku s kvapalinami sú xerogély rozdeľované do dvoch skupín na gély reverzibilné (elastické) a ireverzibilné (neelastické). [2,3]

Reverzibilné gély znižujú pri vysušaní svoj objem a poskytujú kompaktné xerogély schopné prechádzať do pôvodného rôsolovitého stavu prijímaním disperzného prostredia, resp. iných kvapalín, tzv. bobtnaním. Najčastejšími príkladmi reverzibilných gélov sú makromolekulárne gély.[2,3] Priestorovú štruktúru tejto skupiny gélov tvorí sieť makromolekulárnych reťazcov pospájaných v miestach nazývaných uzly, uzlové body, či uzlové oblasti. Reverzibilné gély vznikajú geláciou (z roztokov vysokomolekulárnych látok) alebo bobtnaním (zo xerogélov). Spájaním molekulárnych reťazcov v koloidných roztokoch, tzv. geláciou, vznikajú chemicky sieťované alebo fyzikálne sieťované gély. [3]

Ireverzibilné gély majú vo vysušenom stave približne rovnaký objem ako mali pôvodné lyogély (xerogély pred vysušením), ale sú porézne. Sú síce schopné pri styku s disperzným prostredím časť z neho sorbovať, ale nevzniká tým lyogél. Premena ireverzibilného gélu na xerogél je, ako samotný názov napovedá, nevratná. Tieto gély vznikajú geláciou lyofóbnych solov. [2] Príkladom ireverzibilného gélu je silikagél. [3]

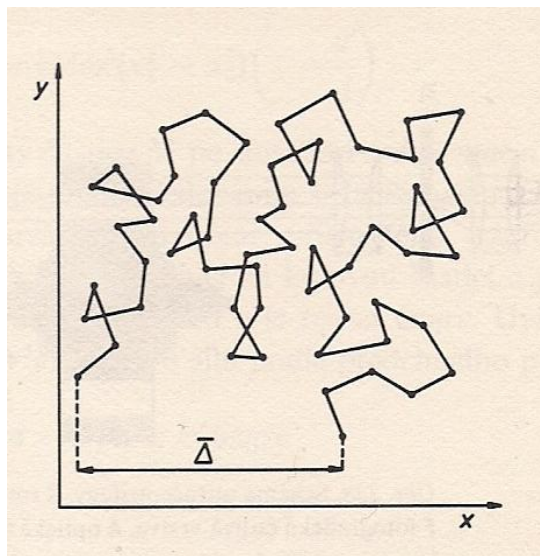
Na základe chemického zloženia disperzného podielu delíme gély na anorganické a organické. Podľa charakteru disperzného prostredia rozlišujeme hydrogély (disperzným prostredím je voda) a organogély (disperzným prostredím je organická kvapalina).

Zvláštnym príkladom makromolekulárnych gélov sú izogély, v ktorých je disperzné prostredie monomérom disperzného podielu. Príkladom takéhoto izogélu je polystyrén v styréne). [2]

2.2 Kinetické vlastnosti koloidných sústav

2.2.1 TEPELNÝ POHYB MOLEKÚL A BROWNOV POHYB

Do koloidných častíc narážajú vplyvom tepelného pohybu molekuly disperzného prostredia. Tieto nárazy majú v mikroheterogénnych koloidných systémoch za následok neustály nepravidelný pohyb častíc nazývaný Brownov pohyb, ktorý možno pozorovať v mikroskopoch a ultramikroskopoch. Škótsky botanik Robert Brown (21. december 1773, Montrose, Škótsko – 10. jún 1858, Londýn, Veľká Británia [6]) bol prvým, kto tento jav v roku 1827 pozoroval na peľových zrnkách vo vode a následne popísal, aj preto nesie jeho meno. [1,2,5]



Obr. 1 Brownov pohyb koloidnej častice, kde $\bar{\Delta}$ je celkový stredný posun častíc. [7]

Tento pohyb je tým intenzívnejší, čím menšie sú častice a čím vyššia je teplota. Na časticu s veľkosťou niekoľkých mikrometrov nachádzajúca sa v disperznom prostredí, pôsobí za určitý čas také množstvo nárazov, že sa ich pôsobenie vo všetkých smeroch vzájomne vyruší. [1] V dôsledku vyrušenia vykonávajú tieto častice pohyb vibračný. Dokonca, v prípade častíc s priemerom väčším než $4\ \mu\text{m}$ už tepelný pohyb nie je pozorovateľný vôbec. [2] Naopak, na koloidnú časticu pôsobí za rovnaký čas ďaleko menší počet nárazov. V takom prípade je pravdepodobnosť vzájomného vyrušenia nárazov pôsobiacich na koloidnú časticu veľmi malá. Prevládne výslednica v istom smere a v tom smere sa častice pohybujú (kým ju ďalšie nárazy molekúl disperzného prostredia nevychýlia iným smerom). [1]

Brownov pohyb je veľmi nepravidelný a skladá sa z mnohých krátkych priamočiarych dráh (viď obr. 1). Tento pohyb sa prejavuje predovšetkým v difúzii, sedimentácii a tiež má výrazný vplyv na stabilitu koloidných sústav. [1,7]

2.2.2 DIFÚZIA

Difúzia je prejavom Brownovho pohybu. Jej hlavným cieľom je vyrovnať koncentráciu v celom systéme a jej základnou hnacou silou je rozdiel chemických potenciálov difundujúcej látky v rôznych častiach sústavy. Rozdielom potenciálov sa rozumie rozdiel koncentrácií. [1] K samovoľnému vyrovnávaniu koncentrácií difúziou dochádza v dôsledku translačného pohybu častíc v sústavách s koncentračným gradientom. [3] Smer difúzie je vždy v smere koncentračného gradientu, tzn. z prostredia s vyššou koncentráciou do prostredia s nižšou koncentráciou. [1]

Rýchlosť difúzie klesá s rastúcim polomerom častíc. V koloidne disperzných systémoch je teda difúzia výrazne menšia než v prípade analytických disperzií. V hrubých disperziách je difúzia nemerateľná. Rýchlosť difúzie v stacionárnom prostredí je vyjadrená difúznym tokom, ktorý je definovaný ako pomer látkového množstva difundujúcej látky n a jednotky času t , za ktorú prejde dané látkové množstvo jednotkovou plochou S kolmou na smer difúzie. [2]

Difúzny tok je popísaný I. Fickovým zákonom:

$$\frac{dn}{dt} = -SD \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

ktorý formuloval v roku 1855 nemecký fyzik a fyziológ Adolf Eugen Fick (3. september 1829, Kassel, Hesensko-Kasselsko – 21. august 1901, Blankenberge, Flámsko) a v ktorom

je $\frac{dc}{dx}$ koncentračným gradientom a D je difúzny koeficient pohybujúci sa v rozmedzí

desiatok mikrometrov pre molekuly a v rozmedzí omnoho menších rozmerov pre koloidné častice. [1,7,9] Difúzny koeficient závisí na teplote, tlaku a na veľkosti častíc a jeho jednotkou v sústave SI je m^2s^{-1} . Z nameraných hodnôt difúzneho koeficientu možno zistiť polomer disperzných častíc. [3] Rýchlosť difúzie v kvapalinách i plynach vyjadruje látkové množstvo n , ktoré prešlo prierezom S za jednotku času t . Tok vyjadrený vzťahom

$\frac{dn}{dt}$ je úmerný koncentračnému gradientu. [7]

Albert Einstein odvodil v roku 1908 pre difúziu disperzných častíc spojitým disperzným prostredím vzťah

$$D_i = \frac{k_B T}{f_i}, \quad (2)$$

podľa ktorého je difúzny koeficient D_i priamo úmerný absolútnej teplote T a nepriamo úmerný koeficientu trenia f_i charakterizujúceho odpor prostredia proti pohybu častíc. k_B je v tejto rovnici Boltzmanovou konštantou. [2]

2.2.3 OSMÓZA

Osmóza je dej nastávajúci pri vyrovnávaní rozdielnych koncentrácií roztokov, ktoré sa stýkajú cez polopriepustnú (semipermeabilnú) membránu. Cez túto membránu prenikajú výlučne molekuly rozpúšťadla, pretože častice väčších rozmerov cez jemné póry membrány neprejdú. [1] Semipermeabilnou membránou môže byť organický alebo anorganický polymér, kov, keramika, vrstvička pevnej látky, kvapaliny, či plynu. [3]

V najjednoduchšom prípade dochádza pri osmóze k vyrovnávaniu koncentrácií medzi roztokom a čistým rozpúšťadlom, čo vedie k toku čistého rozpúšťadla do roztoku, teda opačným smerom, než prebieha difúzia rozpustenej látky. Hnacou silou tohto pohybu molekúl čistého rozpúšťadla je osmotický tlak, ktorého jednotkou je Pa a označovaný je gréckym písmenom π . Veľkosť osmotického tlaku pre pravé roztoky popisuje van't Hoffova rovnica:

$$\pi = c RT, \quad (3)$$

kde c je molárna koncentrácia a R je univerzálna plynová konštanta. [1]

Veľkosť osmotického tlaku pre dostatočne zriedené koloidné roztoky popisuje rovnica analogická tej van't Hoffovej:

$$\pi = \frac{m}{m_1 V N_A} RT = v \frac{RT}{N_A} = v k_B T, \quad (4)$$

v ktorej m je hmotnosťou rozpustenej látky, m_1 hmotnosťou častice, V objemom systému, N_A je Avogadrova konštanta, k_B je Boltzmanova konštanta, T termodynamická teplota, R univerzálna plynová konštanta a v je počet častíc v objemovej jednotke. [11]

Osmózu možno využiť na separáciu koloidov od nízkomolekulárnych látok. Separačné metódy založené na princípe osmózy sú: dialýza, elektrodialýza, elektrofiltrácia a ultrafiltrácia. Koloidné častice na rozdiel od molekúl a iónov difundujú pomalšie a neprechádzajú cez semipermeabilnú membránu. Aj napriek tomu ich však môžeme čistiť od elektrolytu. Používajú sa na to vhodné náhrady polopriepustných membrán: estery celulózy, pergamenový papier alebo celofán. [1]

2.2.4 SEDIMENTÁCIA

Sedimentáciou možno označiť pohyb koloidných častíc v smere pôsobenia gravitačnej sily alebo separáciu fáz, keď sa dispergované častice nachádzajú v silovom poli. [1,5] Sedimentácia je pohyb častíc vyvolaný predovšetkým gravitačným polom (zemská príťažlivosť), ale môže byť vyvolaná aj odstredivým silovým polom. Každá sústava, či disperzný systém je pod vplyvom týchto vonkajších silových polí. [11,12]. Avšak nie každý systém im podlieha. Vysoko disperzné sústavy, akými sú pravé roztoky a plyny, nesedimentujú. [3]

Vplyvom gravitačného pola sedimentujú iba dostatočne veľké častice, koloidné častice pôsobením gravitácie nesedimentujú alebo sedimentujú len veľmi pomaly. Pri použití centrifúgy a s tým súvisiacim vplyvom odstredivej sily dôjde k sedimentácii aj tých najmenších koloidných častíc. Omnoho častejšie sa preto využíva na sedimentáciu koloidných častíc sedimentácia v odstredivom poli za použitia ultracentrifúgy. [1,11,12]

2.2.4.1 Sedimentačná rýchlosť v gravitačnom poli

Pohyb častíc v gravitačnom poli závisí na hmotnosti, tvare a hustote týchto častíc, ako aj na vlastnostiach prostredia, v ktorom sa častica pohybuje. [1] Plynné prostredie má rádovo nižšiu viskozitu než kvapalné, aj preto je rýchlosť sedimentácie výrazne vyššia v aerosoloch než v lyosoloch. [2]

Gravitačnú silu F_g možno s ohľadom na vztlakovú silu a viskozitný odpor, ktoré na pohybujúcu sa guľovitú časticu pôsobia, vyjadriť rovnicou:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) \cdot g. \quad (5)$$

Dosadením vzťahu pre rovnováhu síl pri určitej rýchlosti pohybu častice (podobného Stokesovmu vzťahu:

$$f = 6\pi r \eta \quad [12]) \quad (6)$$

do rovnice (5), dostaneme rovnicu:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) \cdot g = 6\pi r \eta v, \quad (7)$$

z ktorej možno vyjadriť a určiť v , tzn. hodnotu rovnovážnej rýchlosti sedimentácie častice pod vplyvom gravitačného pola. Rovnica má potom podobu:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho - \rho_0)}{\eta} \cdot g. \quad (8)$$

Vo vzťahu (8) je ρ hustotou dispergovaných častíc, ρ_0 hustotou disperzného prostredia a g gravitačným zrýchlením, r vyjadruje veľkosť (polomer) častíc a η viskozitu prostredia. Z tohto vzťahu vyplýva, že rýchlosť častice je v ustálenom stave konštantná. [1,12] Ako ukazuje rovnica (8), sedimentačná rýchlosť častice je jednak priamo úmerná polomeru častice a nepriamoúmerná viskozite prostredia a tiež závisí na rozdieli $\rho - \rho_0$. Znamená to teda, že v prípade, keď $\rho > \rho_0$, prebieha usadzovanie a ak $\rho < \rho_0$, dochádza k vyplávaniu častíc (príkladom je suspenzia parafinu vo vode). [11] V prípade systémov s kvapalným dispergensom býva rozdiel medzi hustotou častíc a hustotou disperzného prostredia oveľa menšia, než v prípade systémov s plynným disperzným prostredím. [2]

Sedimentačná rovnováha spôsobuje to, že dochádza k rozdeleniu sedimentujúcich častíc podľa ich veľkostí v rôznych výškach sedimentačnej nádoby. [1]

Laboratórne štúdium a technické využitie sedimentácie v gravitačnom poli prichádza do úvahy iba v prípade hrubých disperzií nakoľko čas, za ktorý prejdú častice hrubej disperzie pri sedimentácii vzdialenosť 1 cm je v rozmedzí sekúnd až hodín. Zatiaľ čo v prípade častíc koloidných disperzií sa táto doba pohybuje v rozmedzí hodín až storočí. Preto sa sedimentácia v gravitačnom poli v prípade koloidných disperzií využíva len zriedkavo a výnimočne. [12]

2.2.4.2 Sedimentačná rovnováha v gravitačnom poli

Pre dosiahnutie sedimentačnej rovnováhy v gravitačnom poli sa musí rýchlosť sedimentácie rovnať rýchlosti difúzie v opačnom smere. Po ustanovení tejto rovnováhy sa koncentrácia v danej výške s časom nemení. [2]

2.2.4.3 Sedimentačná rýchlosť v odstredivom poli

Odstredivé polia sú oveľa silnejšie než gravitačné pole Zeme. Aj preto možno sedimentáciu urýchliť práve odstred'ovaním. Vychádzajúc z toho, že v ustálenom stave sa odstredivá sila rovná trecej sile, rýchlosť sedimentácie v odstredivom poli v je daná vzťahom:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{m(1 - \overline{v_2} \cdot \rho)}{f} \omega^2 x, \quad (9)$$

v ktorej ω je uhlová rýchlosť otáčania, ρ je hustotou dispergovaných častíc, f je koeficient trenia/ frikčný koeficient a x je poloha častice, resp. jej vzdialenosť od osy rotácie. [2,12]

Namiesto gravitačnej sily F_g , pre ktorú platí:

$$F_g = m \cdot x, \quad (10)$$

pôsobí na častice odstredivá sila F_{odstr} , ktorú vyjadruje vzťah:

$$F_{odstr} = m \cdot \omega \cdot x. \quad (11)$$

Keď dôjde k vyrovnaniu odstredivej a frikčnej sily, platí pre rýchlosť pohybujúcej sa častice v vzťah:

$$v = \frac{2}{9} = \frac{r^2(\rho - \rho_0)}{\eta} \cdot \omega \cdot x, \quad (12)$$

kde ρ je hustotou dispergovaných častíc, ρ_0 hustotou disperzného prostredia, ω je uhlová rýchlosť otáčania a x je poloha častice, resp. jej vzdialenosť od osy rotácie, r vyjadruje veľkosť (polomer) častíc a η viskozitu prostredia. [1]

2.2.4.4 Sedimentačná rovnováha v odstredivom poli

Sedimentačná rovnováha sa v odstredivom poli ustanovuje omnoho rýchlejšie než v poli gravitačnom. K ustanoveniu rovnováhy dochádza, rovnako ako v prípade rovnováhy v gravitačnom poli, ak je rýchlosť difúzie rovná rýchlosti sedimentácie. [2]

Urýchlenie ustanovenia sedimentačnej rovnováhy umožňujú odstredivky označované aj ako ultracentrifúgy, v ktorých je slabá gravitačná sila nahradená silou o niekoľko rádov silnejšou - odstredivou. [1]

2.3 Elektrokinetické vlastnosti koloidných sústav

Elektrický náboj prítomný na povrchu dispergovanej fázy je typickým znakom čistých solov. Tento náboj sa prejavuje migráciou koloidných častíc v elektrickom poli, pričom takémuto pohybu hovoríme elektroforéza. Elektroforéza je jedným zo štyroch elektrokinetických javov koloidných systémov. [7]

Inverzným javom k už spomenutej elektroforéze je sedimentačný potenciál. Jedná sa o elektrický potenciálový rozdiel a vzniká v disperznom prostredí pri sedimentácii častíc s elektrickou dvojvrstvou v gravitačnom alebo centrifugačnom poli. [4, 7]

V prípade elektroforézy je v pokoji kvapalná fáza a tuhá sa pohybuje. Elektroosmóza je javom inverzným k elektroforéze práve v tomto smere, tzn., že vplyvom náboja v difúznej časti dvojvrstvy dochádza pri vhodných podmienkach k pohybu celého kapilárneho stĺpca kvapaliny. Tento pohyb môžeme kompenzovať protitlakom, označovaným ako elektroosmotický. [4, 7]

Potenciál prúdenia je posledným zo štvorice elektrokinetických javov, je inverzným javom k elektroosmóze a vzniká pretláčaním, tzn. vplyvom mechanických síl, roztoku

elektrolitu cez porézny materiál alebo kapiláru naplnenú kvapalinou vytvárajúcou na stene kapiláry elektrickú dvojvrstvu. Potenciál prúdenia je rozdielom elektrických potenciálov na koncoch porézneho prostredia, resp. kapiláry, pričom vzniká práve pohybom kvapaliny. Nie len, že je potenciál prúdenia vyvolaný, ako bolo spomenuté, pohybom kvapaliny prúdiacej jedným smerom, ale sám môže vyvolať, tok nábojov (micel) prúdiacich opačným smerom. [4,7]

2.4 Optické vlastnosti koloidných sústav

Pri dopade elektromagnetického žiarenia na koloidnú sústavu možno pozorovať rôzne optické javy: prechod svetla, lom svetelných lúčov časticami disperzného podielu, odraz svetla od častíc disperznej fázy, rozptyl a napokon absorpcia svetla. [11]

Vo väčšine prípadov dochádza súčasne k posledným dvom spomenutým javom; absorpcii a rozptylu dopadajúceho svetla, ktoré sú pre koloidné systémy najcharakteristickejšími. [1,11] Na základe chemického zloženia disperznej fázy a veľkosti častíc jeden z uvedených javov prevláda. [1]

Optické vlastnosti koloidných systémov (najmä rozptyl svetla) sa využívajú k určovaniu veľkosti častíc koloidných sústav. [1]

2.4.1 ROZPTYL ŽIARENIA

Mikroheterogenita koloidných disperzných sústav sa prejavuje pri interakcii so svetlom jeho rozptylom. S výnimkou vákua dochádza k rozptylu svetla jeho prechodom cez akékoľvek prostredie, hoci homogénne prostredia (napr. plyny a analytické disperzie) rozptyľujú iba veľmi malú časť lúčov vstupujúcich do týchto prostredí. [4] Sú to práve koloidné systémy, ktoré spôsobujú maximálny rozptyl žiarenia. Ak chceme tento jav pozorovať u pravých roztokov, musíme použiť elektromagnetické žiarenie s veľmi malou vlnovou dĺžkou, napr. röntgenové žiarenie. [11]

Pri rozptyle elektromagnetického žiarenia nedochádza pri pohltení kvanta energie k zmene energetických stavov valenčných elektrónov, ale k vyžiareniu prijatej energie rôznymi smermi bez toho, aby došlo k zmene vlnovej dĺžky. [1] Sú to práve valenčné elektróny (označované aj ako optické), ktoré majú rozhodujúcu úlohu pri rozptyle svetla. [4]

Rozptyl žiarenia je jav pomerne zložitý, pretože v sebe zahŕňa spolu s odrazom svetla či lomom aj jeho interferenciu a ohyb. Teoreticky tento jav po prvý raz v roku 1871

popísal anglický fyzik Lord Rayleigh, celým menom John William Strutt Rayleigh (12. november 1842, Essex, Anglicko – 30. jún 1919, Essex, Anglicko). [1,13] Rozptyl svetla rastie s rastúcou veľkosťou koloidných častíc a s klesajúcou vlnovou dĺžkou dopadajúceho žiarenia. Možno z neho získať informácie o koncentrácii a veľkosti častíc v disperznej sústave. [1] Dôjde k nemu iba v prípade, že vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia je väčšia než veľkosť častíc disperznej fázy. Keď sa však veľkosť častice zväčší natoľko, že svojimi rozmermi výrazne prevyšuje túto vlnovú dĺžku, nedochádza už k rozptylu žiarenia, ale k jeho odrazu. [11]

2.4.1.1 Opalescencia

Koloidné roztoky sú schopné nie len rozptyľovať svetlo, ale aj opaleskovať. [11] V prípade zriedených koloidných sústav je tento jav prejavom zákalu, ktorý je obsiahnejšie spomenutý v kapitole 2.4.3 „OSTATNÉ JAVY“. [4]

Opalescencia samotná je vyvolaná rozptylom svetla a tento pojem označuje práve intenzívny rozptyl svetla na nanočasticách o rozmeroch porovnateľne veľkých s veľkosťou vlnovej dĺžky svetla. Opalescencia je podobná fluorescencii, ale na rozdiel od nej možno opalescenciu vyvolať ľubovoľným žiarením, zatiaľ čo pre fluorescenciu je potrebné žiarenie konkrétnej vlnovej dĺžky charakteristickej pre danú fluoreskujúcu látku. [11]



Obr. 2 Opaleskujúce sklíčko, ktoré sa javí sa ako modré, hoci ním prechádza oranžové svetlo. [26]

Možno povedať, že opalescencia spočíva v tom, že pozorovaná koloidná sústava má v odrazenom svetle inú farbu, než vo svetle, ktoré ňou priamo prechádza. Prejavy tohto javu sú pozorovateľné voľným okom a príkladom je modravá opalescencia (modravé zafarbenie) pôvodne bezfarebného koloidného systému pri jeho bočnom osvetlení bielym svetlom. Dostatočne zreteľnou sa opalescencia stáva buď v prípade, že necháme koloidným roztokom prechádzať zväzok zbiehajúcich sa lúčov a medzi zdroj svetla a kyvetu s roztokom umiestnime šošovku, alebo, ako už bolo naznačené na príklade, pri bočnom osvetlení koloidného systému bielym svetlom. [11]

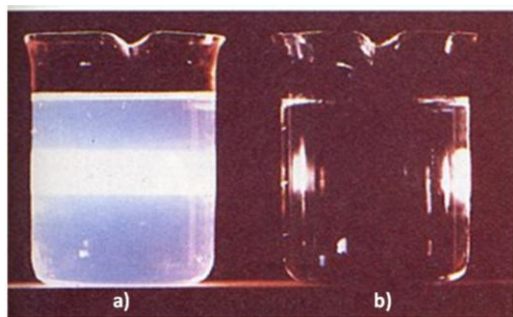
Tento jav pozoroval po prvý raz v roku 1857 anglický vedec Michael Faraday (22. september 1791, Newington Butts, Anglicko – 25. august 1867, Middlesex, Anglicko [14]) a po ňom v roku 1896 John Tyndall. Obaja dospeli k záveru, že sa jedná o druh rozptylu

svetla, avšak omnoho komplikovanejší než tradičný rozptyl. Opalescencia je dôsledkom súčasne prebiehajúceho ohybu, lomu, odrazu a polarizácie svetla na časticiach disperzného podielu. [4,11]

Opalescencia solov, najmä tých kovových, je výrazne intenzívnejšia než opalescencia roztokov vysokomolekulárnych látok. Spôsobuje to vyšší index lomu disperznej fázy solu i jej vyššia hustota. V prípade pravých roztokov je opalescencia nepozorovateľná. [11]

2.4.1.2 Tyndallov jav

Jedná sa o jav, pri ktorom dochádza k rozšíreniu lúča prechádzajúceho disperzným prostredím do tvaru kužeľa. [1] Tyndallov kužeľ je typický pre koloidné systémy. [11]



Obr. 3 (a) viditeľný Tyndallov jav pri prechode lúča koloidnou sústavou, (b) pravý roztok, ktorý Tyndallov jav, naopak, nevykazuje [25]

Po prvý raz bol tento jav pozorovaný v roku 1869 írskym fyzikom Johnom Tyndallom (2. august 1820, Leighlinbridge, Írsko – 4. december 1893, Haslemere, Anglicko), aj preto dnes nesie jeho meno. [1,15] Tyndall pozoroval v bočnom pohľade vznik svetelného kužeľa, keď koloidným roztokom s časticami menšími ako 250 nm prechádzal zväzok lúčov. [4,11]

Na princípe Tyndallovho javu pracuje ultramikroskop, zariadenie umožňujúce pozorovať častice až do veľkosti 3 nm. Umožňuje však iba pozorovanie ohybu, nemožno preto s jeho pomocou určovať tvar ani veľkosť častíc koloidnej sústavy. [4]

2.4.1.3 Turbidita, turbidancia a turbidimetria

Turbidita je mierou úhrnného množstva svetelnej energie, ktorá sa pri prechode svetelného lúča vrstvou suspenzie o jednotkovej hrúbke rozptýli na všetky strany od pôvodného lúča. Táto energia je závislá na stupni disperzity, vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia a optických vlastnostiach koloidného systému. [1,4] Turbidita τ vystupuje vo vzťahu:

$$\tau \cdot d = \log \frac{I_0}{I} = T, \quad (13)$$

ktorý je analógiou Lambert-Beerovho zákona pre absorbanciu. I je svetelným tokom vychádzajúcim v rovnakom smere ako pôvodný svetelný tok I_0 , d je optickou dráhou a T – turbidancia je obdobou absorbancie. [4]

Turbidimetria je analytickou metódou merania zákalu v svetelnom lúči, ktorý prešiel koloidným disperzným systémom. Turbidimetria, keďže je obdobou absorbancie, sa meria na prístrojoch určených práve na meranie absorbancie. [4]

2.4.2 ABSORPCIA ŽIARENIA

Pri absorpcii elektromagnetického žiarenia, na rozdiel od rozptylu, dôjde k pohlteniu energetického kvanta žiarenia. To má za následok zmenu energetických stavov valenčných elektrónov. [1]

2.4.3 OSTATNÉ JAVY

Prechod svetla pozorujeme v prípadoch priesvitných systémov s molekulárnym alebo iónovým stupňom disperzity, akými sú plyny, väčšina pravých roztokov a tiež amorfných a kryštalických látok. [11]

Lom svetla a odraz svetla sú typické pre mikroheterogénne systémy a prejavujú sa zákalom pozorovateľným v priamom i odrazenom svetle. Takýto zákal je typický pre hrubé suspenzie i emulzie a tiež pre dymy. Dochádza k nemu, keď je vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia výrazne menšia v porovnaní s veľkosťou častíc disperznej fázy. O zákale systému možno hovoriť i v prípade, keď viditeľné svetlo prechádza heterogénnymi disperznými sústavami. [4,11]

Okrajovo spomeniem niekoľko ďalších optických javov, ktoré sa u koloidných systémov prejavujú. Spomedzi disperzných javov sú to optická izotropia koloidných disperzných systémov - schopnosť prepúšťať svetlo rovnako všetkými smermi a dvojlom za toku typický pre soly s podlhovastými molekulami, pri ktorom má sol rozdielne indexy lomu pre monochromatické lúče dopadajúce v smere a kolmo na smer toku. Ďalším javom je elektrický dvojlom, podobný dvojlomu za toku, avšak pri elektrickom dvojlome sa k orientácii anizotropných častíc používa namiesto dvoch koncentrických valcov, využitých pri dvojlome za toku, elektrické pole medzi doskami kondenzátora slúžiaceho na orientáciu častíc. S elektrickým dvojlomom súvisí Kerrov jav, pri ktorom dochádza k dvojlomu nepolarizovaného svetla kolmého na elektrické pole medzi doskami kondenzátora. Možno ešte spomenúť optickú otáčavosť, ktorá tiež patrí k javom

disperzným a napokon lineárny dichorizmus, ktorý zaraďujeme k optickým javom absorpčným. [4]

2.5 Reologické vlastnosti disperzných sústav

Reológia je vedná disciplína zaoberajúca sa tokom a deformáciou hmoty, ktoré sú vyvolané vplyvom vonkajších mechanických síl. Rozlišujeme dva extrémny (dva medzné typy) správania sa hmoty a jeden prechodový stav. [1,2]

Elastické správanie je prvým medzným typom a jedná sa oň, ak pôsobením vonkajšej sily dôjde k deformácii, ktorá zmizne, keď na hmotu, či látku prestaneme pôsobiť silou. Takéto správanie vykazujú tuhé látky. Energia vynaložená na deformáciu sa ukladá a následne sa uvoľňuje relaxáciou danej látky.

Druhým medzným typom je viskózne správanie. Ak hmota pôsobením sily tečie a v prípade, že je táto pôsobiaca sila odstránená dôjde k zastaveniu, ale nie obráteniu toku, hovoríme práve o viskóznom správaní. Je typické pre jednoduché kvapaliny a je preň charakteristické, že vynaložená energia je nevratne premenená na teplo.

Systémy vykazujúce prechodový stav, teda stav medzi dvoma medznými typmi, sa označujú ako viskózne, či viskoelastické. [2] Viskoelastické správanie predstavuje najznámejší spomedzi spomenutých troch druhov správania sa hmoty pod vplyvom vonkajších mechanických síl a je charakteristické pre kvapaliny, ktoré pod vplyvom týchto síl tečú. [1] Odozva týchto systémov na aplikovanú silu (teda to, ako sa budú správať) závisí na dobe pôsobenia vonkajšej sily na viskózne systémy. Do tejto skupiny patria koloidne disperzné sústavy. Konkrétnym príkladom môže byť asfalt, ktorý sa bežne správa elasticky, ale na naklonenej ploche tečie alebo guľôčka silikónového kaučuku, ktorá sa od tvrdého podkladu odrazí kvôli extrémne krátkej dobe kontaktu, ale ak je dlhodobo vystavená pôsobeniu sily, tečie. [2]

2.5.1 VIZKOZITA

Viskozita je veličinou kvantitatívne popisujúcou viskoelastické správanie sa hmoty. Táto veličina sa používa aj pri popisovaní správania sa koloidných sústav s kvapalným dispergensom. Koloidné systémy sa správajú inak než čisté kvapaliny a ich správanie je ovplyvnené prítomnosťou častíc disperzumu. Práve kvôli správaniu odlišnému od správania čistých kvapalín sa koloidné sústavy označujú aj ako nenewtonovské kvapaliny. [1]

Základný popis správania sa kvapalín vychádza z Newtonovho zákona viskózneho toku:

$$F = -\eta \cdot S \frac{dv}{dx}, \quad (14)$$

kde $\frac{dv}{dx}$ je rýchlostný gradient, η je dynamický viskózný koeficient (dynamická viskozita)

a S je plocha vrstvy, na ktorú pôsobí sila F . [1]

Dynamická viskozita η kvantitatívne popisuje brzdiace účinky v tečúcej kvapaline, resp. odpor, ktorý kvapalina kladie pohybujúcemu sa telesu. Jednotkou dynamickej viskozity je $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$, čo v sústave jednotiek SI možno zapísať ako $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$. Okrem dynamickej viskozity existuje aj kinematická viskozita η_{kin} , ktorá je podielom dynamickej viskozity a hustoty kvapaliny

$$\eta_{kin} = \frac{\eta}{\rho} \quad (15)$$

a jej jednotkou je $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$. Prevrátená hodnota dynamickej viskozity sa označuje ako fluidita. [1,2]

2.5.2 (NE-)NEWTONOVSKÉ KVAPALINY

Ako už bolo naznačené, kvapaliny rozdeľujeme na newtonovské a nenewtonovské v závislosti od to, či spĺňajú alebo nespĺňajú Newtonov zákon (14). Typickými newtonovskými kvapalinami sú čisté kvapaliny a pravé roztoky. Naopak, medzi nenewtonovskými kvapalinami, u ktorých sa so zmenou pôsobiacej sily mení viskozita, patria už spomenuté koloidné disperzie, suspenzie, či emulzie. [1]

3 STRIEBORNÉ NANOČASTICE A KOLOIDY STRIEBRA

Nanočastice majú v súčasnosti vďaka svojim unikátnym optickým, katalytickým, elektrickým, magnetickým a biologickým vlastnostiam, ktoré sú závislé na veľkosti a tvare daných nanočastíc, široké využitie nie len v laboratóriách, ale aj v bežnej praxi. [16,18] Súčasný intenzívny rozvoj v oblasti nanotechnológií prináša opätovný návrat k materiálom, ktoré ľudia už niekoľko storočí využívajú bez toho, aby si to uvedomovali. [17]

Práve striebro patrí v rámci koloidnej chémie k najviac študovaným a využívaným kovom. [17] A to nie len kvôli jeho vlastnostiam (z ktorých prevládajú v tomto smere vlastnosti optické), ale aj oblastiam použitia (oblasť výskumných metód i moderné nanotechnológie a mikrotechnológie). [17,18]

3.1 Metódy prípravy nanočastíc striebra

Pre prípravu disperzií nanočastíc (resp. koloidov) existujú dva všeobecné postupy; dispergačné a kondenzačné. [16,17]

3.1.1 KONDENZAČNÉ METÓDY

V prípade kondenzačných metód dochádza k spájaniu atómov alebo molekúl v homogénnych sústavách do väčších agregátov. Tieto metódy možno vzhľadom na použité princípy rozdeliť na metódy fyzikálne a metódy chemické. V prípade fyzikálnych metód sa jedná o postupy prípravy založené na kondenzácii pár kovov. Podstatou prípravy nanočastíc u chemických metód je tvorba nerozpustného produktu. Ak sa jedná o nanočastice kovov, využíva sa predovšetkým redukcie ich iónových zlúčenín anorganickými alebo organickými redukčnými činidlami. [17]

Okrem niekoľkých obšírnejšie zmienených metód možno spomenúť aj tie okrajovo využívané. Patrí k nim napr. rádiolýza, či príprava nanočastíc striebra biologickou redukciou strieborných katiónov Ag^+ mikroorganizmami z ríše huby. [17]

3.1.1.1 Chemická redukcia

Práve chemické kondenzačné metódy sú tými, ktoré v príprave nanočastíc striebra prevládajú. Ich príprava je založená na chemickej redukcii rozpustnej striebornej soli vhodným redukčným činidlom za vzniku zárodkov novej pevnej fázy, pričom tieto zárodky môžu po dosiahnutí kritickej veľkosti ďalej rásť za vzniku stabilných nanočastíc striebra. [16,17]

Existuje niekoľko metód prípravy strieborných nanočastíc chemickou redukciou, obzvlášť v prípade roztokových („wet“) metód ich syntézy. [16,17] Prvou je Tollensova metóda vychádzajúca z pôvodného postupu výroby strieborného zrkadIELka, pri ktorej je amoniakálny komplex striebra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukovaný redukujúcim cukrom. [16,17] Najčastejšie sa ako redukčné činidlo využíva glukóza, ale možno použiť aj fruktózu, galaktózu, laktózu, či maltózu. [16]

Ďalším v poradí metód prípravy je postup podľa Creightona, Blatchforda a Albrechta. Tento vychádza z redukcie roztoku AgNO_3 silným redukčným činidlom, napr. tetraboritanom sodným, vo vodnom prostredí. [16] Nanočastice striebra pripravené redukciou borohydridom nie sú pre následné využitie v najrôznejších aplikáciách najvhodnejšími, nakoľko je na povrchu týchto nanočastíc naadsorbovaný borátový anión. [17]

Inou osvedčenou metódou prípravy nanočastíc striebra, používanou na prípravu takých nanočastíc striebra, ktoré kvôli využitiu v istých špecifických aplikáciách nemôžu niesť na svojom povrchu naadsorbované borátové anióny, je postup podľa Lee a Meisela, rozšírený od roku 1982, používajúci miernejšie redukčné činidlo, ktorým je citrátový anión, najčastejšie z citranu sodného. [16,17,24] Redukčné činidlo v tomto prípade nie len, že umožňuje vznik nanočastíc striebra, ale aj tieto vznikajúce nanočastice stabilizuje. Strieborné nanočastice pripravené týmto spôsobom sú, v porovnaní s nanočasticami pripravenými metódou Creightona, Blatchforda a Albrechta, oveľa väčšie a polydisperznejšie. [17] Nevýhodou tejto metódy je menej úspešná schopnosť kontrolovať a ovplyvňovať veľkosť a tvar pripravovaných strieborných nanočastíc, hoci zvýšenie, resp. zníženie hodnôt pH tvar vznikajúcich nanočastíc ovplyvniť môže, keďže táto zmena vplýva na rýchlosť, akou prebieha nukleácia a na ňu nadväzujúci rast nanočastíc striebra. [24]

Na redukciu možno namiesto hydrazín hydrátu použiť aj iné slabé redukčné činidlá, ako napríklad kyselinu askorbovú. [17,18] Jej redukčné účinky sú využité nie len na prípravu nanočastíc striebra, ale aj na ich vysoko citlivú detekciu. [17]

3.1.1.2 Redukcia pôsobením ultrazvuku

Ultrazvuk má predovšetkým dispergačné účinky. Možno ho však využiť aj pri kondenzačnej príprave nanočastíc striebra, nakoľko jeho pôsobením dochádza k rozkladu vody na vodíkové a hydroxylové radikály, ktoré pri reakcii s vhodnými organickými molekulami poskytujú ďalšie radikály a tie sú následne redukčnými činidlami strieborných iónov v roztoku. Strieborné nanočastice pripravené touto metódou dosahujú veľmi malých rozmerov okolo desiatich nanometrov. [17]

3.1.1.3 Fotochemická redukcia

Podobne, ako v predchádzajúcom prípade, aj táto metóda je založená na prítomnosti radikálov, z ktorých sa stávajú redukčné činidlá. V prípade tohto spôsobu redukcie je v reakčnom systéme okrem strieborných iónov (prípadne nejakých stabilizátorov) prítomný aj vhodný prekursor radikálov, napr. acetón – fotocitlivá látka po excitácii UV žiarením reagujúca s 2-propanolom za vzniku ketylových radikálov, ktoré redukujú strieborné ióny v roztoku. Okrem acetónu môže byť použitý acetofenón, benzofenón alebo kyselina askorbová. Aj tieto fotocitlivé látky sú vhodné pre tvorbu prekursorov redukujúcich strieborné ióny v roztoku na kovové striebro. [17]

3.1.2 DISPERGAČNÉ METÓDY

Pri dispergačných metódach prípravy nanočastíc striebra dochádza k rozptýleniu veľkých častíc hrubých disperzných sústav na menšie častice. Tieto metódy nie sú pri príprave strieborných nanočastíc príliš využívanými. Praktický význam majú v podstate iba rozprašovanie (tzv. dispergácia) v elektrickom oblúku a laserová ablácia. [17]

3.1.2.1 Laserová ablácia

Laserová ablácia, označovaná aj ako desintegrácia strieborného makroskopického materiálu je experimentálne jednoduchá, s ohľadom na druh rozpúšťadla alebo kovu je všestranná a navyše v systéme nezanecháva zvyškové chemické činidlá. Veľkosť častíc striebra pripravených touto metódou sa pohybuje v rozmedzí niekoľkých jednotiek až desiatok nanometrov a závisí na vlnovej dĺžke a intenzite použitého lasera, na použitom

rozpúšťadle i na tom, ako dlho ožiarenie trvalo. Ožiarení už pripravenej disperzie možno zmeniť veľkosť a polydisperzitu nanočastíc v danej disperzii. Laserom desintegrované strieborné nanočastice sú veľmi čisté. [17]

3.2 Využitie nanočastíc striebra

Koloidy striebra možno v súčasnosti využiť v boji s mikroorganizmami. Vďaka ich baktericídnym účinkom sú nanočastice striebra v centre záujmu najmä v súčasnosti, v dobe stále väčšej a väčšej rezistencie baktérií voči antibiotikám. [16] Ako už bolo niekoľko krát spomenuté, nanočastice striebra majú široké uplatnenie v laboratóriách a vo výskume, v nano- i mikrotechnológiách, ako aj v boji s patogénnymi organizmami. [17] Nanočastice kovov vo všeobecnosti, no vo veľkej miere práve nanočastice striebra, možno uplatniť v mnohých odvetviach a sférach každodenného života, od chemickej katalýzy, cez textilný priemysel a elektroniku až po farmaceutický priemysel, medicínu a diagnostiku. [23,27]

V súčasnosti sú to predovšetkým biologické účinky nanočastíc striebra, obzvlášť ich antibakteriálna aktivita, pre ktoré nachádzajú tieto nanočastice rôzne použitie. Nanočastice striebra sa tak stávajú súčasťou antibiotík, keďže baktérie sa stávajú čoraz rezistentnejšími voči tradičným antibiotikám. Okrem sortimentu liečiv modifikovaných striebornými nanočasticami sa už objavujú aj predmety dennej potreby (textílie, zubné kefky, ...) modifikované nanočasticami striebra. Nanočastice striebra sa v súvislosti s ich antibakteriálnou a antimikrobiálnou aktivitou používajú aj ako povlaky na protetických náhradách i lekárskech nástrojoch (napr. na katétroch), dokonca sa využívajú i galvanicky postriebrené srdcové chlopne a endoprotézy. Kovové striebro v tomto prípade vykazuje v porovnaní so striebornými iónmi veľmi nízku toxicitu a naopak veľmi vysokú biokompatibilitu. V medicínskej praxi sa využívajú aj obvazy na popáleniny impregnované dezinfekčnými prostriedkami na báze nanočastíc striebra zefektívňujúce liečbu popálenín, či rôzne strieborné kompozity, ktoré našli uplatnenie v stomatológii. [17]

V rámci textilného priemyslu sa používali nanočastice vzácnych kovov rôznych farieb na farbenie vlny a bavlny. Dnes dodávajú farbu a antibakteriálne vlastnosti hodvábnym vláknam i ďalším textíliám, na ktoré sú nanášané napr. nanočastice striebra. [27]

Nelineárne optické vlastnosti nanočastíc striebra možno využiť v oblasti povrchom zosilnenej Ramanovej spektroskopie (SERS). Na to nadväzujú aj ich analytické aplikácie v podobe nanosenzorov a nanobiosenzorov. [17]

Optické vlastnosti nanočastíc striebra spolu s ich elektrickými vlastnosťami a veľmi malými rozmermi ich predurčujú na využitie pre nanoaplikácie v elektronike. Strieborné nanočastice možno použiť na realizáciu elektrických obvodov a trojrozmerných mikroeletromechanických systémov, ako aj pri konštruovaní materiálov pre ukladanie dát, či vývoj farebnej holografie. [17]

Ďalšou, pomerne zaujímavou, vlastnosťou strieborných nanočastíc je lokalizovaná povrchová plazmónová rezonancia (LSPR), vďaka ktorej našli tieto nanočastice mnoho ďalších možností uplatnenia. LSPR vykazujú vo všeobecnosti nanočastice vzácnych kovov, pričom táto ich vlastnosť do veľkej miery závisí na veľkosti a tvare nanočastíc. Práve na základe závislosti LSPR na morfológii nanočastíc vzácnych kovov, možno upraviť farbu týchto nanočastíc zmenou ich tvaru alebo veľkosti. Aj preto našli nanočastice vzácnych kovov uplatnenie ako dekoratívne pigmenty skla a keramiky už v dávnej minulosti. [27]

Napokon, nanočastice striebra majú svoj význam aj v katalýze. Svoje uplatnenie našli ako katalyzátory oxidácie organických látok, ale možno ich využiť aj pri redukčnej degradácii fenolov. [17]

3.3 Anizotropné nanočastice striebra

V mnohých prípadoch rôznych využití nanočastíc rozhoduje okrem ich veľkosti aj morfológia, teda tvar. Ovplynvenie tvaru vznikajúcich strieborných nanočastíc je pomerne náročné, náročnejšie než ovplyvnenie veľkosti nanočastíc striebra. [17] V uplynulých rokoch sa podarilo pripraviť nesférické nanočastice striebra rôznych tvarov; kocky, vlákna, tyčinky, nanokryštáliky i rovinné nanočastice: trojuholníky, šesťuholníky a disky. [20,21] Najväčšmi sa do popredia dostávajú práve planárne nanočastice pripravované za použitia roztokov tzv. „wet“ metódou. [20]

Ako jeden z mála modifikátorov tvaru nanočastíc striebra sa používa anilín, ktorý podporuje vznik hexagonálnych častíc. Ďalším modifikátorom je citrát podporujúci vznik tyčinkových nanočastíc. Vznik týchto podporuje aj *orto*-anisidín.

Samotný tvar nanočastíc, nie len, že záleží na spôsobe prípravy týchto častíc, ale zároveň zohráva významnú úlohu pri ich uplatňovaní v praxi. [17,18] Anizotropné nanočastice striebra sú vynikajúcim prostriedkom pre realizáciu SERS. [20] Zároveň majú veľkú dôležitosť z pohľadu biologických vied. [23] A možno ich uplatniť, rovnako ako sférické, pri farbení vlnených vlákien v textilnom priemysle. [27] Trojuholníkové

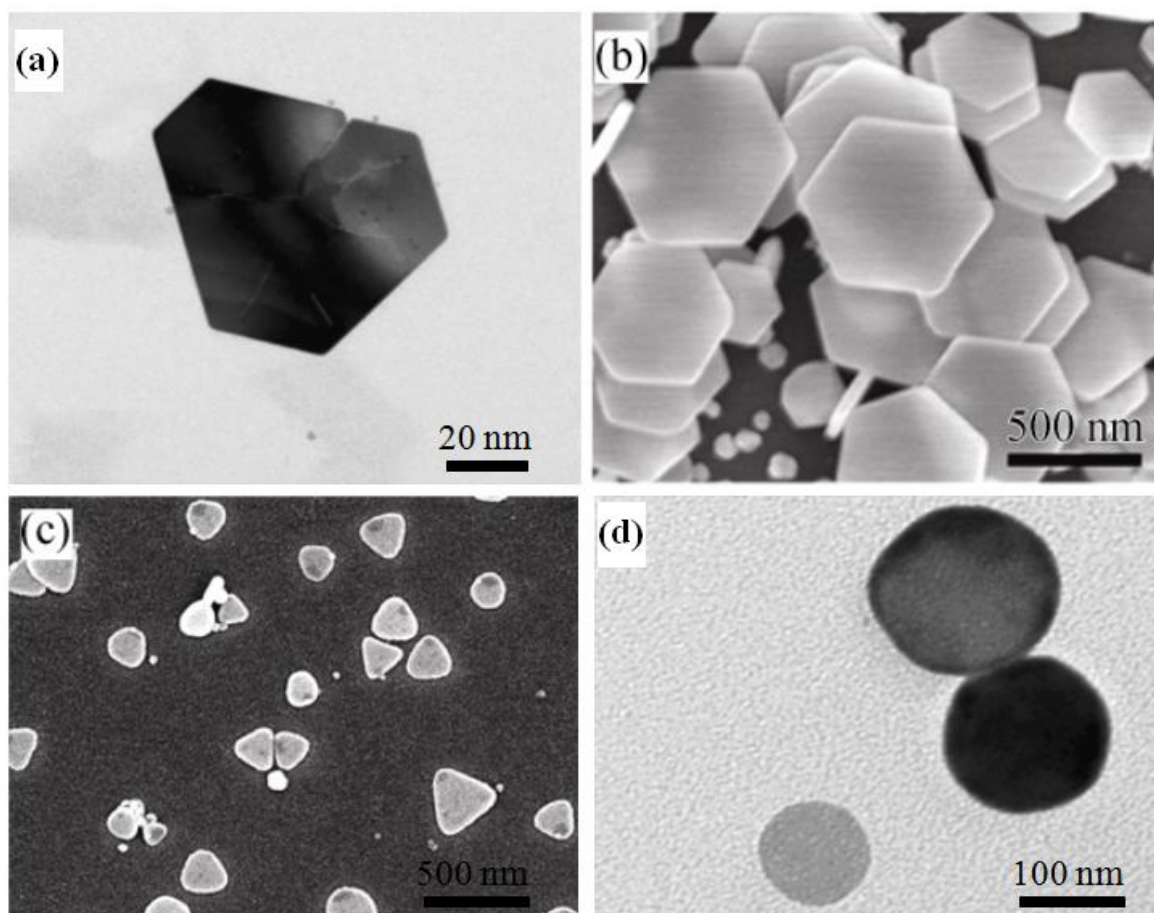
nanočastice striebra s urezanými vrcholmi vykazujú oveľa silnejšie antibakteriálne účinky v boji proti gram-negatívnym baktériám, akou je napr. *Escherichia coli* než sférické alebo tyčinkové nanočastice. [28]

Zovšeobecnene možno povedať, že rozlišujeme dva základné spôsoby prípravy anizotropných nanočastíc striebra vo vodných roztokoch. Tým prvým je dvojkrokový postup poskytujúci malé sférické izotropné nanočastice striebra, nazývané jadrá, ktoré následne pri dodržaní určitých podmienok rastú a zväčšujú sa. Druhý spôsob prípravy je jednokrokový a vyžaduje použitie a prítomnosť značného množstva tenzidov pre usmerňovanie rastúcich strieborných nanočastíc. [20]

Planárne trojuholníky a nanovlákná môžu vznikať termicky (tzn. pri zahrievaní disperzie malých sférických nanočastíc) pod refluxom za prítomnosti polyvinylpyrrolidónu (PVP) a citrátu. [17] Okrem toho môžu byť planárne trojuholníkové alebo mnohouholníkové nanočastice striebra pripravené redukciou dusičnanu strieborného citrátom pri zníženom pH v dôsledku spomalenia procesu nukleácie a následného rastu týchto nanočastíc. [24]

3.3.1 „NANOPLATES“ (PLANÁRNE NANOČASTICE)

Do tejto skupiny nanočastíc striebra možno zaradiť nanočastice šesťuholníkové (hexagonálne), okrúhle („nanodisk“) alebo trojuholníkové („nanoprism“). „Nanoplates“ sú termodynamicky nestabilné kvôli vysokej povrchovej energii vyplývajúcej z ich pomerne veľkého povrchu. Anizotropná štruktúra „nanoplates“-ov a ich odlišná distribúcia povrchovej energie ich, naopak, robí kineticky stabilnejšími v porovnaní so sférickými nanočasticami. [19] Ďalší rozdiel oproti sférickým nanočasticám striebra je v optických vlastnosti strieborných „nanoplates“, v prípade „nanoplates“-ov sú tieto vlastnosti (vyplývajúce z interakcií elektrónov na povrchu nanočastíc s dopadajúcim svetlom [19]) omnoho komplikovanejšie/komplexnejšie, než v prípade. [18] Pokiaľ sa hovorí o vlastnostiach jednotlivých typov, či celej skupiny planárnych nanočastíc striebra, nemožno nespomenúť pomerne vysoký absorpčný koeficient, ktorý „nanodisks“ vykazujú. Ich koeficient je výrazne väčší než ten, ktorý vykazujú tyčinky („nanorods“). [22]



Obr. 4 Rovinné nanočastice striebra snímané elektrónovým mikroskopom: (a) planárny trojuholník so skosenými vrcholmi [20], (b) šesťuholníky [19], (c) trojuholníky [19], (d) nanodisky [20]

„Nanoplates“ možno úspešne pripraviť už spomenutou metódou založenou na použití roztokov, tzn. „wet“ metódou, ktorá zahŕňa metódu tvorby zárodkov za prítomnosti tenzidov (PAL), metódu termického rastu, fotoindukčnú metódu (používanú zväčša na prípravu trojuholníkových nanočastíc striebra [19]) a biologickú metódu. V rámci metódy prípravy nanočastíc zo zárodkov za účasti tenzidov existuje niekoľko spôsobov prípravy „nanoplates“, od čoho následne závisí veľkosť pripravených nanočastíc striebra. [18] Mimo spôsobov využívajúcich prítomnosť povrchovo aktívnych látok možno využiť aj alternatívu postupného rastu nanočastíc zo zárodkov bez prítomnosti tenzidov, iba za účasti citrátu za laboratórnych podmienok, alebo nanosférickú litografiu, ktorá je fyzikálnou metódou prípravy strieborných „nanoplates“-ov a ktorá umožňuje pomerne dobré možnosti kontroly tvaru a veľkosti vznikajúcich nanočastíc striebra. [18, 19]

Zaujímavosťou je, že hexagonálne „nanoplates“ môžu vznikať premenou trojuholníkových v priebehu určitého časového úseku. Táto premena zahŕňa dva procesy. Prvým je oxidácia atómov striebra vo vrcholoch trojuholníkov a ich následné rozpustenie

v reakčnej zmesi v dôsledku vyššej povrchovej energie. Ďalším je redukcia strieborných kationov Ag^+ nadbytkom hydrazínu v reakčnej zmesi. [19] Podobne, ako z „nanoprisms“ vznikajú hexagonálne nanočastice, tak môžu z tých istých trojuholníkových nanočastíc striebra vznikat’ „nanodisks“. [20]

Planárne nanočastice striebra majú potenciálne mnoho sľubných využití v rôznych aplikáciách. Príkladom je ich použitie ako efektívnych absorbentov IR žiarenia alebo ako fototermicky aktivovaných liečiv. [18] Možno ich tiež využiť pri diagnostikovaní i biologickom značení. [22]

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Z dôvodu prípravy práce na publikovanie nie je experimentálna časť so záverom súčasťou tejto verzie.

- [1] Kvítek, L.; Panáček, A. *Základy koloidní chemie*, UP v Olomouci 2007, 1. vydanie, 70 strán
- [2] Bartovská, L.; Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2010, 6.- prepracované vydanie, 262 strán
- [3] Novák, J. a kol. *Fyzikální chemie; bakalářský a magisterský kurz (druhý svazek)*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2008, 1. vydanie, 506 strán
- [4] Komers, K. *Základy koloidní chemie*, Univerzita Pardubice 1996, 1. vydanie, 68 strán
- [5] Fischer O. a kol. *Fyzikální chemie (termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy*, SPN Praha 1984, 1. vydanie, 336 strán
- [6] [http://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Brown_\(botanist\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Brown_(botanist)), 9. apríl 2014
- [7] Brdička, R.; Dvořák, J. *Základy fyzikální chemie*, ACADEMIA Praha 1977, 2.- prepracované vydanie, 852 strán
- [8] [http://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_\(chemist\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Graham_(chemist)), 14. apríl 2014
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Adolf_Eugen_Fick, 15. apríl 2014
- [10] Moore, W. J. *Fyzikální chemie*, SNTL Praha 1981, 2. vydanie, 976 strán
- [11] Vojuckij, S. S. *Kurs koloidní chemie*, SNTL Praha 1984, 1. vydanie, 400 strán
- [12] Pouchlý, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2001, 2. vydanie, 198 strán
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/John_Strutt,_3rd_Baron_Rayleigh, 19. apríl 2014
- [14] http://en.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday, 19. apríl 2014
- [15] http://en.wikipedia.org/wiki/John_Tyndall, 19. apríl 2014
- [16] Kvítek, L.; Prucek, R.; Panáček, A.; Soukupová, J. *Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace*, ISBN 978–80–87294–12–3, NANOCON Rožnov pod Radhoštěm 2009
- [17] Kvítek, L. *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra; habilitační práce*, UP v Olomouci 2008, 79 strán
- [18] Zou, X.; Ying, E.; Chen, H.; Dong, S. An approach for synthesizing nanometer- to micrometer-sized silver nanoplates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 303 (2007) 226-234
- [19] Liu, M.; Leng, M.; Yu, Ch.; Wang, X.; Wang, Ch. Selective Synthesis of Hexagonal Ag Nanoplates in a Solution-Phase Chemical Reduction Proces. *Nano Res.* no. 3, vol. 12 (2010) 843-851

- [20] Vishnyakova, E. A.; Saikova, S. V.; Nikolaeva, R. B.; Mikhlin, Y. L. Synthesis of Anisotropic Silver Nanoparticles and Investigation of Their Sensory Properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* no. 2, vol. 57 (2012) 152-159
- [21] Zhang, W.; Qiao, X.; Chen, Q.; Cai, Y.; Chen, H. The influence of synthesis condition and aging proces of silver nanocrystals on the formation of silver nanorods. *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5909-5913
- [22] Tian, X.; Chen, K.; Cao, G. Seedless, surfactantless photoreduction synthesis of silver nanoplates. *Mater. Lett.* 60 (2006) 828-830
- [23] Shervani, Z.; Ikushima, Y.; Sato, M.; Kawanami, H.; Hakuta, Y.; Yokoyama, T.; Kuneida, H.; Aramaki, K. Morphology and size-controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous surfactant polymer solutions. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 286 (2008) 403-410
- [24] Dong, X.; Ji, X.; Wu, H.; Zhao, L.; Li, J.; Yang, W. Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6573-6576
- [25] <http://boomeria.org/chemlectures/solutions/solutions.html>, 27. april 2014
- [26] <http://en.wikipedia.org/wiki/Opalescence>, 27. april 2014
- [27] Tang, B.; Li, J.; Hou, X.; Afrin, T.; Sun, L.; Wang, X. Colorful and Antibacterial Silk Fiber from Anisotropic Silver Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 4556-4563
- [28] Potara, M.; Gabudean, A. M.; Astilean, S. Solution-phase, dual LSPR-SERS plasmonic sensors of high sensitivity and stability based on chitosan-coated anisotropic silver nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3625-3633