

Univerzita Palackého v Olomouci

Prírodovedecká fakulta

Katedra fyzikálnej chémie



**Štúdium vplyvu pH na zeta potenciál nanočastíc striebra  
vo vodnej disperzii**

Bakalárska práca

Autor práce:

Dominik Janáček

Študijný obor:

Aplikovaná chémia

Vedúci bakalárskej práce:

doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2011

## Bibliografická identifikácia

**Meno a priezvisko:** Dominik Janáček

**Názov práce:** Štúdium vplyvu pH na zeta potenciál nanočastíc striebra vo vodnej disperzii

**Typ práce:** bakalárska

**Pracovisko:** Katedra fyzikálnej chémie

**Vedúci práce:** doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**Rok obhajoby práce:** 2011

### **Abstrakt:**

Bol študovaný vplyv pH na zeta potenciál nanočastíc striebra, ktoré boli pripravené redukčnou metódou podľa modifikovaného Tollensovho postupu. Boli testované tri druhy slabých kyselín – vodné roztoky octovej kyseliny, kyseliny fosforečnej a mravčej kyseliny. Po príprave koloidu nanočastíc striebra sa meralo pH, veľkosť nanočastíc striebra a nakoniec zeta potenciál. Veľkosť nanočastíc striebra zmeraná metódou DLS sa pohybovala okolo 30 nm. Zeta potenciál takto pripravených nanočastíc striebra sa pohyboval okolo -25 mV, pri titrácii použitými slabými kyselinami tak klesal v kyslej oblasti až na hodnoty menšie než -10 mV. Získané výsledky tak potvrdili, že vysoká negatívna hodnota zeta potenciálu nanočastíc striebra je daná silne zásaditým prostredím používaným pri príprave týchto nanočastíc podľa modifikovaného Tollensovho postupu.

**Kľúčové slová:** nanočastice striebra, zeta potenciál, pH

**Počet strán:** 44

**Počet príloh:** 0

**Jazyk:** slovenčina

## **Bibliographical identification**

**Autor`s first name and surname:** Dominik Janáček

**Title:** Study of pH Influence on Zeta Potential of Silver Nanoparticles in Aqueous Dispersion

**Type of thesis:** Department of Physical Chemistry

**Supervisor:** doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**The year of presentation:** 2011

### **Abstract:**

There was studied the influence of pH to zeta potential of silver nanoparticles, which were prepared by reduction method by modified Tollen's method. There were tested three weak acid types aqueous acetic acid, phosphoric acid and formic acid. After preparation of colloidal silver nanoparticles, there was measurement of pH, size of silver nanoparticles and finally zeta potential. The size of silver nanoparticles measured by DLS method was around 30 nm. Zeta potential thus prepared silver nanoparticles was around -25 mV, the titration of weak acids was decreasing in the acidic range down to values smaller than -10 mV. The obtained results proved, that the high negative value of zeta potential of silver nanoparticles is given by a strongly alkaline environment used in the preparation of nanoparticles by a modified Tollen's procedure.

**Keywords:** silver nanoparticles, zeta potential, pH

**Number of pages:** 44

**Number of appendices:** 0

**Language:** Slovak

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracoval samostatne pod vedením pána doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. Literatúra, ktorá bola použitá je uvedená v zozname použitej literatúry.

V Olomouci dňa .....

.....

Dominik Janáček

Pod'akovanie:

Moje pod'akovanie patrí hlavne vedúcemu tejto práce, pánovi doc. RNDr. Liborovi Kvítkovi, CSc. za odborné vedenie a pripomienky, ktoré mi poskytol pri vypracovaní tejto bakalárskej práce. Ďakujem aj RNDr. Alešovi Panáčkovi, Ph.D. a ďalším pracovníkom Katedry fyzikálnej chémie za pomoc pri experimentálnych meraniach.

Ďakujem aj svojim rodičom za podporu, ktorú mi poskytli behom môjho vysokoškolského štúdia.

# Obsah

<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>8</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČASŤ.....</b>	<b>9</b>
2.1. Koloidné systavy .....	9
2.1.1. Delenie koloidných sústav.....	9
2.2. Kinetické vlastnosti koloidných sústav .....	11
2.2.1. Brownov pohyb a jeho dôsledky.....	11
<b>2.2.1.1.</b> Príčiny existencie Brownovho pohybu .....	11
2.2.2. Difúzia .....	11
2.2.3. Sedimentácia .....	12
2.3. Optické vlastnosti koloidných sústav .....	13
2.3.1. Absorpcia žiarenia.....	13
2.3.2. Rozptyl žiarenia.....	14
2.4. Elektrické vlastnosti koloidných sústav .....	15
2.4.1. Elektrická dvojvrstva .....	16
2.4.2. Elektrokinetické javy.....	18
2.4.3. Zeta potenciál $\zeta$ .....	20
<b>2.4.3.1.</b> Teória vzniku zeta potenciálu .....	20
<b>2.4.3.2.</b> Faktory, ktoré ovplyvňujú zeta potenciál .....	21
2.4.4. Stabilita koloidných častíc .....	22
<b>2.4.4.1.</b> Elektrostatická stabilizácia.....	22
<b>2.4.4.2.</b> Stérická stabilizácia .....	23
<b>2.4.4.3.</b> Stabilizácia elektrickou dvojvrstvou .....	24
<b>3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....</b>	<b>25</b>
3.1. Chemikálie .....	25
3.2. Prístroje a vybavenie.....	25

3.2.1.	Zeta Potential Analyzer Zeta Plus ( 90Plus).....	25
3.2.2.	Zetasizer NanoZS .....	26
3.2.3.	Spektrofotometer Specord S600 .....	26
3.3.	Príprava nanočastíc striebra.....	27
3.4.	Zakoncentrovanie koloidu nanočastíc striebra .....	28
3.5.	Postup merania závislosti zeta potenciálu nanočastíc striebra na pH.....	29
<b>4.</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIE.....</b>	<b>30</b>
4.1.	Meranie zeta potenciálu strieborného koloidu titrovaného octovou kyselinou .....	30
4.2.	Meranie zeta potenciálu strieborného koloidu titrovaného kyselinou fosforečnou .....	33
4.3.	Meranie zeta potenciálu strieborného koloidu titrovaného mravčou kyselinou .....	36
<b>5.</b>	<b>ZÁVER.....</b>	<b>41</b>
<b>6.</b>	<b>SUMMARY.....</b>	<b>42</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATÚRA.....</b>	<b>43</b>

# 1. ÚVOD

V poslednom období dochádza k intenzívnemu rozvoju v oblasti nanotechnológií. Nanomateriály sa stávajú už bežnou súčasťou našich životov. Nanočastice kovov napr. aj striebra, nám vykazujú zaujímavé vlastnosti, napr. vykazujú vysokú antibakteriálnu aktivitu a preto patria v súčasnosti medzi najštudovanejšie nanomateriály.

Už starý Egyptania používali striebro a jeho zlúčeniny kvôli jeho antibakteriálnym účinkom. Bolo používané aj na začiatku 20.storočia, ale keď sa objavili antibiotiká nebola už ďalšiemu výskumu venovaná dostatočná pozornosť. Ale koncom storočia sa zistilo, že baktérie môžu byť odolné voči antibiotikám. Vďaka tomu sa mohol obnoviť výskum nanočastíc striebra, ako potenciálneho antibiotika, proti nemu nemajú baktérie vyvinutú rezistenciu. [1,2] Ale existujú i ďalšie príčiny obnovenia záujmu o nanočastice striebra, ako príklad môže byť objav strieborným povrchom zosilneného Ramanovho rozptylu, ktorý vlastne inicioval rozvoj novej a vysoko citlivej spektroskopickkej metódy nazývanej jednoducho SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). [3]

Nanočastice striebra sa používajú k liečbe závažných popálenín, k antibakteriálnemu ošetrovaniu chirurgických nástrojov a zubárskeho materiálu. Ďalej ich môžeme využiť aj pri farbení skla a keramiky [4] a používajú sa aj v textilnom priemysle, pri antibakteriálnej úprave textílií alebo pri výrobe dezodorantov.

Cieľom tejto bakalárskej práce je štúdium vplyvu pH na zeta potenciál nanočastic striebra vo vodnej disperzii. pH je jeden z najdôležitejších faktorov, ktorý ovplyvňuje zeta potenciál. Zeta potenciál je parameter, ktorý nám pomáha predpovedať stabilitu disperzie. Znalosť vplyvu pH na zeta potenciál môže viesť k väčšiemu pochopeniu mechanizmov, ktoré ovplyvňujú ich stabilitu alebo i mechanizmus antibakteriálneho účinku týchto nanočastíc.



## 2. TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1. Koloidné sústavy

Koloidné sústavy sú jedným z troch základných prípadov tzv. *disperzných sústav*, sústav zložených z dvoch základných častí - *disperznej fáze* (dispersum) a *disperzného prostredia* (dispersens). Disperzne prostredie tvorí spojitú časť disperznej sústavy, v ktorej je rovnomerne rozptýlená disperzná fáza. Ak obsahuje disperzná sústava dve fázy, kde jedna tvorí disperznú fázu a druhá disperzné prostredie, tak takúto sústavu nazývame - *heterogénna* (nerovnorodá). Medzi časticami dispergovanej fázy a prostredím, ktoré ju obklopuje, existuje určitá hranica (*fázové rozhranie*). Častice heterogénnej sústavy môžeme pozorovať buď optickým alebo elektrónovým mikroskopom. Ak disperzná sústava obsahuje dve zložky a len jednu fázu tak táto sústava je *homogénna* (rovnorodá). Zložka disperznej fázy je v zložke tvoriacej disperzne prostredie rozptýlená tak v drobných časticiach, že nemôžeme rozmýšľať o rozhraní medzi týmito časticami a disperzným prostredím. [5]

#### 2.1.1. Delenie koloidných sústav

Podľa veľkosti dispergovaných častíc disperznej fázy možno disperzné sústavy deliť na disperzie *analytické, koloidné a hrubé*. Hrubo disperzné sústavy sa delia podľa veľkosti častíc na *mikrodisperzne a makrodisperzne*. Koloidné sústavy môžeme klasifikovať aj podľa rôznych kritérií, napr. aká je veľkosť či tvar dispergovaných častíc alebo skupenstvo disperzného prostredia a disperznej fázy. Častice disperznej fázy môžu mať rôznu veľkosť. Túto veľkosť vyjadrujeme *stupňom disperzity*, a to je prevrátená hodnota lineárneho rozmeru častice. [5]

Ak sústavy majú všetky častice disperznej fázy rovnakú veľkosť, tak tieto sústavy sú *monodisperzne*. Ale ak v sústave majú častice rôznu veľkosť, tieto sústavy sú *polydisperzne*. *Homodisperzne sústavy* majú častice rovnakého tvaru a sústavy s časticami rôzneho tvaru sú potom *heterodisperzne*. [5]

Častice alebo sústavy podľa tvaru môžeme deliť na *korpuskulárne, laminárne a fibrilárne disperzné*. Korpuskulárne častice sú vo všetkých troch rozmeroch *mikrodisperzne*. Laminárne častice majú tvar doštičiek alebo lamiel (dva rozmery mikrodisperzne). Fibrilárne častice majú tvar tyčiniek alebo vlákien (jeden rozmer mikrodisperzny). [5]

Ďalšie delenie koloidných sústav môže byť podľa skupenstva disperznej fázy a disperzného prostredia.

Tabuľka č.1: Rozdelenie koloidných sústav podľa skupenstva disperznej fázy a disperzného prostredia [5]

Disperzne prostredie	Disperzná fáza	Označenie koloidnej disperzie
Plynné	plynná	netvorí koloid
	kvapalná	aerosoly
	pevná	aerosoly
Kvapalné	plynná	peny
	kvapalná	emulzie
	pevná	lyosoly
Pevné	plynná	tuhé peny
	kvapalná	tuhé emulzie
	pevná	tuhé soly

Koloidné sústavy, ktoré sú tvorené kvapalným disperzným prostredím a pevnou disperznou fázou (lyosoly) môžeme klasifikovať podľa vlastností fázového rozhrania.

*Lyofóbne sústavy* - sústavy s ostro vymedzeným rozhraním. Lyofóbne koloidy sú zväčša tvorené anorganickými látkami a nevznikajú samovoľne. [5]

*Lyofilné sústavy* - sústavy, v ktorých je fázové rozhranie rozprestrené do väčších šírok. Lyofilné koloidné sústavy sú tvorené vysokomolekulárnymi látkami a vznikajú samovoľným rozpustením. *Hydrofilné koloidné sústavy* sú sústavy, pri ktorých je disperzné prostredie tvorené vodou. A posledné sú *asociatívne koloidné sústavy*. Tieto sústavy vznikajú spojovaním molekúl povrchovo aktívnych látok v útvaroch koloidnej veľkosti. [5]

Zvláštnym prípadom koloidnej sústavy je *gél*. Gély môžu tvoriť niektoré lyofóbne a celá rada lyofilných koloidov, pri ktorých častice majú za určitých podmienok schopnosť spájať sa a vytvárať pevné trojrozmerné sieťovité štruktúry. [5]

## 2.2. Kinetické vlastnosti koloidných sústav

### 2.2.1. Brownov pohyb a jeho dôsledky

#### 2.2.1.1. Príčiny existencie Brownovho pohybu

Do koloidných častíc narážajú vplyvom tepelného pohybu molekuly disperzného prostredia a tieto nárazy majú za následok pohyb častíc, ktorý nazývame *Brownov pohyb*. Tento pohyb je tým intenzívnejší, čím sú častice menšie a čím je vyššia teplota. Ak je napríklad v disperznom prostredí častica veľkosti niekoľkých mikrometrov, dostane v uvažovanom čase také množstvo nárazov, že sa ich pôsobenie vo všetkých smeroch navzájom vyruší, nehľadiac na jej ohromnú zotrvačnosť v porovnaní s molekulami disperzného prostredia. Naproti tomu koloidná častica získa v rovnakom časovom intervale ďaleko menší počet nárazov. Potom je veľmi málo pravdepodobné, že sa ich pôsobenie navzájom vyruší. Prevládne výslednica v určitom smere a v tomto smere sa častica pohybuje, kým ju ďalšie nárazy molekúl disperzného prostredia nevychýlia iným smerom. Brownov pohyb sa prejavuje najmä v difúzii, sedimentácii a má značný vplyv na stabilitu koloidných sústav. [5]

### 2.2.2. Difúzia

*Difúzia* je prejavom Brownovho pohybu. Základná hnacia sila je rozdiel chemických potenciálov difundujúcej látky (teda rozdiel koncentrácií - koncentračný gradient) v rôznych častiach sústavy. Smer difúzie je vždy v smere koncentračného gradientu z prostredia s vyššou koncentráciou do prostredia s nižšou koncentráciou so snahou vyrovnať koncentráciu v celom systéme (teda so snahou dosiahnuť rovnováhu). Základný zákon prestupu hmoty v smere difúzie popisuje *I. Fickov zákon*:

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

kde  $S$  je plocha kolmá na smer difúzie,  $D$  je difúzny koeficient [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ],  $dn / dt$  je látkové množstvo difundujúcej látky v čase a  $dc / dx$  je koncentračný gradient. I. Fickov zákon platí iba v prípade  $dc / dx \neq f(t)$ , potom sa jedná o tzv. *stacionárnu difúziu*. [5]

V roku 1908 odvodil Einstein vzťah medzi difúznym koeficientom, koeficientom trenia a absolútnou teplotou vzťah, zvaný neskôr ako *Einsteinova rovnica*:

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

kde  $k$  je Boltzmanova konštanta a  $T$  je termodynamická teplota. Pre sféricky symetrickú časticu o polomere  $r$  potom pre koeficient trenia  $B$  platí *Stokesova rovnica*:

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

kde  $\eta$  predstavuje viskozitu prostredia. Zo Stokesovej rovnice je zrejmé, že proti difúzne pohybujúcej sa častice pôsobí odpor prostredia. [5]

### 2.2.3. Sedimentácia

Koloidné častice sa vplyvom pôsobenia gravitačnej sily  $F_g$  (resp. silového poľa centrifúgy) pohybujú vo smeru pôsobenia sily - *sedimentujú*. Pohyb častíc v gravitačnom poli závisí od ich hmotnosti, tvaru a hustote a závisí tiež od vlastností prostredia, v ktorom sa častica pohybuje. Proti každej pohybujúcej sa guľovej častice v kvapaline pod vplyvom gravitačnej sily  $F_g$  pôsobí ako vztlačová sila  $F_{vztl}$ , tak viskozitný odpor  $F_{vis}$ , ktorý možno vyjadriť nám už známym *Stokesovým vzťahom*:

$$F_g = F_{vztl} + F_{vis} \quad (4)$$

Gravitačnú silu môžeme ohľadom na vztlačovú silu vyjadriť:

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

kde  $g$  je gravitačné zrýchlenie a  $\rho$ ,  $\rho_0$  sú hustoty častice a disperzného prostredia. Proti pohybu častíc vo viskóznom prostredí pôsobí vznikajúca sila viskózneho odporu  $F_\eta$ , ktorá je definovaná *Stokesovým zákonom*:

$$F_\eta = Bv = 6\pi\eta r v \quad (6)$$

kde  $B$  je koeficient trenia častíc,  $\eta$  je viskozita disperzného prostredia a  $v$  je rýchlosť pohybu. Pre monodisperzne sústavy je charakteristická rovnomerná rýchlosť hromadenia usadeniny behom celej doby usadzovania, pri sedimentácií polydisperzných sústav sa rýchlosť hromadenia sedimentu nepretržite mení, a preto závislosť usadeniny na čase má tvar plynulej krivky. [6]

### 2.3. Optické vlastnosti koloidných sústav

Popis optických vlastností koloidných sústav nie je jednoduchou záležitosťou. Ak dopadá svetelný lúč (elektromagnetické žiarenie) na koloidnú sústavu, dochádza súčasne k pravej absorpcii a rozptylu dopadajúceho žiarenia. Podľa charakteru koloidnej sústavy (chemické zloženie disperzná fáza, veľkosť častíc) potom jeden z uvedených javov prevláda. Tieto efekty sú výrazne (a nelineárne) závislé na veľkosti prítomných častíc v koloidnej sústave. [5]

#### 2.3.1. Absorpcia žiarenia

Pri absorpcii žiarenia hmotou dôjde k pohlteniu energetického kvanta elektromagnetického žiarenia, čo má za následok zmenu energetických stavov valenčných a väzbových elektrónov. Pri absorpcii žiarenia teda dochádza k zvýšeniu vnútornej energie molekúl systému, ktorá sa premení v energiu tepelnú. Absorpciu svetla látkou  $A$  opisuje *Lambert - Beerov zákon*:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (7)$$

kde  $I$  je intenzita prejdeho žiarenia látkou,  $I_0$  je intenzita dopadajúceho svetla na látku,  $\varepsilon$  je absorpčný koeficient,  $c$  je koncentrácia látky a  $d$  je hrúbka vrstvy, ktorou prechádza lúč. Lambert - Beerov zákon je však u koloidných sústav skomplikovaný už spomenutou závislosťou absorpcie žiarenia na veľkosti častíc disperznej fázy, čo možno pozorovať najmä u elektricky vodivých koloidných častíc (častice kovov). [5]

Pri dopade polarizovaného svetla na sústavu *sklo - tenká kovová vrstva - prostredie za vrstvou* dochádza pre určité parametre sústavy k javu, ktorý nazývame *povrchový plazmon*. Ak má vrstva vhodné parametre (ide o kov, ktorý ma vhodnú hrúbku), potom možno nájsť v grafe závislosti intenzity odrazeného svetla na uhle  $\Phi$  dopadu na vrstvu výrazný pokles intenzity. Potom vznikne výrazne minimum. Tomuto minimu odpovedá povrchový plazmon. Poloha minima je veľmi citlivá na index lomu prostredia za vrstvou. [16]

### 2.3.2. Rozptyl žiarenia

Keď lúč svetla sa namieri na koloidný roztok alebo disperziu, tak niektoré svetlo môže byť absorbované, niektoré je rozptýlené a zvyšok je prenášaný nerušene cez vzorku. Všetky materiály sú schopné rozptylu svetla (Tyndallov efekt) určitého rozsahu. Patrná turbidita spájaná s mnohými koloidnými disperziami je dôsledkom intenzívneho rozptylu svetla. Roztoky určitých makromolekulových materiálov sa javia byť jasné, ale v skutočnosti majú slabú turbiditu kvôli slabému rozptylu svetla. Iba dokonale homogénny systém by nerozptyľoval svetlo a preto čisté tekutiny a plyny bez prachu nie sú turbídne.

*Turbidita* materiálu je definovaná výrazom:

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp[-\tau l] \quad (8)$$

kde  $I_0$  je intenzita zväzku dopadajúceho svetla,  $I_t$  je intenzita svetelného lúča po prechode rozptyľujúcim prostredím,  $l$  je dĺžka vzorky a  $\tau$  je turbidita. [7]

Na princípe rozptylu žiarenia pracuje aj špeciálny mikroskop, ktorý možno použiť k nepriamemu pozorovaniu koloidných častíc. Takýto *ultramikroskop* zostrojili začiatkom 20. storočia Siedentoph a Zsigmondy. V ultramikroskope nie sú priamo pozorované častice, ale je pozorované svetlo rozptýlené koloidnými časticami.

Zvýšiť rozlišovaciu schopnosť mikroskopu a pozorovať tak priamo koloidné častice je možné znížením vlnovej dĺžky použitého žiarenia. *Elektrónová mikroskopia*, pri ktorej sa miesto svetla používa paprsok rýchlo letiacich elektrónov ( $\lambda = 10^{-3}$  nm), ktoré sa na pozorovanom objekte rozptyľujú, umožňuje pozorovať častice o veľkosti do 0,01 nm. [5]

Iná metóda, ktorou možno charakterizovať veľkosť koloidných častíc, je založená na odpudivých a príťažlivých interakciách medzi atómami a nazýva sa *mikroskopia atomárnych síl*. [5]

Základy teórie rozptylu pre malé guľovité častice neabsorbujúce svetlo v plynnom prostredí položil Lord Rayleigh. Ak elektromagnetické žiarenie o intenzite  $I_0$  a vlnovej dĺžke  $\lambda$  dopadne na malú časticu polarizabilitou  $\alpha$  dôjde k vytvoreniu oscilujúcich dipólov v častici. Častice potom slúžia ako sekundárny zdroj rozptýleného žiarenia, ktoré má rovnakú vlnovú dĺžku ako dopadajúce svetlo. Pre ľubovoľný nepolarizovaný paprsok je intenzita  $I_\theta$  a vzdialenosť  $r$  od detektoru a uhol pozorovania  $\theta$  vyjadrený vzťahom:

$$\frac{I_\theta r^2}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) = R_\theta (1 + \cos^2 \theta) \quad (9)$$

kde  $R_\theta (1 + \cos^2 \theta)$  sa nazýva Rayleighov pomer, člen  $(1 + \cos^2 \theta)$  vyjadruje vertikálne polarizovanú zložku rozptýleného svetla a člen  $\cos^2 \theta$  vyjadruje horizontálne polarizovanú zložku. [7]

Použitím laserového zdroja svetla (zdroj koherentného žiarenia) je jav rozptylu svetla ovplyvnený interferenciou rozptýlených paprskov – *dynamický rozptyl svetla (DLS)*. Základný princíp DLS spočíva v meraní fluktuácie intenzity rozptýleného svetla okolo jej priemernej hodnoty. Meranie fluktuácie súvisí s interferenčným zoslabovaním a zosilovaním svetla, rozptýleného na nestacionárnych časticiach disperznej fáze, ktoré podliehajú Brownovmu pohybu. [8]

## 2.4. Elektrické vlastnosti koloidných sústav

Vo viacerých heterogénnych koloidných systémov s vodným prostredím nesie fázové rozhranie elektrický náboj, ktorý má veľký význam pre stabilitu týchto systémov. Elektrický náboj na fázovom rozhraní môže vzniknúť rôznymi mechanizmami, z ktorých najdôležitejšie sú:

- ionizácia povrchových vrstiev, disociácia kyslých skupín - vzniká záporne nabitý povrch, odtrhnutie hydroxidových iónov vzniká povrch nabitý kladne.

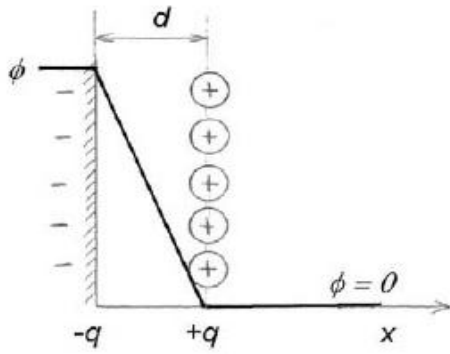
- prednostné rozpustenie niektorého z iónov mriežky u kryštálov málo rozpustných solí v styku s vodou.
- preferenčná adsorpcia jedného druhu iónov.
- rozštiepenie kryštálu - vznikajúce nové povrchy môžu mať rôzne náboje. [9]

#### 2.4.1. Elektrická dvojvrstva

V styku s roztokom nabitý povrch priťahuje ióny opačného znamienka tzv. protiióny. Ich náboj neutralizuje náboj povrchu a vzniká tak útvar zložený z dvoch vrstiev, ktoré sú opačne nabité, pripomínajúci kondenzátor – *elektrická dvojvrstva*. Medzi nabitým povrchom a objemovou fázou roztoku je rozdiel elektrických potenciálov (podľa konvencie je potenciál objemovej fázy rovný nule), znamienko potenciálu povrchu,  $V_o$ , je rovnaké ako znamienko náboja povrchu. Vnútorňá časť dvojvrstvi je označená ako *vnútorňá vrstva* alebo *nabitý povrch*. Buď je súčasťou tuhej fázy, alebo tvorí na povrchu adsorbovanú vrstvu o hrúbke jedného iónu, môžeme ju považovať za plochu, ktorá nesie elektrický náboj  $Q_o$ . Náboj, ktorý sa vzťahuje na jednotku plochy povrchu,  $\sigma_o = Q_o/A$ , je tzv. *plošná hustota náboja*. Vnútorňá vrstva priťahuje opačne nabité ióny z roztoku (protiióny), ktoré tak vytvoria druhú vrstvu o rovnakej plošnej hustote náboja, ale s opačným znamienkom. Druhá, vonkajšia, je k prvej, vnútornej vrstve iónov viazaná ako elektrickými, tak aj adsorpčnými silami. [9]

Ako prvé teoretické predstavy o stavbe elektrickej dvojvrstvy sformuloval r. 1879 *Helmholtz*, ktorý si dvojvrstvu predstavoval ako dve vrstvy nábojov opačného znamienka, ktoré boli rovnomerne rozdelené po povrchu. Vzďialenosť  $d$  medzi oboma vrstvami je približne takého poriadku, ako priemer molekuly vody, čo dovoľuje prirovnať elektrickú dvojvrstvu k doskovému kondenzátoru. [10]

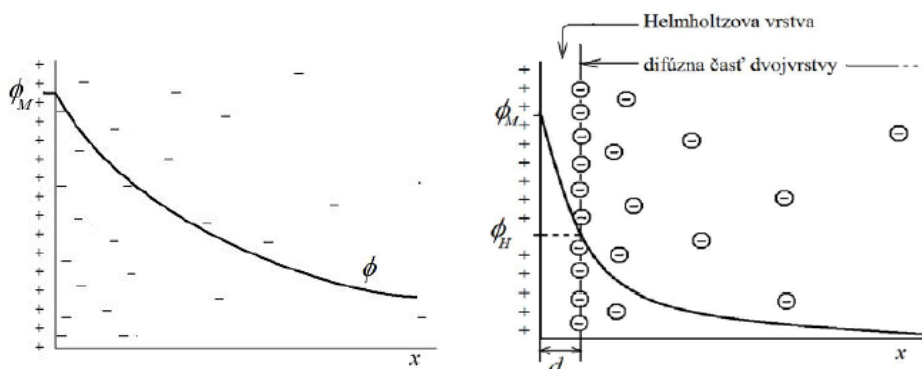




Obr. 1: Helmholtzov model elektrickej dvojvrstvy s lineárnym priebehom potenciálu. [10]

Teóriu elektrickej dvojvrstvy ako ďalší rozvinuli *Gouy* (1910) a nezávisle *Chapman* (1913). Oni uvažovali aj vplyv tepelného pohybu iónov na rozdelenie nábojov tej časti dvojvrstvy, ktorá je na strane roztoku. Kým vo vnútri roztoku je rovnomerné rozdelenie kladných a záporných nábojov, v blízkosti elektródy je vplyvom náboja elektródy toto rozdelenie nerovnomerné. [10]

Ako ďalší bol *Stern*. Stern vychádzal pri tvorbe svojho modelu elektrickej dvojvrstvy z nasledovných úvah: keby teplota roztoku klesla na absolútnu nulu ( $T = 0 \text{ K}$ ), prestal by tepelný pohyb iónov a ióny by sa usporiadali podľa Helmholtzovho modelu. Keď teplota roztoku stúpne, časť iónov ostane pri elektróde v rovine vo vzdialenosti najtesnejšieho priblíženia, a časť odíde do difúznej časti dvojvrstvy. Náboj  $q_s$  v roztoku, ktorý kompenzuje náboj  $q_M$  na elektróde sa preto rozdelí na dve časti vnútornú a difúznu :



Obr. 2: Porovnanie modelu elektrickej dvojvrstvy a priebehu potenciálu podľa Gouy a Chapmanovej teórie (a) a podľa Sternovej teórie (b). [10]

Pri veľkých zriedeniach stúpa význam difúznej časti dvojvrstvi. Stav difúznej vrstvy je daný rovnováhou medzi elektrostatickými silami a tepelným pohybom iónov. Koncentrácia iónov v tejto vrstve klesá so vzdialenosťou od nabitého povrchu. Je to predstava analogická *Debye-Hückelovej* predstave o iónovej atmosfére, ktorá vzniká v okolí každého iónu. [9]

Podľa Debyeovej a Hückelovej teórie silných elektrolytov je účinok iónovej atmosféry na centrálny ión rovnaký, ako keď umiestnime úhrnný náboj iónovej atmosféry do vzdialenosti  $\kappa^{-1}$  od centrálného iónu (na guľový povrch). Symbolom  $\kappa^{-1}$  označujeme efektívny polomer iónovej atmosféry 1,1-valentného elektrolytu:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 c}} \quad (10)$$

kde  $c$  je koncentrácia elektrolytu, ostatné symboly majú obvyklý význam. [10]

#### 2.4.2. Elektrokinetické javy

Pri relatívnom pohybe pevnej fázy s elektrickou dvojvrstvou voči roztoku nastávajú *elektrokinetické javy*: 1. *Elektroforéza*

2. *Elektroosmóza*

3. *Sedimentačný potenciál*

4. *Prúdový potenciál*

Elektrokinetické javy majú veľký význam pre štúdium elektrických vlastností fázového rozhrania, v prvej rade pre stanovenie hodnôt elektrokinetického potenciálu. [9]

Pri relatívnom pohybe tuhej fázy elektrickou dvojvrstvou voči roztoku sa elektrická dvojvrstva ocitá v oblasti rýchlostného gradientu. Dvojvrstva sa rozdelí na vnútornú vrstvu a časť vonkajšej vrstvy, viazaná s adsorpčnými silami spolu s niektorými iónami, ktoré partia k difúznej časti dvojvrstvy, ostávajú na povrchu tuhej látky, zvyšok difúznej časti dvojvrstvy sa nepohybuje s tuhou látkou ale s kvapalinou. Potenciál na pohybovom rozhraní, t.j. na rozhraní medzi prelínajúcou vrstvou a ostatnou kvapalinou sa nazýva *elektrokinetický* alebo  $\zeta$  – *potenciál - zeta potenciál*

nie je to teda celkový potenciál povrchu voči kvapalnej fázy. O zeta potenciáli sa budeme ešte venovať v ďalšej kapitole. [9]

Povrch disperzných častíc v disperznom prostredí, ktoré obsahujú elektrolyt, je pokrytý elektrickou dvojvrstvou. Ak sa nachádza disperzný systém v elektrickom poli, spôsobuje náboj častice s prelínajúcou vrstvou ich pohyb k jednej elektróde a pohyb zvyšku difúznej vrstvy k druhej elektróde - tomuto javu sa hovorí *elektroforéza*. [9]

Pri sedimentácii elektricky nabitých častíc dochádza k vzniku elektrického potenciálového rozdielu medzi elektródami umiestnených v rôznej výške stĺpca sedimentujúcich častíc - *sedimentačný potenciál*. [5]

*Elektroosmóza* je prietok kvapaliny kapilárou alebo sústavou kapilár, vyvolaný potenciálovým spádom. Rýchlosť elektroosmotického toku závisí na vlastnostiach elektrickej dvojvrstvy. U kapilár makroskopických rozmerov zrejme platí, že polomer kapiláry je väčší než efektívny polomer dvojvrstvy. Pre množstvo elektrokineticky prevedenej kvapaliny platí:

$$\dot{V} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \xi I}{\eta \kappa} \quad (11)$$

kde  $I$  je prúd,  $\kappa$  je konduktivita a  $\eta$  je viskozita kvapaliny.

Ak preteká pôsobením tlaku kapilárou alebo sústavou kapilár zriedený roztok elektrolytu, ustanoví sa medzi oboma koncami poréznej priehradky rozdiel elektrických potenciálov, nazývaný *prúdový potenciál* alebo *potenciál prúdenia*. Veľkosť potenciálového rozdielu je daná vzťahom:

$$U_p = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \xi p}{\eta \kappa} \quad (12)$$

kde  $p$  je rozdiel tlakov vyvolávajúci prúdenie kvapaliny. [9]

### 2.4.3. Zeta potenciál $\zeta$

- potenciál častice zistený na základe elektrokinetických javov
- odráža vo svojej hodnote náboj povrchu častice  $\psi_0$
- určuje stabilitu častice voči agregácii

#### 2.4.3.1. Teória vzniku zeta potenciálu

Elektrický náboj, ktorý je na povrchu častice o hustote  $\rho$  vyvoláva el. potenciál  $\psi$ , ktorý je v okolí tejto častice:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s D} \quad (13)$$

Vzniknuté el. pole spôsobuje usporiadanie iónov v okolí do štruktúry, ktorá sa nazýva el. dvojvrstva, usporiadanie iónov popisujeme *Boltzmannovým rozdeľovacím zákonom*:

$$c_0(x) = c_\infty \exp\left[-\frac{zq\psi(x)}{kT}\right] \quad (14)$$

Ak spojíme tieto dve rovnice tak dostaneme *Poisson-Boltzmannovu rovnicu*:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s D} \sum z c_\infty \left[-\frac{zq\psi(x)}{kT}\right] \quad (15)$$

Exaktné riešenie tejto rovnice pre ľubovoľný elektrolyt a ľubovoľnú hodnotu povrchového potenciálu nie je možné. Rovnica sa rieši numericky, resp. pre mezné prípady, môžeme získať opäť približné riešenie v jednoduchom tvare. [\[11\]](#)

Približné riešenie Poisson-Boltzmannovej rovnice pre mezné prípady, keď  $ka \ll 1$  resp.  $ka \gg 1$  (a je polomer častice):

**Debyeho** rovnica pre  $ka \ll 1$  
$$\xi = \frac{3\mu\eta}{2\varepsilon_s D} \quad (16)$$

**Smoluchowského** rovnica pre  $ka \gg 1$  
$$\xi = \frac{\mu\eta}{\varepsilon_s D} \quad (17)$$

V uvedených rovniciach vystupuje veličina  $\mu$ , ktorá v tomto prípade označuje *elektroforetickú pohyblivosť*.

Zeta potenciál meriame na základe elektrokinetických javov, ktoré boli spomenuté v minulej kapitole.

Stabilita disperzie bude závisieť podľa vyrovnanosti odpudzujúcich a priťahujúcich síl, ktoré existujú medzi časticami, keď sa ku sebe priblížia. Ak častice sa navzájom odpudzujú tak potom ostanú rozptýlené. Veľkosť meraného zeta potenciálu môže byť použitá k predpovedi dlhodobej stability produktu. Deliaci čiara medzi stabilitou a nestabilitou suspenzie je vo všeobecnosti buď +30 mV alebo -30 mV. Častice, ktoré majú absolútnu hodnotu zeta potenciál viac pozitívny +30 mV alebo viac negatívny ako -30 mV, sú považované za *stabilné*. [13]

Tabuľka č.2: Prehľad stability správania koloidov na absolútnu hodnotu zeta potenciálu [12]

Absolútne hodnoty zeta potenciálu [mV]	Stabilita správania koloidov
od 0 do $\pm 5$	rýchla kolagulácia alebo flokulácia
od $\pm 10$ do $\pm 30$	začínajúca nestabilita
od $\pm 30$ do $\pm 40$	stredná stabilita
od $\pm 40$ to $\pm 60$	dobrá stabilita
viac ako $\pm 61$	výborná stabilita

#### 2.4.3.2. Faktory, ktoré ovplyvňujú zeta potenciál

Jeden z najdôležitejších faktorov, ktorý určuje zeta potenciál je *pH*. pH sa zvyšuje pridaním hydroxidov, kde povrch bude stále negatívny alebo aspoň menej

pozitívny a zeta potenciál to bude sledovať. Ak sa pridá kyselina, tak to spôsobí stratu hydroxidových iónov a preto bude povrch viacej pozitívny. V týchto prípadoch je vzor pre materiály viacej pozitívny pre nízke pH a viacej negatívny pri vysokom pH.[13]

Miesto najmenšej stability koloidnej sústavy je, ak zeta potenciál je nulový (*izoelektrický bod*). Ďalšími parametrami, ktoré môžu ovplyvňovať zeta potenciál sú *vodivosť disperzného prostredia, zmena koncentrácie disperznej fáze, hodnota iónovej sily*. [14]

#### **2.4.4. Stabilita koloidných častíc**

Stálosť disperzných sústav sa môže pohybovať v širokých medziach prakticky od úplnej nestability až po prakticky úplnú stálosť. Pri stabilite disperzných sústav posudzujeme *kinetickú stabilitu* - je to stálosť, s akou systém zachováva rozdelenie koncentrácie častíc v gravitačnom poli, ale aj *agregátnu stabilitu* - je to stálosť, kde systém zachováva stupeň disperzity. Systémy, ktoré majú veľké častice prejavujú kinetickú nestabilitu a čím sú častice menšie, tak pri nich sa uplatňuje agregátna nestabilita.

Samovoľný prechod koloidných disperzií na hrubo disperzne a potom až na makroheterogénne systémy môže prebiehať:

- *izotermickým prevodom látky (Ostwaldovo zranie)*
- *zhlukovanie častíc koaguláciou, koalescenciou alebo slinovaním* [9]

##### **2.4.4.1. Elektrostatická stabilizácia**

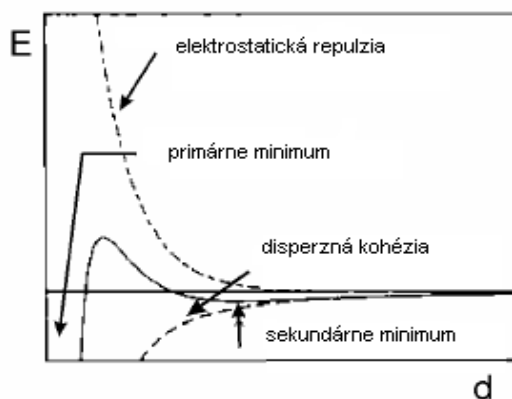
Jedným zo spôsobov ako môžeme zabrániť agregácií v systéme s vodným prostredím je stabilizácia elektrickou dvojvrstvou. Ak sa k sebe približujú dva rovnako nabitú povrchy, začnú sa navzájom prestupovať difúznou časťou ich elektrických dvojvrstiev. V priestore medzi týmito povrchmi sa ustáľuje nové rozloženie iónov a tým sa mení aj priebeh potenciálu a miestnej hustoty náboja.

Závislosť energie, ktorá je spojená s prekryvom elektrických dvojvrstiev na vzdialenosti nabitých povrchov vyjadruje teória známa pod skratkou *DLVO*

(vypracovali ju ruskí autori **Deryagin** a **Landau** a nezávisle na nich holandskí koloidní chemici **Verwey** a **Overbeek**). [9]

### **DLVO teória**

Podľa tejto teórie je stabilita lyofobných koloidov definovaná energetickými zmenami, ktoré prebiehajú, keď sa ku sebe častice navzájom približujú. Táto teória zahŕňa odhad veľkostí interakcií pri prekrytí elektrických dvojvrstiev (odpudivé sily) a Londonových či van der Waalsových interakcií (príťažlivé sily) v rámci zmeny medzičasticovej vzdialenosti a ich súčet dáva celkovú interakčnú energiu. Teoretické výpočty boli prevedené pre interakcie medzi dvoma nabitými doskovými časticami a medzi dvoma guľovitými časticami. Výpočty pre interakcie medzi doskovými časticami sa týkajú stability tenkých mydlových filmov a súvisia s úspechom experimentálnych štúdií v tejto oblasti. Výpočty interakcií medzi dvoma guľovitými časticami sa týkajú stability disperzných systémov, ktoré sú v posledných rokoch intenzívne študované. [7]



Obr. 3: Graf závislosti energie interakcie  $E$  dvoch identických koloidných častíc na ich vzájomnej vzdialenosti  $d$  podľa DLVO teórie [15]

#### **2.4.4.2. Stérická stabilizácia**

Ide o pokrytie povrchu častice dostatočne silnou vrstvou pevne viazanej stabilizujúcej látky. Podmienky:

- adsorpcia na povrchu lyofobnej častice
- rozpustnosť v disperznom prostredí

Silne adsorbované makromolekuly - stabilizačný efekt závisí na kvalite rozpúšťadla. V dobrom rozpúšťadle preferované kontakty medzi segmentami makromolekulárneho reťazca a molekulami rozpúšťadla, adsorpčné vrstvy sa bránia vzájomnému prenikaniu. Súčasne vyvíjajú odpor proti stláčaniu, pretože v dobrých rozpúšťadlách sa makromolekuly snažia expandovať. To bráni ďalšiemu približovaniu častíc a tým aj koaguláciu. Toto pôsobenie je označované ako *stérická stabilizácia*. [16]

#### **2.4.4.3. Stabilizácia elektrickou dvojvrstvou**

Táto stabilizácia spočíva v dvojvrstve, ktorá sa vytvorí okolo častíc, ich povrch môže byť elektricky nabitý a priťahuje ióny opačného znamienka (protiióny). Pri pohybe častice sa upína časť protiiónu difúznej vonkajšej vrstvy, tak sa častica javí ako elektricky nabitá. Všetky častice tej istej látky v tom istom disperznom prostredí majú náboj rovnakého znamienka a preto sa pri zrážke dvoch častíc uplatnia proti adhezným silám odpudivé elektrostatické sily, takže častice sa od seba opäť oddialia a ku spojeniu nedôjde. Stabilita lyosolov zaistená elektrickou dvojvrstvou môže byť ovplyvnená prídavkom elektrolytu, koncentráciou disperzného systému alebo teplotou. [17]



### 3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

#### 3.1. Chemikálie

Zoznam chemikálií, ktoré som používal v experimentálnej časti sú v tabuľke č.2. Pre prípravu všetkých roztokov som použil demineralizovanú vodu z prístroja AQUAL29 firmy MERCI o čistote  $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

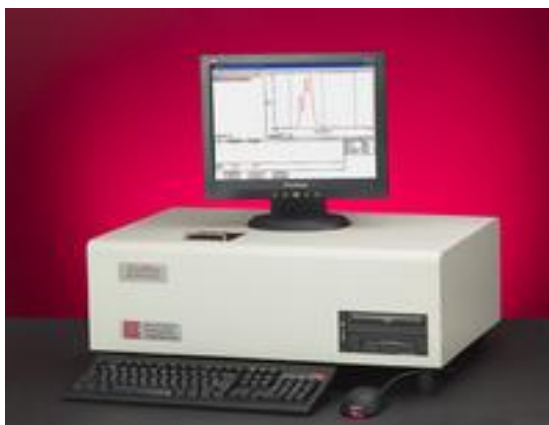
Tabuľka č.3: Zoznam použitých chemikálií

Názov	Mr	Výrobca	Čistota
dusičnan strieborný	169,87	Tamda	p.a.
Amoniak 26% roztok	-	Lach-Ner	p.a.
hydroxid sodný	40	Lach-Ner	p.a.
D(+)maltóza	360,31	Riedel-de-Haën	p.a.
octová kyselina	60,05	Penta	p.a.
kyselina fosforečná	98	Penta	p.a.
mravčia kyselina	46,03	Penta	p.a.
poly (akrylát - ko - vinylalkohol)		Sigma	

#### 3.2. Prístroje a vybavenie

##### 3.2.1. Zeta Potential Analyzer Zeta Plus ( 90Plus)

Veľkosť nanočastíc som meral na prístroji americkej firmy Brookhaven Instruments Corporation, Zeta Plus, ktorý pracuje na princípe dynamického rozptylu svetla (DLS). Meria veľkosť nanočastíc v rozsahu 2nm až  $2 \mu\text{m}$  a môže merať aj hodnoty zeta potenciálu. Výstupným údajom je veľkosť nanočastíc, polydisperzia, prípadne distribučná krivka. [19]



Obr. 4: Zeta potential Analyzer Zeta Plus (90Plus) [20]

### 3.2.2. Zetasizer NanoZS

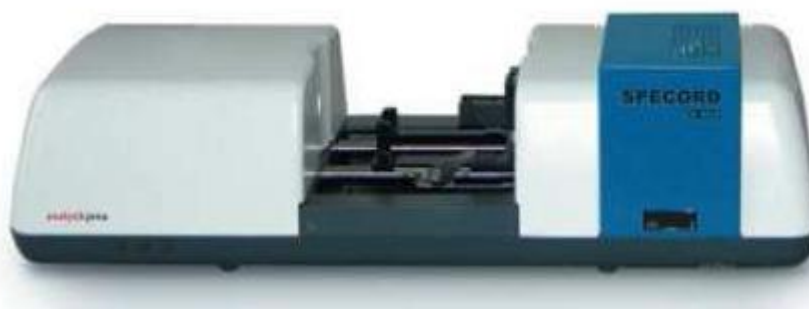
Tento prístroj nadobúda najvyššiu citlivosť, presnosť a rozlíšenie zeta potenciálu. To je dosiahnuté kombináciou vysoko intenzívneho laseru a fázovej analýzy rozptylu svetla (PALS) v patentovanej Malvern M3 - PALS technike. Tento prístroj môže merať zeta potenciál, veľkosť častíc a molekulovú hmotnosť častíc, emulzií a molekúl. [21]



Obr. 5: Zeatsizer NanoZS [22]

### 3.2.3. Spektrofotometer Specord S600

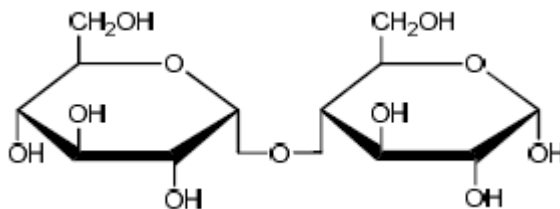
Pri meraní spektrier som použil spektrofotometer Specord S600 od firmy Analytik Jena. Vďaka detektoru diódového poľa je UV - VIS spektrofotometer rýchly a presný. Umožňuje merať spektra v rozmedzí vlnových dĺžok 190 - 1020 nm v čase pod 12 milisekund. [23]



Obr. 6: Spektrofotometer Specord S600 [23]

### 3.3. Príprava nanočastíc striebra

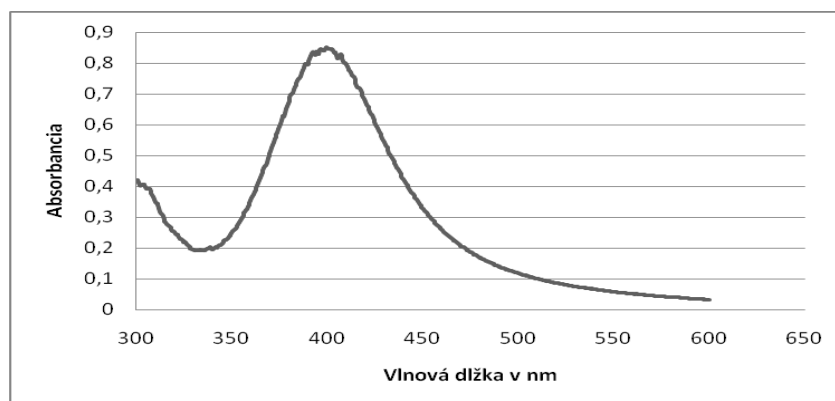
Nanočastice striebra som pripravil modifikovanou Tollensovou metódou spočívajúcou v redukcii  $\text{AgNO}_3$  disacharidom maltózou. [2]



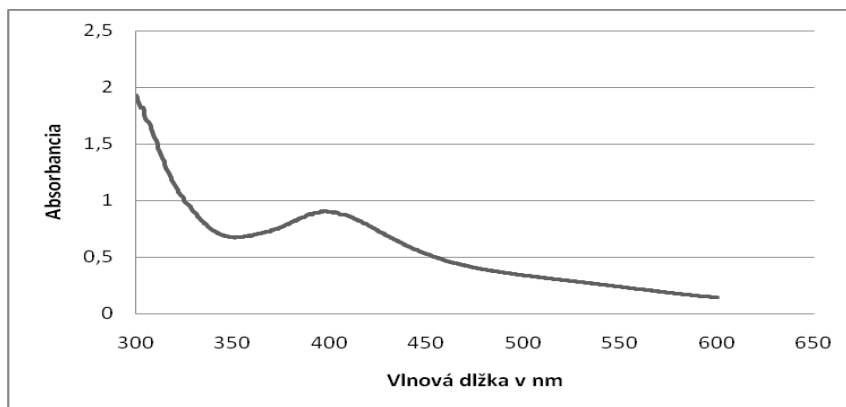
Obr.7: D(+) maltóza

Do reakčnej nádoby som pridal 200 ml vodného roztoku dusičnanu strieborného o koncentrácii  $0,005 \text{ mol l}^{-1}$  a 100 ml vodného roztoku amoniaku o koncentrácii  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ . Potom som do tohto systému pridal 460 ml destilovanej vody ( množstvo vody som spočítal na celkový objem reakčného systému 1000 ml). Ďalej som pridal 40 ml vodného roztoku NaOH o koncentrácii  $0,24 \text{ mol l}^{-1}$ . Nakoniec som pridal 200 ml vodného roztoku maltózy o koncentrácii  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ . Za stáleho miešania bola vlastná reakcia ukončená po 5 minútach. Reakčný systém nebol temperovaný a bol miešaný veľkým lopatkovým miešadlom. Veľkosť nanočastíc striebra sa pohybovala v rozmedzí 29 nm - 35 nm a hodnota zeta potenciálu bola približne -34 mV.

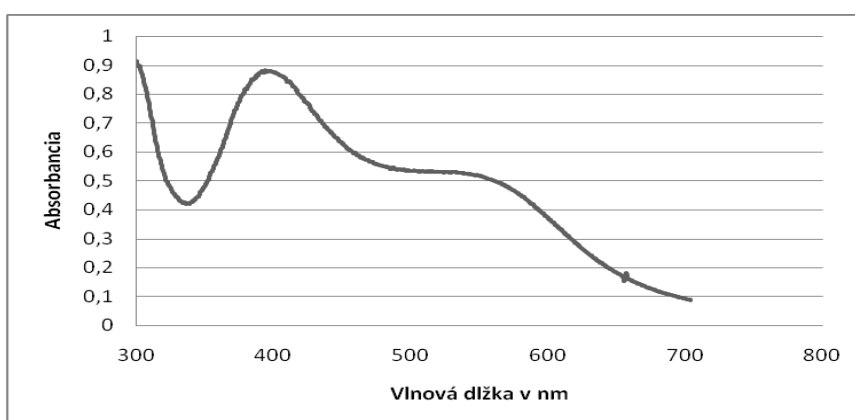
Pre nanočastice striebra je pri meraní UV – VIS spektier charakteristický pík pri vlnovej dĺžke 400 nm.



Obr. 8 : UV – VIS spektrum základnej disperzie nanočastíc striebra pripravených redukciov AgNO<sub>3</sub> maltózou pred zakoncentrovaním



Obr. 9 : UV – VIS spektrum základnej disperzie nanočastíc striebra pripravených redukciou  $\text{AgNO}_3$  maltózou po zakoncentrování



Obr. 10 : UV-VIS spektrum základnej disperzie nanočastíc striebra po pridaní kyseliny

### 3.4. Zakoncentrovanie koloidu nanočastíc striebra

Základný koloid nanočastíc striebra som musel zakoncentrovať. Do dialyzačnej trubice celulózovej membrány (priemerná šírka 25 mm) som dal 1 g superabsorbčného poly (akrylát - ko - vinylalkohol) kopolyméru. Urobil som si 5 takých dialyzačných trubíc a ponoril do 1 l koloidu nanočastíc striebra. Počkal som 48 h, potom som vybral staré dialyzačné trubice a celý proces som opakovol ešte raz. Po 48 hodinách som vybral dialyzačné trubice a pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie som zistil presnú koncentráciu nanočastíc striebra, ktorá bola 266 mg/l.

### 3.5. Postup merania závislosti zeta potenciálu nanočastíc striebra na pH

Do 50 ml odmernej banky som pridal 4,7 ml koloidu nanočastíc striebra o koncentrácii 266 mg/l, k tomu som pridal 2 ml vodného roztoku NaOH o koncentrácii 0,24 mol l<sup>-1</sup> a po rysku som pridal destilovanú vodu. Potom tento disperzný systém som preliat do 50 ml kadičky a postavil na automatickú miešačku a premiešaval sa. K štúdiu boli použité celkom tri slabé kyseliny a to 1 mol/l vodný roztok octovej kyseliny ako druhá 0,2 mol/l vodný roztok kyseliny fosforečnej a nakoniec 0,2 mol/l vodný roztok mravčej kyseliny. Tieto kyseliny som po 100 µl pridával postupne k reakčnej zmesi za stáleho miešania a ako prvé som meral pH a potom veľkosť častíc a nakoniec zeta potenciál.

Pri meraní veľkostí nanočastíc som používal plastovú kyvetu a pri meraní zeta potenciálu som používal špeciálnu kyvetu určenú k prístroju Zetasizer NanoZS pre meranie zeta potenciálu.



Obr. 11 : Plastová kyveta a špeciálna kyveta pre meranie zeta potenciálu. [24,25]

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSIE

### 4.1. Meranie zeta potenciálu strieborného koloidu titrovaného octovou kyselinou

Pripravil som si 1mol/l octovú kyselinu. A to tak, že 1,52 ml 99% kyseliny octovej som vliadol do 23,48 ml destilovanej vody do 25 ml odmernej banky. Potom postupne som túto kyselinu po  $\mu\text{l}$  pipetoval do koloidu nanočastíc striebra a meral pH, veľkosť nanočastíc a nakoniec zeta potenciál. Hodnoty som zapísal do tabuliek a závislosti som dal do grafov.

Tabuľka č. 4: Hodnoty zeta potenciálu a veľkosti nanočastíc striebra pri titrácii ich vodnej disperzie octovou kyselinou pre 1. meranie.

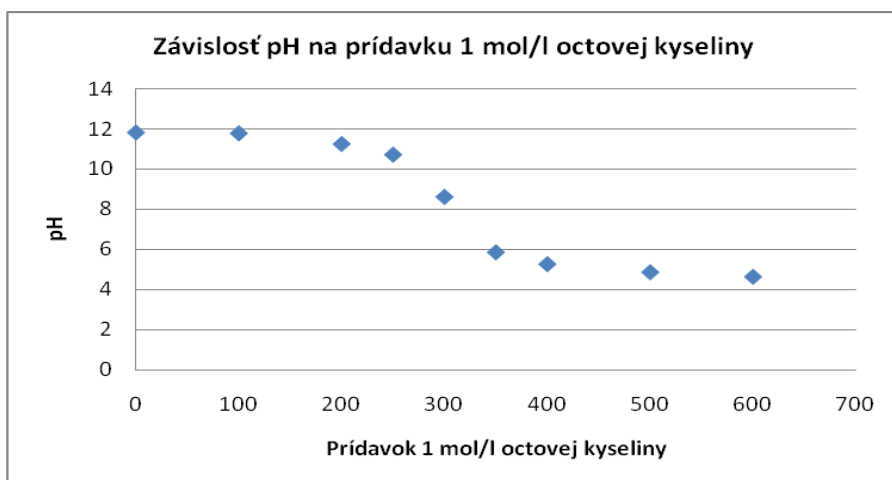
Prídavok kys.octovej v $\mu\text{l}$	pH	Zeta potenciál v nm	Veľkosť nanočastíc Ag
0	11,8	-25,3	39
100	11,76	-22,2	55
200	11,23	-22	-
250	10,7	-19,7	47
300	8,6	-23	-
350	5,84	-17,5	46
400	5,25	-16,3	-
500	4,85	-18,1	-
600	4,62	-19,8	96

Tabuľka č.5: Hodnoty zeta potenciálu a veľkosti nanočastíc striebra pri titrácii ich vodnej disperzie octovou kyselinou pre 2. meranie.

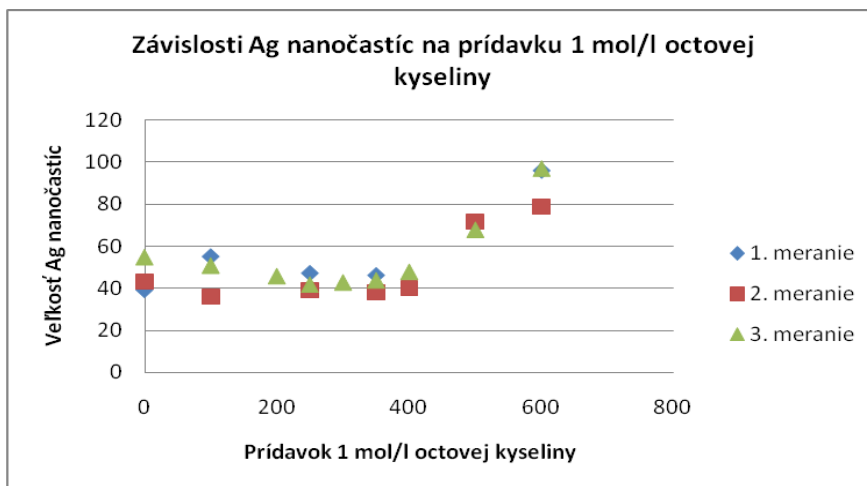
Prídavok kys.octovej v $\mu\text{l}$	pH	Zeta potenciál v nm	Veľkosť nanočastíc Ag
0	12,7	-23,5	43
100	11,9	-23,6	36
200	11,64	-21	-
250	11,2	-23,4	39
300	10,2	-18,2	-
350	6,85	-15	38
400	5,82	-19,1	40
500	5,01	-16,8	72
600	4,72	-14,8	79

Tabuľka č.6: Hodnoty zeta potenciálu a veľkosti nanočastíc striebra pri titrácii ich vodnej disperzie octovou kyselinou pre 3. meranie.

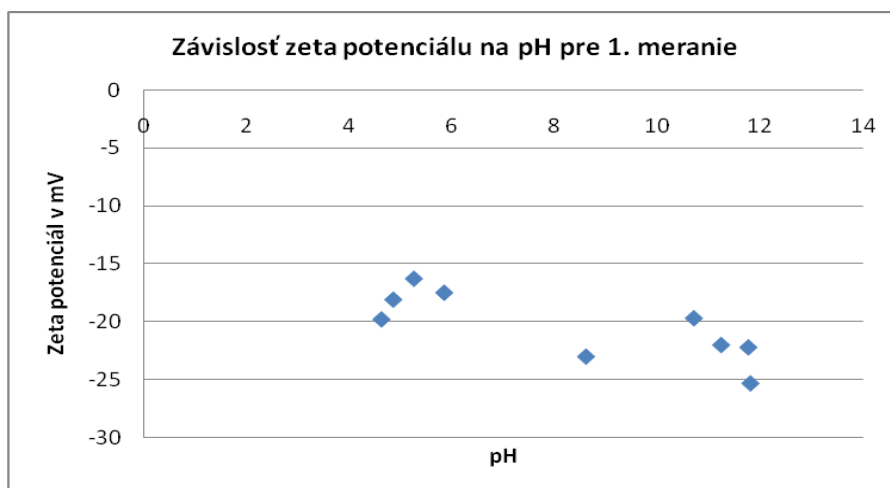
Prídavok kys.octovej v $\mu$ l	pH	Zeta potenciál v nm	Veľkosť nanočastíc Ag
0	12,08	-25,8	55
100	11,57	-26,1	51
200	11,08	-26,4	46
250	9,03	-25,8	42
300	5,75	-21,9	43
350	5,63	-24,8	44
400	5,49	-22,7	48
500	5,37	-21,5	68
600	5,27	-18,5	97



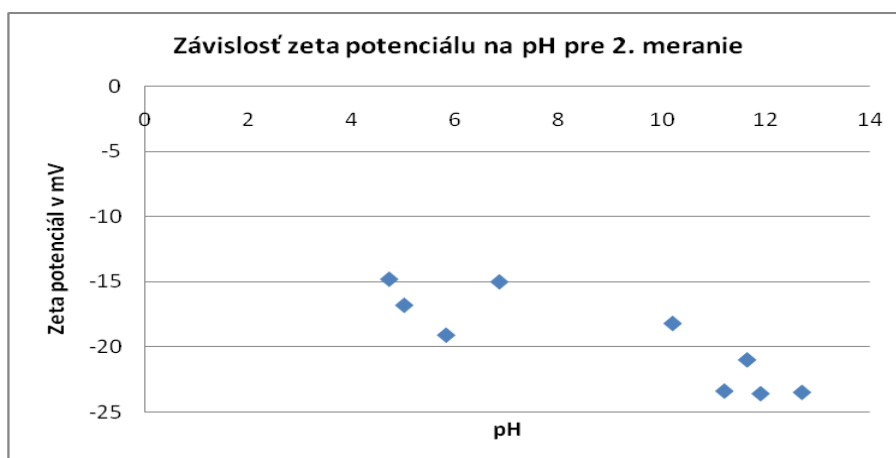
Obr. 12 : Vzorový graf závislosti pH na prídavku 1 mol/l octovej kyseliny



Obr. 13 :Graf závislotí veľkosti nanočastíc Ag na prídavku 1 mol/l octovej kyseliny

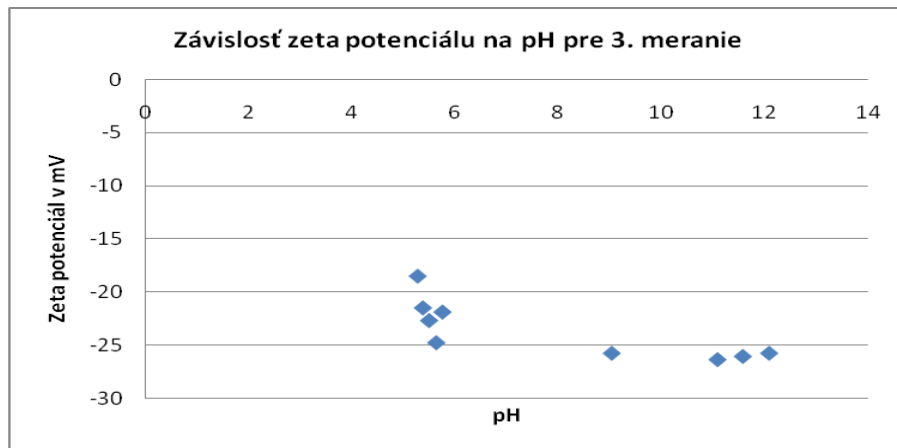


Obr. 14 :Graf závisloti zeta poteciálu na pH pre 1. meranie



Obr. 15 :Graf závisloti zeta poteciálu na pH pre 2. meranie





Obr. 16 :Graf závislosti zeta poteciálu na pH pre 3. meranie

#### 4.2. Meranie zeta potenciálu strieborného koloidu titrovaného kyselinou fosforečnou

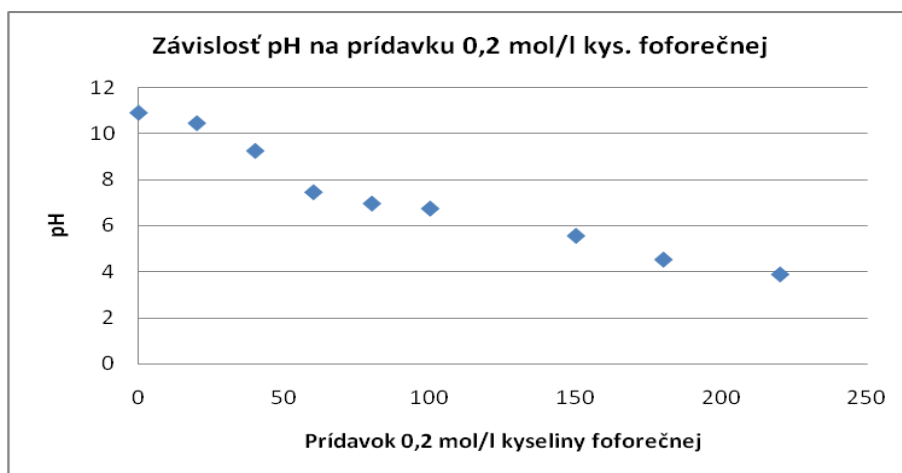
Pripravil som si 0,2 mol/l kyselinu fosforečnú. A to tak, že 0,58 ml 85% kyseliny fosforečnej som vliadol do 24,42 ml destilovanej vody do 25 ml odmernej banky. Potom som postupoval ako pri meraniach s octovou kyselinou.

Tabuľka č. 7: Hodnoty zeta potenciálu a veľkosti nanočastíc striebra pri titrácii ich vodnej disperzie kyselinou fosforečnou pre 1. meranie.

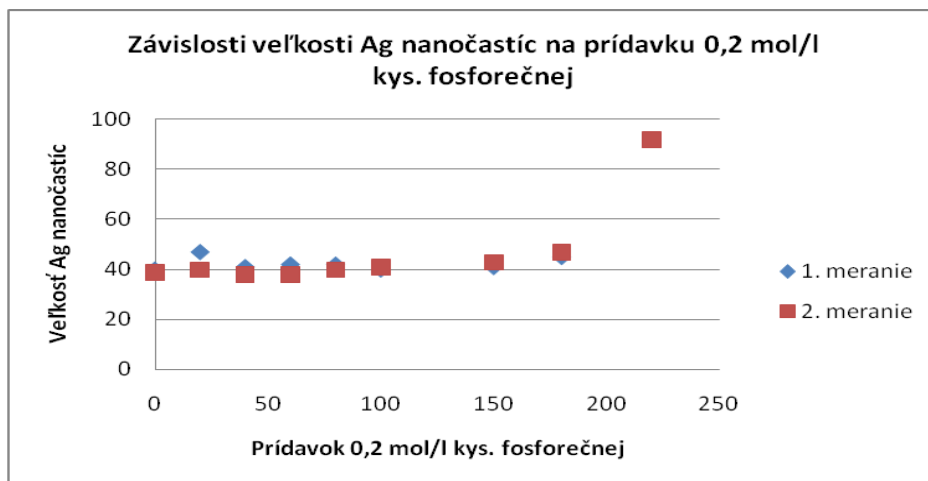
Prídavok kys.fosforečnej v $\mu\text{l}$	pH	Zeta potenciál v nm	Veľkosť nanočastíc Ag
0	10,9	-25,2	40
20	10,45	-24,1	47
40	9,25	-26,1	41
60	7,46	-22,5	42
80	6,97	-20,5	42
100	6,75	-18,1	40
150	5,57	-18,9	41
180	4,54	-18,8	45
220	3,9	-20,6	92

Tabuľka č. 8: Hodnoty zeta potenciálu a veľkosti nanočastíc striebra pri titrácii ich vodnej disperzie kyselinou fosforečnou pre 2. meranie.

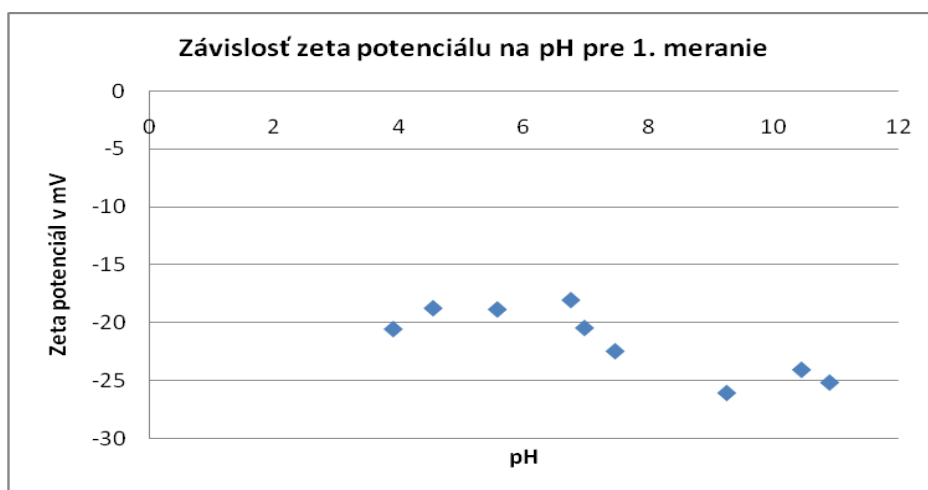
Prídavok kys.fosforečnej v $\mu\text{l}$	pH	Zeta potenciál v nm	Veľkosť nanočastíc Ag
0	11	-25,4	39
20	10,53	-22,2	40
40	9,81	-23,7	38
60	7,75	-21,3	38
80	7,12	-18,4	40
100	6,72	-22,1	41
150	5,68	-14,8	43
180	4,78	-17,7	47
220	4,02	-20,8	92



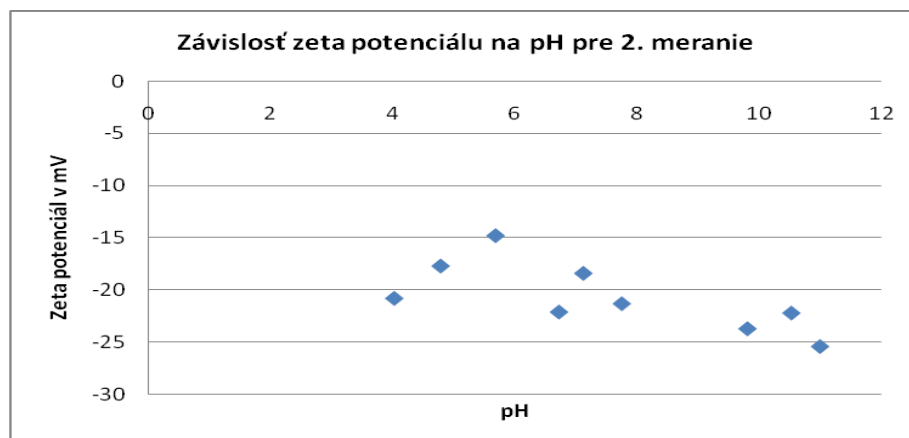
Obr. 17 : Vzorový graf závislosti pH na prídavku 0,2 mol/l kyseliny fosforečnej



Obr. 18 :Graf závislosti veľkosti nanočastíc Ag na prídavku 0,2 mol/l kys. fosforečnej



Obr. 19 :Graf závislosti zeta poteciálu na pH pre 1. meranie



Obr. 20 :Graf závislosti zeta poteciálu na pH pre 2. meranie

### 4.3. Meranie zeta potenciálu strieborného koloidu titrovaného mravčou kyselinou

Pripravil som si 0,2 mol/l mravčiu kyselinu. A to tak, že 1,15 ml 99% mravčej kyseliny som vliadol do 23,85 ml destilovanej vody do 25 ml odmernej banky. Potom som postupoval ako pri meraniach s predchádzajúcimi dvoma kyselinami.

Tabuľka č. 9: Hodnoty zeta potenciálu a veľkosti nanočastíc striebra pri titrácii ich vodnej disperzie mravčou kyselinou pre 1. meranie.

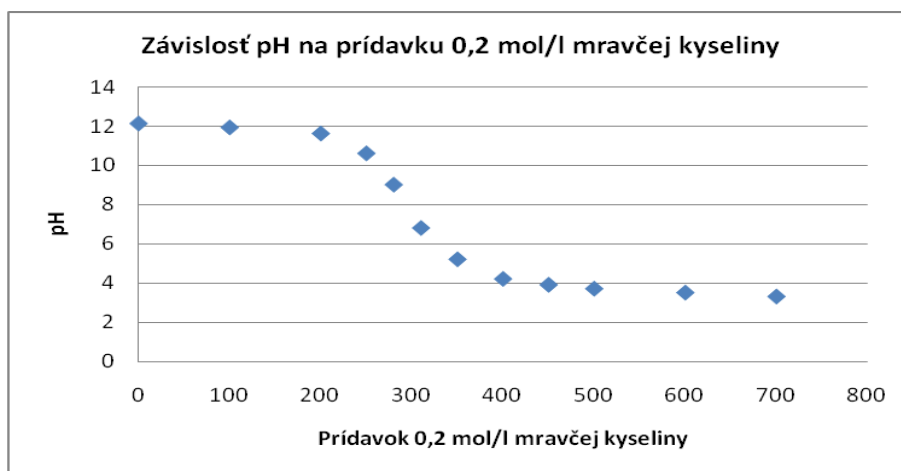
Prídavok mravčej kys. v $\mu$ l	pH	Zeta potenciál v nm	Veľkosť nanočastíc Ag
0	12,2	-20	37
100	12	-19,3	41
200	11,45	-18,3	38
250	10,42	-16,8	52
280	7,87	-17,2	55
310	5,98	-14,4	76
350	4,49	-12,8	93
400	3,92	-11	169
450	3,69	-11,6	171

Tabuľka č. 10: Hodnoty zeta potenciálu a veľkosti nanočastíc striebra pri titrácii ich vodnej disperzie mravčou kyselinou pre 2. meranie.

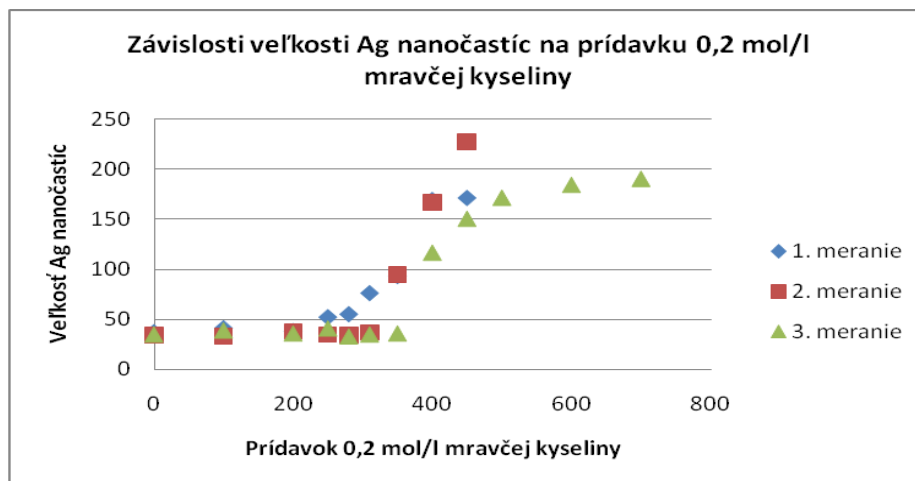
Prídavok mravčej kys. v $\mu$ l	pH	Zeta potenciál v nm	Veľkosť nanočastíc Ag
0	12,19	-18,4	34
100	12	-18,2	33
200	11,61	-19,2	38
250	10,47	-17,7	35
280	8,33	-16	34
310	6,1	-15,6	37
350	4,41	-11,8	95
400	3,9	-11,1	167
450	3,7	-11	228

Tabuľka č. 11: Hodnoty zeta potenciálu a veľkosti nanočastíc striebra pri titrácii ich vodnej disperzie mravčou kyselinou pre 3. meranie.

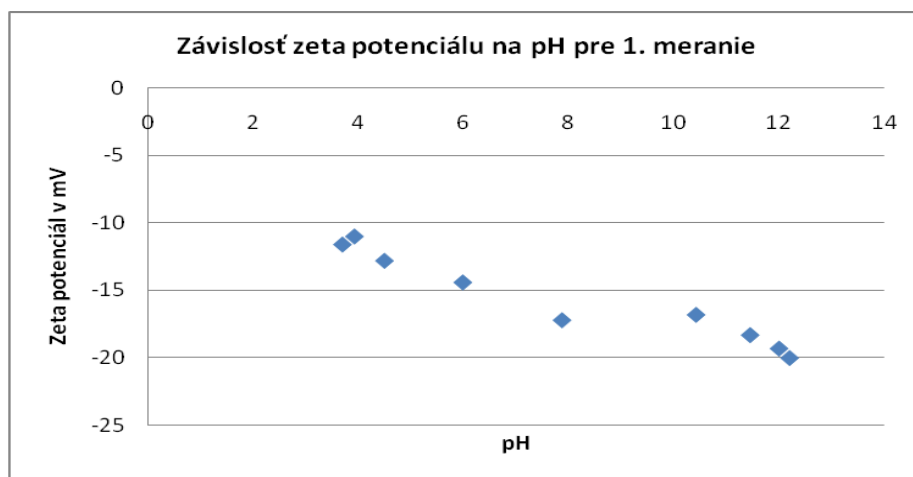
Prídavok mravčej kys. v $\mu\text{l}$	pH	Zeta potenciál v nm	Veľkosť nanočastíc Ag
0	12,13	-18,5	35
100	11,93	-17,5	39
200	11,62	-18,1	36
250	10,61	-15,7	41
280	9,01	-16,2	33
310	6,8	-13,9	35
350	5,2	-14,5	36
400	4,2	-12	117
450	3,9	-12,6	151
500	3,7	-12,8	172
600	3,5	-11,8	185
700	3,3	-11	191



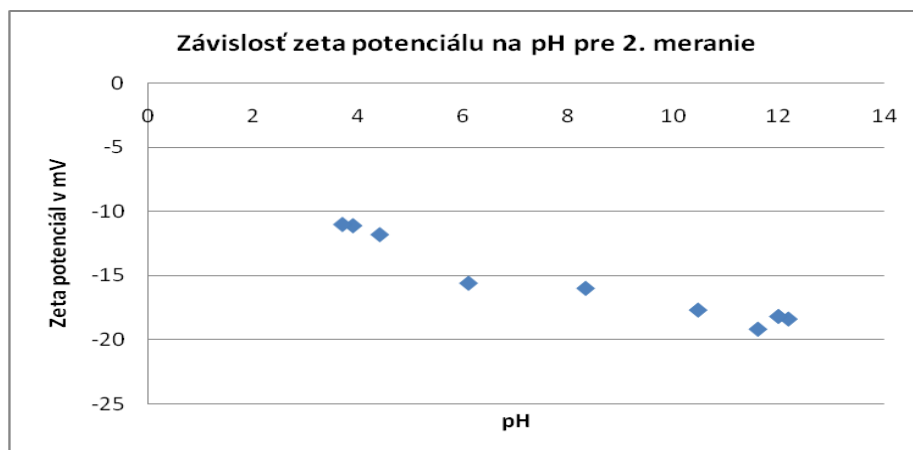
Obr. 21 : Vzorový graf závislosti pH na prídavku 0,2 mol/l mravčej kyseliny



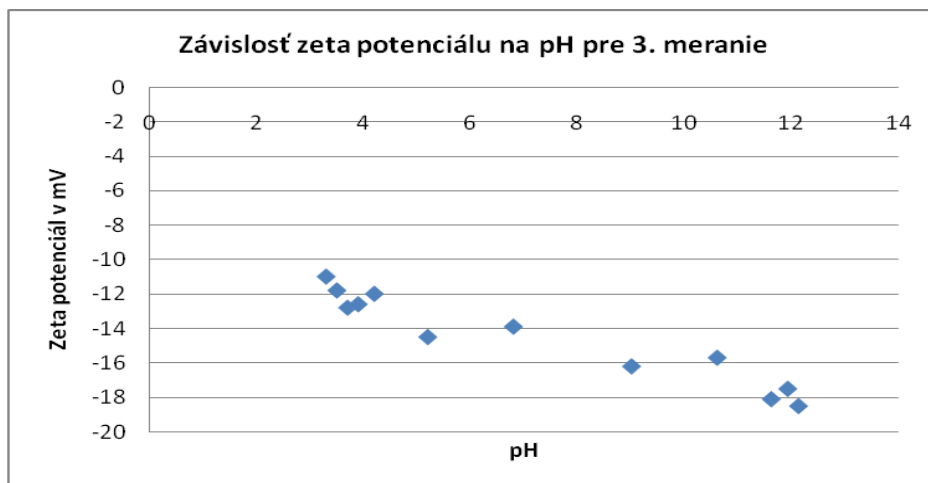
Obr. 22 :Graf závislosti veľkosti nanočastíc Ag na prídavku 0,2 mol/l mravčej kyseliny



Obr. 23 :Graf závislosti zeta potenciálu na pH pre 1. meranie



Obr. 24 :Graf závislosti zeta potenciálu na pH pre 2. meranie



Obr. 25 :Graf závislosti zeta potenciálu na pH pre 3. meranie

Vykonané experimenty zamerané na štúdium vplyvu pH na zeta potenciál nanočastíc striebra pripravených modifikovanou Tollensovou metódou ukázali, že s klesajúcim pH dochádza k poklesu ich zeta potenciálu a súčasne aj k ich agregácii. Pri štúdiu boli použité tri slabé kyseliny a i keď rozsah pH, v ktorom bola závislosť zeta potenciálu neštudovaná, bol približne vo všetkých prípadoch rovnaký, boli výsledné hodnoty zeta potenciálu aj agregátnej stability nanočastíc striebra odlišné.

V prípade octovej kyseliny ( $pK = 4,75$ ) bol v rozmedzí pH 12 až 4,5 zaznamenaný priemerný pokles zeta potenciálu približne o 8 mV, avšak maximálny pokles bol ešte o niečo vyšší 10 - 12 mV. Avšak v situácii, keď nanočastice striebra začali vďaka agregácii zväčšovať svoju veľkosť, ich zeta potenciál prestal s klesajúcim pH klesať a opäť sa mierne zvýšil. Podobné správanie bolo pozorované aj v prípade použitia kyseliny fosforečnej ( $pK = 7,21$ ) pre zmenu pH disperzie (v rozmedzí pH 11 až 4). V tomto prípade bol pokles zeta potenciálu ešte o niečo nižší, iba 6 - 7 mV a i agregácia bola o niečo miernejšia. Z týchto pozorovaní možno teda usúdiť, že sa ako octanový anión a obzvlášť potom fosfátový dianion adsorbujú na povrch nanočastíc striebra, kde eliminujú pokles zeta potenciálu vyvolaný desorpciou  $\text{OH}^-$  iónov, ktoré s najväčšou pravdepodobnosťou v alkalickom prostredí spôsobujú pomerne vysokú negatívnu hodnotu zeta potenciálu nanočastíc striebra .

Posledná použitá kyselina, mravčia kyselina ( $pK = 3,75$ ), ovplyvňovala sa zmenou pH do kyslej oblasti zeta potenciál nanočastíc striebra iným spôsobom, ako obe predchádzajúce kyseliny. Pri zmene pH v rozmedzí 12 až 3,5 síce celková

zmena zeta potenciálu bola podobná ako u kyseliny octovej, tu 7 - 8 mV, ale pokles zeta potenciálu bol v tomto prípade plynulý bez výkyvov, prakticky podľa priamkovej závislosti. Nenastávali tu teda pravdepodobne deje spojené s výmenou naadsorbovaných iónov ako v predchádzajúcich dvoch prípadoch a snáď aj preto rovnaký pokles zeta potenciálu viedol v tomto prípade k najvýraznejším zmenám vo veľkosti častíc vyvolaných ich agregáciu.



## 5. ZÁVER

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo preskúmať vplyv pH na zeta potenciál nanočastíc striebra vo vodnej disperzii. Nanočastice striebra som pripravil modifikovanou Tollensovou metódou, ktorá spočívala na redukcii  $\text{AgNO}_3$  disacharidom maltóza. Presnú koncentráciu nanočastíc striebra som určil pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie. Veľkosť nanočastíc striebra som meral prístrojom Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (90Plus) a zeta potenciál zas prístrojom Zetasizer NanoZS.

Urobil som tri série meraní s troma rôznymi kyselinami – octová kyselina, kyselina fosforečná a mravčia kyselina. Vo všetkých troch sériách došlo k poklesu pôvodnej hodnoty zeta potenciálu nanočastíc striebra o približne 8 mV (z hodnôt okolo -20 až -25 mV pri pH 11 - 12 na hodnoty -12 až -17 mV pre pH 4,5 - 3,5) s poklesom pH systému z alkalickéj do slabo kyslej oblasti. V súvislosti s týmto poklesom zeta potenciálu dochádzalo k agregácii nanočastíc striebra, ako ukázali hodnoty ich veľkostí stanovené z DLS, tak i priebeh absorpčných spektier, kde sa objavoval sekundárny pík pri vlnových dĺžkach nad 500 nm, ktorý odpovedá práve vzniku agregátov nanočastíc striebra (tie majú maximum absorbcie okolo 410 nm).

Zo získaných výsledkov vidíme, že pH je jeden z parametrov, ktorý skutočne ovplyvňuje hodnoty zeta potenciálu. Meranie zeta potenciálu častíc disperzie môže poskytnúť informácie, ktoré pomôžu formulovať výrobok. Môže poskytnúť maximálnu stabilitu, alebo naopak stanoviť optimálne podmienky pre účinnú a rýchlu agregáciu. [14]

## 6. SUMMARY

The aim of this thesis was to examine effect of pH on zeta potential of silver nanoparticles in aqueous dispersion. I've prepared silver nanoparticles by modified Tollen's method, which consisted of reduction of  $\text{AgNO}_3$  by disaccharide of maltose. I determined exact concentration of silver nanoparticles by using atomic absorption spectroscopy. I measured the size of silver nanoparticles by using Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (90Plus) device and zeta potential by using Zetasizer NanoZS device.

I did three sets of measurements with three different acids - acetic acid, phosphoric acid and formic acid. In all three series, was the decrease of the original value of zeta potential of nanoparticles of silver by about 8 mV (from values about -20 to -25 mV at pH values of 11-12 to values -12 to -17 mV for pH 4.5 to 3.5) with the decrease of pH from alkaline to slightly acidic range. In connection with this decrease of zeta potential, there is an aggregation of silver nanoparticles as demonstrated by the value of their sizes, determined by DLS and the process of absorption spectra which populate a secondary peak at wavelength span of 500 nm, which corresponds to the right of aggregates of silver nanoparticles (which have maximum absorbance around 410nm).

From the obtained results, we see that the pH is one of the parameters that actually affect the value of zeta potential. Measurement of zeta potential of particle dispersion can provide information to help formulate the product. It can provide maximum stability, or conversely provide optimal conditions for effective and rapid aggregation. [\[14\]](#)

## 7. LITERATÚRA

- [1] L. Kvítek, A. Panáček, J. Soukupová: *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 5825–5834.
- [2] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek: *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 16248–16253.
- [3] M. Fleischmann: *Chemical Physics Letters* 26 (1974) 163.
- [4] L. Kvítek, R. Prucek: *Journal of Material Science* 2005, Springer, 2005, on-line verzia: <http://springerlink.com>. article no.: s10853-005-0789-2.
- [5] L. Kvítek, A. Panáček: *Základy koloidnej chémie, UP v Olomouci*, 2007.
- [6] E. D. Ščukin, A. V. Percov; E. A. Amelinová: *Koloidná chémia, Academia Praha*, 1990.
- [7] D. J. Shaw :*Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth - Heinemann, Oxford, 2003.
- [8] L. Kvítek, R. Novotný, P. Píkal: *Chemické listy* 1998, 92, 431–433.
- [9] L. Bartovská, M. Šišková: *Fyzikálna chémia povrchov a koloidných sústav*. 5th ed. Praha : VŠCHT Praha, 2005. P. 086. ISBN 80-7080-579-X
- [10] K. Markušová, D. Kladeková: *Vybrané kapitoly z elektrochémie Učebné texty*, Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, 2008
- [11] L. Kvítek: zatiaľ učebný text pre predmet *Metódy štúdia koloidných sústav*, Olomouc, 2010
- [12] [http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta\\_potential](http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential) (stiahnuté dňa 12.3.2011)
- [13] [http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000053/\\$file/Measurement\\_of\\_zeta\\_potential\\_using\\_an\\_Autotitrator\\_-\\_Effect\\_of\\_pH\\_MRK378-01-Low\\_res.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000053/$file/Measurement_of_zeta_potential_using_an_Autotitrator_-_Effect_of_pH_MRK378-01-Low_res.pdf) (stiahnuté dňa 28.04. 2011)

- [14] [http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000054/\\$file/Measurement\\_of\\_zeta\\_potential\\_using\\_an\\_Autotitrator\\_Effect\\_of\\_conductivity\\_MRK379-01-Low\\_Res.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000054/$file/Measurement_of_zeta_potential_using_an_Autotitrator_Effect_of_conductivity_MRK379-01-Low_Res.pdf) (stiahnuté dňa 28.04 2011)
- [15] L. Kvítek: *Štúdium prípravy a aplikačných možností nanočastíc striebra*, Habilitačná práca, Univerzita Palackého v Olomouci, 2008
- [16] <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/10-Disperze-popis.pdf>  
(stiahnuté dňa 7.3.2011)
- [17] J. Novák a kol: *Fyzikálna chémia- bakalársky a magisterský kurz*, Praha: VŠCHT Praha, 2008.
- [18] M. Henzlová: *Povrchový plazmon - optimalizácia kovovej vrstvy*, Bakalárska práca, Masarykova univerzita v Brne, Brno, 2008
- [19] L. Kvítek, R. Novotný, P. Pikal : *Chemické listy* 1998, 92, 431–433.
- [20] <http://www.brookhaven.co.uk/products/zeta-potential/colloidal-particles/zetaplus.html> (stiahnuté dňa 5.4.2011)
- [21] <http://www.malvern.com/common/downloads/MRK496.pdf>  
(stiahnuté dňa 05.05. 2011)
- [22] <http://nmr.bc.sinica.edu.tw/bcf/zeta.htm> (stiahnuté dňa 18.4.2011)
- [23] T. Svobodník : *Príprava a stabilizácia nanočastíc striebra v systéme voda – alkohol*, Bakalárska práca, Univerzita Palackého v Olomouci, 2010
- [24] <http://www.biotech.cz/cz/eshop/detail/19616-plastova-semi-mikro-uvvis-10-mm-70---550-ul-100-ks-15-mm> (stiahnuté dňa 19.04. 2011)
- [25] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2720> (stiahnuté dňa 19.04.2011)