

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Příprava a stabilizace nanočástic stříbra
v přítomnosti přírodních polymerů**

BAKALÁŘSKÁ DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	Tomáš Steklý
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Ekochemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.

OLOMOUC 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Všechny literární prameny a informace, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Bakalářská diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne.....

.....

Podpis

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce RNDr. Janě Soukupové, Ph.D. za ochotu při vedení mé bakalářské práce, za její vstřícný a trpělivý přístup, cenné podněty a poskytnutý materiál.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Tomáš Steklý
Název práce:	Příprava a stabilizace nanočástic stříbra v přítomnosti přírodních polymerů
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Soukupová, PhD.
Rok obhajoby práce:	2012
Abstrakt:	V posledních dvou dekáдах prochází nanotechnologie a nanochemie prudkým vývojem a rostoucím vědeckým zájem o tuto oblast. V této bakalářské práci byla pozornost věnována přípravě nanočástic stříbra a jejich modifikaci přírodním polymerem – arabskou gumou. Modifikované systémy byly podrobeny testování agregační stability s cílem popsat stabilizační účinky tohoto přírodního polymeru a porovnat je s účinky jiného polymerního modifikátoru.
Klíčová slova:	nanočástice stříbra, modifikace, agregační stabilita, arabská guma
Počet stran:	62
Počet příloh:	0
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Tomáš Steklý
Title: Preparation and Stabilization of Silver
Nanoparticles in Presence of Natural Polymers
Department: Department of Physical Chemistry
Type of thesis: Bachelor
Supervisor: RNDr. Jana Soukupová, PhD.
The year of presentation: 2012
Abstract: In last two decades nanotechnology and nanochemistry have experienced an intensive development and increasing scientific interest about these fields. In this bachelor thesis the attention was paid to the preparation of silver nanoparticles and their modification by natural polymer – Gum Arabic. The modified systems were submitted to aggregation stability testing. The aim of the testing was to describe stabilization effects of this natural polymer and to compare them with another modifying polymer.
Keywords: silver nanoparticles, modification, aggregation stability, arabic gum
Number of pages: 62
Number of appendices: 0
Language: Czech

OBSAH

1	Úvod.....	- 7 -
2	Disperzní soustavy.....	- 9 -
3	Koloidní disperze.....	- 11 -
3.1.	Klasifikace koloidních disperzí.....	- 11 -
3.2.	Kinetické vlastnosti koloidních disperzí.....	- 13 -
3.2.1.	Difúze.....	- 13 -
3.2.2.	Osmóza.....	- 13 -
3.2.3.	Sedimentace.....	- 14 -
3.3.	Optické vlastnosti koloidních disperzí.....	- 15 -
3.3.1.	Absorpce záření.....	- 15 -
3.3.2.	Rozptyl záření.....	- 15 -
3.3.2.1.	Dynamický rozptyl světla (DLS).....	- 17 -
3.4.	Elektrické vlastnosti koloidních disperzí.....	- 18 -
3.4.1.	Elektrokinetické jevy.....	- 20 -
3.4.2.	Stabilita koloidních disperzí.....	- 20 -
3.4.2.1.	Stabilizace koloidních disperzí.....	- 22 -
3.4.2.2.	Koagulace koloidních disperzí.....	- 22 -
3.5.	Metody přípravy koloidních disperzí.....	- 23 -
3.5.1.	Dispergační metody.....	- 24 -
3.5.2.	Kondenzační metody.....	- 24 -
4	Disperze nanočástic stříbra.....	- 25 -
4.1.	Metody přípravy nanočástic stříbra.....	- 25 -
4.1.1.	Laserová ablace.....	- 26 -
4.1.2.	Syntéza nanočástic stříbra chemickou redukcí.....	- 26 -
4.1.3.	„Zelená“ syntéza a biosyntéza nanočástic stříbra.....	- 28 -
4.2.	Využití nanočástic stříbra.....	- 29 -
5	Experimentální část.....	- 30 -
5.1.	Použité chemikálie a přístrojové vybavení.....	- 30 -
5.2.	Modifikace maltosového koloidu pomocí arabské gumy.....	- 30 -
5.3.	Syntéza a modifikace nanočástic stříbra.....	- 31 -
6	Výsledky a diskuse.....	- 33 -
6.1.	Agregační stabilita nemodifikovaného koloidu.....	- 33 -
6.2.	Agregační stabilita koloidu modifikovaného při syntéze.....	- 35 -
6.3.	Agregační stabilita koloidu modifikovaného po syntéze.....	- 46 -
7	Závěr.....	- 58 -
8	Summary.....	- 59 -

1 Úvod

I když se systematický výzkum koloidních systémů datuje k počátku předminulého století, nejstarší doklady o jejich přípravě a praktickém využití se datují do období starověku. Staří Číňané používali ke psaní mimořádně stálou tuž – koloidní disperzi sazí stabilizovanou želatinou, v Egyptské říši zase malovali a psali různými barevnými inkousty – disperzemi různých zemin a minerálů ve vodě, které byly stabilizovány arabskou gumou. [1]

První vědecké studie zabývající se podstatou koloidních soustav pocházejí z 19. století, kdy je zkoumali Selmi a Faraday. Vznik koloidní chemie jako samostatné oblasti je datován do šedesátých let devatenáctého století v souvislosti s vydáním prací anglického chemika Thomase Grahama, který na základě zobecnění dřívějších i vlastních výzkumů formuloval hlavní představy v této oblasti a navrhl také termín „koloid“. [2]

Začátkem 20. století se koloidní chemie začala rozvíjet. Seidentopf a Zsigmondy vynalezli ultramikroskop, který umožňoval zjišťovat počet částic ve zředěných solech. [1] Rayleigh a později Mandelštam a Debye vypracovali základy teorie rozptylu světla v nehomogenním prostředí. [2] Důležitým přínosem byly práce Smuchlowského, Svedberga, Perrina a Einsteina zabývající se problémem stanovení velikosti částic, jejich sedimentací a koagulací. [1] Od dvacátých let 20. století nové kvantitativní a reprodukovatelné metody přípravy dobře definovaných koloidů umožnili ve spojení s vývojem dokonalejších metod jejich charakterizace, aby došlo k dalšímu výraznému rozvoji koloidní chemie. [1]

Koloidní chemie má dnes své využití takřka ve všech odvětvích lidské činnosti, uplatňuje se v chemickém průmyslu, při těžbě ropy i v ropném průmyslu, při výrobě stavebních materiálů, v polygrafickém průmyslu, v textilním průmyslu, v zemědělství, v potravinářství, v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, při výrobě barev a laků. Velký význam má také při řešení úkolů spojených s ochranou životního prostředí, včetně čištění odpadních vod, záchytu aerosolů, boje s půdní erozí a dalších. [2]

Na přelomu 20. a 21. století se obnovil zájem o nanotechnologie a nastal razantní rozvoj tohoto odvětví. Nanochemie se vyčlenila jako samostatný vědní obor, který využívá metody studia standardně používané v jiných chemicko-biologicko-

fyzikálních oblastech. [3] Jako nanočástice jsou nejčastěji označovány objekty o rozměrech od 1 do 100nm. Částice těchto rozměrů vykazují unikátní fyzikální, chemické a biologické vlastnosti, a proto výrazně stoupá zájem o výzkum v oblasti jejich přípravy a možných aplikací. [4]

Velká pozornost je v poslední době, vzhledem ke specifickým vlastnostem, jako jsou výborná konduktivita nebo katalytická a antibakteriální aktivita, věnována nanočásticím stříbra. Studie prokázaly, že tyto vlastnosti jsou závislé na velikosti, tvaru i stabilitě nanočástic, přičemž se při jejich syntéze a stabilizaci v poslední době začíná klást důraz na dodržování šetrných, tzv. zelených procesů. [4] Právě proto byla předmětem zkoumání této bakalářské práce stabilita nanočástic stříbra připravených „zelenou“ syntézou – tedy v přítomnosti přírodního polymeru. Jako modelový systém byla zvolena vodná disperze nanočástic stříbra a k její syntéze byla vybrána modifikovaná Tollensova metoda, založená na redukci komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí D-maltosy. [4] Zvolená metoda, která vyniká velmi dobrou reprodukovatelností přípravy, bude modifikována pomocí přírodního polymeru arabské gumy. Vliv tohoto polymeru na změnu základních vlastností syntetizovaných částic bude sledován prostřednictvím jejich agregačního chování. Samotná modifikace bude provedena ve dvou variantách. V první bude prováděna modifikace přídavkem příslušného množství polymeru v průběhu syntézy, a ve druhé bude modifikace probíhat přídavkem příslušného množství polymeru až po syntéze, na již dříve syntetizovaných částicích. Modifikační účinky arabské gumy budou sledovány s ohledem na systém nemodifikovaný a budou porovnány s modifikačními účinky xanthanové gumy.

2 Disperzní soustavy

Disperzní soustavou se rozumí termodynamický systém, který se skládá nejméně ze dvou fázově nebo chemicky odlišných částí, z nichž jednu tvoří disperzní fáze (disperzum, disperzní podíl) a je rozptýlena ve druhé, tzv. disperzním prostředí (dispergens), které tvoří spojitou část disperzní soustavy. [5] Disperzní soustavy lze charakterizovat a třídit podle různých hledisek, jako jsou tvar, velikost nebo skupenství disperzní fáze a prostředí.

Dělení disperzních soustav podle tvaru dispergovaných částic. Podle tohoto kritéria rozeznáváme soustavy dispergované korpuskulárně, které mají všechny rozměry částic zhruba stejné, soustavy dispergované laminárně, které obsahují částice ve tvaru destiček nebo lamel a soustavy dispergované fibrilárně, s částicemi ve tvaru tyčinek a vláken. [6]

Dělení disperzních soustav podle velikosti dispergovaných částic. Soustavy, jejichž disperzní fáze obsahuje pouze částice stejné velikosti, označujeme monodisperzní, naopak ty s různou velikostí částic polydisperzní. Velikost rozptýlených částic disperzního podílu popisuje stupeň disperzity. Ten se vyjadřuje převrácenou hodnotou lineárního rozměru částice. Právě podle rozměru částic disperzní fáze (stupně disperzity) se dělí disperzní soustavy na analytické, koloidní a hrubě disperzní. [5,7] Hrubé disperze obsahují částice rozměrů větších než 10^{-6} m, které jsou viditelné pouhým okem nebo optickým mikroskopem. Částice disperzního podílu nevykonávají žádný nebo jen velmi slabý tepelný pohyb, nedifundují, nevytvářejí osmotický tlak a rychle sedimentují. Dispergované částice neprojdou filtračním papírem. [1] Analytické disperze mají rozměry částic menší než 10^{-9} m a tyto částice nejsou pozorovatelné ani v elektronovém mikroskopu. Označují se také jako pravé roztoky a tvoří s disperzním prostředím vždy jedinou fázi. Částice disperzního podílu vykonávají intenzivní tepelný pohyb, rychle difundují, vyvolávají velký osmotický tlak a nesedimentují. Dispergované částice nelze zachytit filtračním papírem ani membránami. [1,6] Koloidní disperze obsahují částice o velikosti v rozmezí 10^{-9} m až 10^{-6} m. K jejich pozorování se používá elektronový mikroskop nebo ultramikroskop. Částice disperzního podílu vykonávají slabší tepelný pohyb než v analytických disperzích, přičemž intenzita pohybu vzrůstá se stupněm disperzity. Vyvolávají malý

osmotický tlak, pomalu difundují a sedimentují. Dispergované částice prochází filtračním papírem, ale jsou zachycovány membránami a na ultrafiltrech. [1,6]

Dělení disperzních soustav podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí.

Pokud jsou disperzní podíl a disperzní prostředí tvořeny odlišnými fázemi, označujeme soustavu jako heterogenní a na povrchu částic disperzní fáze vzniká fázové rozhraní oddělující je od disperzního prostředí. Jestliže disperzní soustavu tvoří dvě složky, ale jen jedna fáze, je soustava homogenní a fázové rozhraní nelze určit. [7] Klasifikace koloidních systémů na základě skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí je uvedena v kapitole 3.1.

3 Koloidní disperze

Vlastnostem, přípravě a použití koloidních disperzí se věnuje fyzikálně-chemická disciplína koloidní chemie. Za zakladatele této vědní disciplíny je považován Thomas Graham, který v roce 1861 poprvé použil označení pro tyto soustavy, podle latinského názvu pro klíž – kolla. [1] Největší rozvoj ovšem zaznamenalo toto poměrně mladé chemické odvětví až ve druhé polovině 20. století, spolu s vývojem dokonalejší přístrojové techniky a nových experimentálních metod. [8,9]

Koloidní disperze jsou unikátní zejména díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem, kterými se odlišují od soustav hrubě disperzních a analytických. Chování koloidních disperzí je ovlivněno tvarem a velikostí dispergovaných částic v řádech jednotek nm až jednotek μm . S tím souvisí velice rozměrná plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, což se projevuje zvýrazněním povrchových efektů, jako jsou adsorpce nebo povrchový náboj. [6,7]

Specifické vlastnosti koloidních disperzí se odráží v jejich reálném chování. Na kinetické vlastnosti koloidů má významný vliv Brownův pohyb částic, který řídí jejich difúzi nebo sedimentaci. Pro optické chování koloidních disperzí je typický zejména rozptyl světla. Mezi specifické elektrické vlastnosti patří přítomnost elektrické dvojvrstvy na povrchu koloidních částic, která rozhoduje o chování a pohybu částic v elektrickém poli nebo ovlivňuje stabilitu koloidů. [7,9]

3.1. Klasifikace koloidních disperzí

Rozdělení koloidních disperzí je možné provádět podle několika kritérií, podobně jako u disperzních soustav. Koloidní soustavy se obecně označují jako soly a předponou se upřesňuje jejich disperzní prostředí (aero = vzduch, lyos = rozpouštědlo). [7]

Podle skupenského stavu, ve kterém se disperzní fáze a disperzní prostředí nachází, můžeme rozdělit osm typů koloidních disperzí. Koloidní soustavy s plynným disperzním prostředím a kapalnou disperzní fází označujeme aerosoly nebo mlhy, ty s pevnou disperzní fází také aerosoly nebo dýmy. V případě koloidních soustav s kapalným disperzním prostředím rozlišujeme pěny, které obsahují plynnou disperzní fází, emulze, které mají kapalnou disperzní fází a lyosoly, které obsahují pevnou disperzní fází. U koloidních soustav s pevným disperzním prostředím rozeznáváme tuhé

pěny, které obsahují plynnou disperzní fázi, tuhé emulze, které mají kapalnou disperzní fázi a tuhé soly, které obsahují pevnou disperzní fázi. [1,7]

Koloidní disperze (lyosoly), tvořené kapalným disperzním prostředím a pevnou disperzní fází, je možné na základě způsobu vzniku a vlastností fázového rozhraní dělit na koloidy lyofobní, lyofilní a asociativní. [5,7]

Lyofobní koloidy (fázové koloidy) tvoří hlavně jednoduché anorganické látky (např. stříbro, zlato, síra, jodid stříbrný, hydroxid železitý a další). Tyto soustavy nevznikají samovolně a k jejich vzniku musí být dodána určitá energie, ať už mechanická nebo chemická. Přípravují se buď disperzací z makrofází nebo kondenzací z pravých roztoků. [4] Tyto soustavy jsou až na výjimky termodynamicky nestabilní. Musí se dodatečně stabilizovat, jinak snadno zanikají. Po jejich destabilizaci je nelze vrátit do původní koloidní formy, jedná se o soustavy ireverzibilní (nevratné). Disponují ostře vymezeným fázovým rozhraním, kde se silně uplatňují povrchové jevy. [1,7]

Lyofilní koloidy, označované též jako molekulární koloidy, tvoří zejména vysokomolekulární látky, přírodní i syntetické polymery. Vznikají samovolně bez nutnosti dodání další energie. Lyofilní koloidy se vyznačují termodynamickou stabilitou a i po destabilizaci je možné je vrátit zpět do koloidní formy. Takové soustavy jsou tedy reverzibilní (vratné). Nedisponují ostře vymezeným fázovým rozhraním kvůli vysoké solvataci částic disperzního podílu molekulami disperzního prostředí. Vlastnosti se na jejich rozhraní nemění skokem, čímž se podobají pravým roztokům. [1,7]

Další skupinou, vymezující se z lyofilní skupiny koloidních systémů, jsou tzv. asociativní koloidy. Tyto koloidní systémy vznikají spojováním molekul povrchově aktivních látek (PAL). Při velkých zředěních tvoří tyto látky pravé roztoky a až při dosažení určité koncentrace, tzv. kritické micelární koncentrace, se začnou shlukovat do útvarů velikosti koloidních částic, které se nazývají micely. [1] Pro vznik micel je také nutné dosáhnout teploty, při níž je rozpustnost povrchově aktivních látek vyšší nebo rovna kritické micelární koncentraci. Tvorba micel je dána strukturou molekul povrchově aktivních látek, která je amfipatická neboli amfifilní. To znamená, že jedna část molekuly vykazuje značnou rozpustnost v daném rozpouštědle a druhá část se chová ve stejném prostředí nerozpustně. Micely jsou termodynamicky stabilní objekty, které nemají pevně definované fázové rozhraní, a na jejich povrchu probíhá neustálá výměna molekul s disperzním prostředím. [7]

3.2. Kinetické vlastnosti koloidních disperzí

Koloidní částice rozptýlené v disperzním prostředí, vykonávají ustavičný a nepravidelný pohyb. Poprvé jej popsal botanik Robert Brown (1828) při pozorování pylových částic ve vodě a podle něj se také nazývá. [6,7] Brownův pohyb je způsoben tepelným pohybem molekul disperzního prostředí, které nepravidelně naráží do částic disperzní fáze. Intenzita tohoto pohybu roste s teplotou a snižuje se s rostoucí velikostí dispergovaných částic. U hrubých disperzních soustav jej lze pozorovat okem nebo mikroskopem, u koloidních disperzí pomocí ultramikroskopu. Projevem Brownova pohybu jsou difúze, osmóza, sedimentace a má i velký vliv na stabilitu koloidních disperzí. [5,6]

3.2.1. Difúze

V soustavách s koncentračním gradientem dochází k difúzi. Příčinou je snaha o samovolné vyrovnaní rozdílných koncentrací látky v celém systému. Směr difúze neboli toku částic je vždy ve směru koncentračního gradientu, tedy z míst s nižší koncentrací do míst s vyšší koncentrací. [1,7] Základní zákon, vyjadřující přestup hmoty během difúze, se nazývá I. Fickův zákon:

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx}$$

kde S je plocha kolmá na směr difúze, D je difúzní koeficient [m^2s^{-1}], dn/dt je látkové množství difundující látky v čase a dc/dx je koncentrační gradient. [7]

Pro difúzi velkých kulových částic ve zředěných disperzích s kapalným disperzním prostředím odvodil později Einstein vztah pro difúzní koeficient:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 r_i}$$

kde k je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota, η_0 je viskozita prostředí a r_i je poloměr částice. [1]

3.2.2. Osmóza

Osmóza nastává v důsledku tepelného pohybu částic, při styku dvou různě koncentrovaných systémů nebo systému a jeho čistého disperzního prostředí, přes polopropustnou membránu. Přes ni mohou pronikat pouze molekuly disperzního prostředí, nikoli disperzní částice. Směr toku částic disperzního prostředí

přes membránu je ze zředěnějšího do koncentrovanějšího systému, tedy opačný než u difúze. [1]

Hnací silou tohoto děje je osmotický tlak π , který pro velmi zředěné roztoky popisuje van't Hoffova rovnice:

$$\pi = cRT$$

kde c je molární koncentrace [mol/m³], R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota. [7]

Principu osmózy se využívá při membránových separačních procesech, kdy je potřeba oddělit koloidní látky od nízkomolekulárních látek. Jsou jimi dialýza, elektrodialýza, ultrafiltrace a elektroultrafiltrace. [1]

3.2.3. Sedimentace

Částice disperzní fáze podléhají v koloidních systémech, působení gravitačního pole. Vlivem působení gravitační síly se dispergované částice pohybují v jejím směru – sedimentují. Pohyb těchto částic je ovlivněna jejich hmotností, tvarem, hustotou a závisí i na vlastnostech prostředí. [1,7]

S počátečním zrychlováním pohybu sedimentujících dispergovaných částic, úměrně vzrůstá i třecí síla. V okamžiku vyrovnání obou těchto sil se částice začne pohybovat konstantní rychlostí. [1] Pro částice kulovitého tvaru lze konstantní rychlost sedimentace vypočítat ze vztahu:

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

kde r je poloměr dispergovaných částic, ρ je hustota dispergovaných částic, ρ_0 je hustota disperzního prostředí, η je viskozita disperzního prostředí a g je gravitační zrychlení. [7]

Schopnost disperzní soustavy v silovém poli udržovat rovnoměrné rozdělení částic v celém objemu se nazývá kinetická (sedimentační) stálost soustavy. Kinetická stálost závisí na poměru rychlosti difúze a sedimentace. Pokud jsou obě rychlosti vyrovnané, nastává sedimentační rovnováha. [1] Urychlit ustavování sedimentační rovnováhy u koloidních disperzí lze výrazně použitím ultracentrifugy, kde je slabá gravitační síla nahrazena o několik řádů vyšší odstředivou silou. [7]

3.3. Optické vlastnosti koloidních disperzí

Mikroheterogenní charakter koloidních disperzí se výrazně projevuje na jejich optických vlastnostech. Ty jeví silnou závislost na fyzikálních vlastnostech koloidů, zejména velikosti dispergovaných částic, elektrické vodivosti a vlastní absorpci světla částicemi disperzní fáze. [8,9]

Při interakci světla (elektromagnetického záření) s koloidními systémy dochází současně k pravé absorpci a rozptylu dopadajícího záření, přičemž jeden z těchto jevů v závislosti na charakteru koloidní soustavy převažuje. Studium koloidních soustav pomocí těchto efektů, zvláště pomocí rozptylu světla, se často uplatňuje při zjišťování velikosti, tvaru a studiu interakcí dispergovaných částic. [1,7]

3.3.1. Absorpce záření

Při absorpci záření látkou, dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření a v molekulách ke změně energetických stavů valenčních a vazebných elektronů, čímž dojde ke zvýšení vnitřní energie. [7,8]

Zeslabení intenzity záření I procházejícího látkou vlivem absorpce částic popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon cd}$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, ε je extinkční (absorpční) koeficient, c je koncentrace látky absorbující záření a d tloušťka vrstvy, kterou záření prochází. [1]

U koloidních soustav je však tento zákon komplikován závislostí absorpce záření na velikosti dispergovaných částic, což je patrné zejména u elektricky vodivých koloidních částic (koloidní disperze kovů). [7]

3.3.2. Rozptyl záření

Rozptyl záření je složitý jev, u kterého nedochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření látkou. Nastává při průchodu libovolným prostředím s výjimkou vakua. Podle okolností v sobě zahrnuje odraz, lom, ohyb a interferenci záření. V homogenním prostředí (plyny analytické disperze, dokonalé krystaly) dochází pouze k nepatrnému rozptylu, naopak u koloidních a hrubě disperzních soustav je rozptyl světla mnohem intenzivnější. V koloidních disperzích, kde jsou rozměry částic

menší nebo srovnatelné s vlnovou délkou záření, se neuplatňuje tolik odraz a lom světla jako u hrubých disperzí, ale hlavně jeho ohyb na malých částicích. [1,5]

Při průchodu úzkého svazku paprsků koloidní disperzí lze v kolmém směru na něj pozorovat světelný kužel s vrcholem v místě vstupu paprsku do nehomogenního prostředí, který se ve směru paprsku dále rozšiřuje. Tento rozptyl byl poprvé pozorován v 19. století Tyndallem, po němž byl celý efekt pojmenován. Dnes je známý jako Tyndallův efekt. [1]

Mechanismus rozptylu záření předpokládá v částici indukci elektrického dipólu vlivem elektromagnetického pole dopadajícího záření. Tento dipól poté emituje záření o stejné vlnové délce, jako mělo dopadající záření. [7]

Klasický teoretický popis rozptylu světla poprvé vypracoval John W. Rayleigh (1871), aplikovat jej lze ovšem jen na dostatečně malé, sférické a elektricky nevodivé částice (o průměru $d < \lambda/20$), které sami záření neabsorbují a jsou vzájemně dostatečně vzdáleny. Z Rayleighovy teorie vyplývá, že intenzita rozptýleného záření nepolarizovaného světla je přímo úměrná velikosti částice a nepřímo úměrná vlnové délce primárního záření:

$$\left(\frac{I_{\Theta}}{I_0}\right) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{8\pi^4 R^6}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2}\right)^2 \cdot (1 + \cos^2 \Theta)$$

kde I_{θ} představuje intenzitu rozptýleného světa (o vlnové délce λ) měřenou v úhlu θ vůči primárnímu paprsku o intenzitě I_0 ve vzdálenosti r od rozptylující částice poloměru R v prostředí s relativním indexem lomu n_{rel} . [7,10]

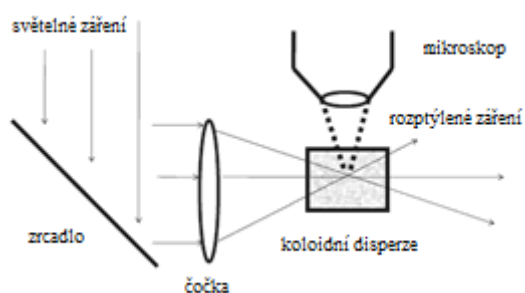
Pro koloidní částice, které zároveň světlo rozptylují i absorbují, Rayleighova teorie přestává platit. Intenzita rozptylu záření potom neroste monotónně s klesající vlnovou délkou záření, ale prochází maximem, jehož poloha je závislá na velikosti, složení nebo i agregaci částic. Teorii současné absorpce a rozptylu záření sférickými částicemi vypracoval, na základě znalostí a řešení Maxwellových rovnic, Gustav Mie (1908) a lze ji aplikovat i na koloidní částice větších rozměrů. Index lomu definoval pomocí komplexního čísla ve tvaru $(n-ik)$, kde pro neabsorbující materiál $k = 0$. Mieho rovnice obsahuje dvě části, kdy první popisuje reálnou část a druhá imaginární část indexu lomu:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[4\pi i(n-1)\frac{\Delta x}{\lambda}\right] \exp\left(4\pi k\frac{\Delta x}{\lambda}\right)$$

kde Δx značí vrstvu materiálu, přes který prochází světelná vlna. [10,11]

Optické chování kovových nanočástic výrazně ovlivňuje jejich elektrická vodivost, kdy dochází vlivem existence povrchového plasmonu (kolektivní oscilace vodivostních elektronů ve fázi s elektromagnetickým vlněním - světlem) k masivní absorpci světla při určitých vlnových délkách a tím se narušuje vztah mezi rozptýlenou intenzitou světla a dalšími parametry soustavy. Vlnová délka, při níž je světlo absorbováno za vzniku plasmonových oscilací se označuje jako absorpční pás povrchového plasmonu. Polohu a tvar tohoto absorpčního pásu ovlivňuje velikost nanočástic, resp. závislost dielektrické konstanty kovu na velikosti kovových nanočástic. [9,10]

Při studiu vlastností koloidních soustav se právě optických vlastností, zejména rozptylu světla, hojně využívá. K nepřímému pozorování koloidních částic do velikosti asi 2 nm se používá ultramikroskop (Obr. 1), fungující na principu Tyndallova efektu, kterým se nepozorují přímo koloidní částice, ale světlo, které při průchodu paprsku soustavou rozptyluje. [7]



Obr. 1: Základní princip ultramikroskopu. [11]

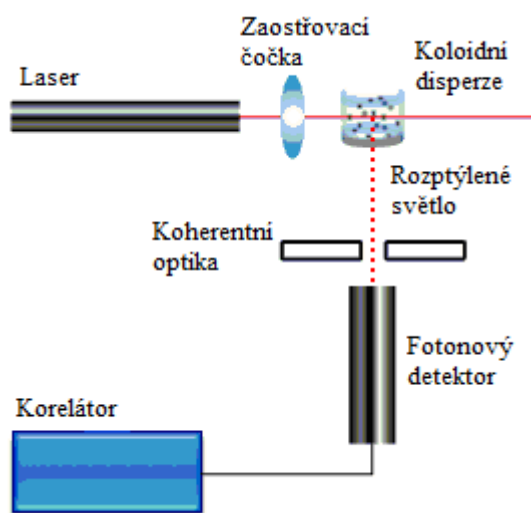
K přímému pozorování a studiu koloidních částic je vhodný elektronový mikroskop, který využívá místo světelného záření proud rychle letících elektronů. Při průchodu vzorkem se tyto elektrony rozptylují na tuhých částicích do stran a pomocí magnetických nebo elektrostatických čoček se vytváří obraz zkoumaných objektů. Rozlišovací schopnost těchto mikroskopů je v setinách nm. [1]

3.3.2.1. Dynamický rozptyl světla (DLS)

V případě použití koherentního zdroje záření (laseru) dochází u rozptylovaného záření k jeho interferenci. Částice koloidních disperzí se neustále náhodně pohybují vlivem Brownova pohybu, mění se tak při sledování jimi rozptýleného záření i vzdálenost mezi částicí a detektorem záření, čímž dochází ke fluktuacím intenzity

zaznamenávaného rozptýleného světla. Z těchto fluktuací a jejich časové závislosti lze pomocí korelační funkce odvodit hodnotu difúzního koeficientu a jeho dosazením do Stokes-Einsteinovy rovnice, při znalosti termodynamické teploty a viskozity vzorku, následně určit hydrodynamický poloměr částice. [9,12]

Metoda dynamického rozptylu světla, označovaná též fotonová korelační spektroskopie (dynamic light scattering – DLS, photon correlation spectroscopy – PCS), je velice vhodná a často používaná pro měření velikosti koloidních částic, kdy se rozsah detekce pohybuje od 2 do 3000 nm. [1] Jedná se o nedestruktivní měřicí metodu, jejímiž dalšími výhodami jsou rychlost, nenáročnost přípravy vzorků a dostatečná citlivost. Nevýhodou metody je, že přesnost naměřených výsledků s rostoucí velikostí a polydisperzitou částic v systému klesá. Schéma klasického přístroje měření dynamického rozptylu světla je uvedeno na Obr. 2. [12]



Obr. 2: Schéma konvenčního 90° přístroje pro měření dynamického rozptylu světla. [13]

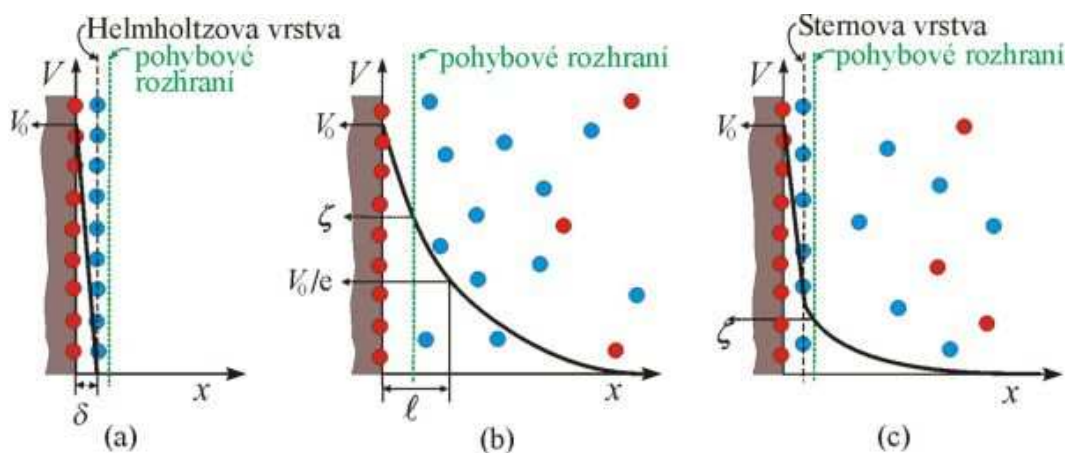
3.4. Elektrické vlastnosti koloidních disperzí

Na každém styku dvou fází se může vytvořit dvojvrstva orientovaných částic, ve které dochází k prostorovému uspořádání náboje a tím ke vzniku rozdílu elektrických potenciálů. U koloidních disperzí se takový rozdíl vytváří na styku fází mezi koloidními částicemi a disperzním prostředím. Na povrchu koloidních částic vzniká náboj ionizací jejich povrchových molekul nebo adsorpcí iontů z disperzního prostředí. Takto nabitý

povrch částice k sobě přitahuje opačně nabitě molekuly disperzního prostředí a vzniká tím tzv. elektrická dvojvrstva. [5]

První teoretickou představu elektrické dvojvrstvy popisoval Helmholtzův model. Ten předpokládal, na základě podobnosti s deskovým kondenzátorem, že náboj částic tvořících první povrchovou vrstvu je plně vykompenzován nábojem opačně nabitých částic nacházejících se ve vrstvě druhé. Tato představa ovšem skutečnosti neodpovídala a Gouy a Chapman model elektrické dvojvrstvy upravili. Podle jejich teorie se k první povrchové vrstvě iontů poutá jen určitý počet protiiontů, který stanovuje výsledný náboj koloidní částice a zbytek opačně nabitých iontů je soustředěn ve vnější (difúzní) vrstvě. Jejich představa ovšem také selhávala. [7]

Strukturu elektrické dvojvrstvy dosud nejlépe vyjadřuje Sternův model. K povrchu částice těsně přiléhá vrstva iontů, ke které jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány opačně nabitě ionty. Bližší vrstva těchto protiiontů, tzv. Sternova vrstva, tvoří kompaktní vrstvu, která se společně s částicí pohybuje, kdežto vzdálenější vrstva protiiontů, přitahovaná slabšími elektrostatickými silami, tvoří difúzní vrstvu, která se s částicí již nepohybuje. Hranice mezi pohyblivou a nepohyblivou částí elektrické dvojvrstvy se označuje jako pohybové rozhraní. [7]



Obr. 3: Modely elektrické dvojvrstvy: (a) Helmholtzův model, (b) Gouyho-Chapmanův model, (c) Sternův model [14]

Právě na pohybovém rozhraní je lokalizován elektrokinetický potenciál, který odpovídá za interakci částice s vnějším elektrickým polem, tzv. ζ -potenciál. Jeho velikost závisí na adsorbovaných iontech a také na iontové síle disperzního prostředí. [7]

U koloidních disperzí, vzhledem k jejich relativně velkému povrchu, ovlivňuje přítomnost elektrické dvojvrstvy výrazně jejich vlastnosti, jako jsou stabilita nebo řídicí chování částic disperzní fáze v elektrickém poli. [5]

3.4.1. Elektrokinetické jevy

Účinky elektrické dvojvrstvy v koloidních soustavách se projevují při pohybu částic disperzní fáze disperzním prostředím, zejména tedy pevných částic v kapalném prostředí. Vznikají tak elektrokinetické jevy, které se rozlišují na čtyři typy – elektroforéza, sedimentační potenciál, elektroosmóza a potenciál proudění. [6]

Elektroforéza je pohyb koloidních částic v stejnosměrném elektrickém poli. Využívá se z elektrokinetických jevů nejvíce, např. v analýze bílkovin nebo k separačním účelům. Sedimentační potenciál je rozdíl elektrického potenciálu na koncích sloupce kapaliny, vzniklý sedimentací částic a je inverzním jevem k elektroforéze. Elektroosmóza je transport kapalné disperzní fáze vlivem vnějšího elektrického pole působícího na kapilárním systému. Potenciál proudění vzniká při protlačování roztoku elektrolytu kapilárou a je inverzním jevem k elektroosmóze. [5,6]

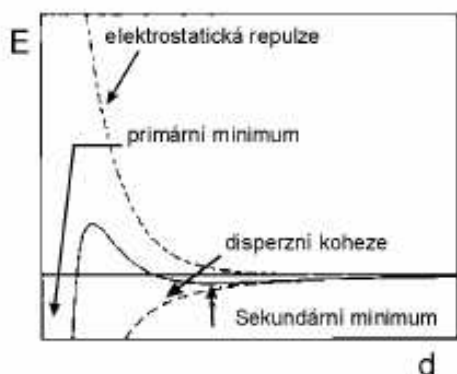
3.4.2. Stabilita koloidních disperzí

Stabilitou koloidních disperzí se rozumí jejich schopnost bránit se dějům, které vedou ke změně jejich struktury, stupně disperzity nebo charakteru rozdělení částic podle rozměrů. [1] Stabilita neboli stálost těchto soustav se může pohybovat od prakticky úplné nestability, kdy doba jejich existence se počítá v řádu jednotek či zlomků sekund až po prakticky úplnou stálost, kdy se znatelné změny projevují po uplynutí delšího časového období. Samotná rychlost destrukce koloidních disperzí a jejich stabilita jsou určeny povahou, fázovým stavem a složením disperzní fáze a disperzního prostředí a rovněž stupněm disperzity a koncentrací disperzní fáze. [2]

V disperzních soustavách se rozlišuje sedimentační stabilita, tedy stálost, s jakou se udržuje rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli a agregátní stabilita, tedy stálost, s jakou si systém udržuje stálý stupeň disperzity. S rostoucí velikostí částic disperzní fáze se více uplatňuje sedimentační nestabilita, naopak s klesající velikostí částic nestabilita agregátní. Projevem agregátní nestability u koloidních soustav je shlukování částic disperzní fáze ve větší útvary - agregáty. [1]

Díky velkému povrchu fázového rozhraní se koloidní soustavy nachází ve stavu se zvýšenou povrchovou energií, tzv. metastabilním stavu. Aby se dostaly do stavu s nižší povrchovou energií, musí překonat určitou energetickou bariéru. Energie potřebná k jejímu překonání se nazývá aktivační a je nutná ke spojování dispergovaných částic. Aby tyto soustavy zůstaly stabilní, je tedy nutné vytvořit dostatečnou energetickou bariéru, která by spojování částic a tím i poklesu povrchové energie zabránila. [7]

Mezi částicemi disperzního podílu působí přitažlivé a odpuzivé mezimolekulární síly. Výslednicí působení těchto sil je křivka interakční energie (Obr. 4). Primární energetické minimum reprezentuje stav, kdy koloidní částice vlivem převažujících silných přitažlivých sil koagulují. V energetickém maximu převažují naopak mezi částicemi síly odpuzivé a soustava se jeví stabilní. Hodnota maxima odpovídá velikosti energetické bariéry. S rostoucí vzdáleností částic potom klesají daleko rychleji síly odpuzivé než přitažlivé a tím se může vytvořit ještě sekundární energetické minimum, při kterém částice opět spojují, tentokrát tzv. flokulací, kdy se ovšem uplatňují velmi slabé interakce a je možné tyto útvary, na rozdíl od koagulátů, lehce převést zpět do koloidní formy. Koagulaci a flokulaci označujeme souhrnně jako agregaci a jí vzniklé útvary - agregáty. [7]



Obr. 4: Křivka závislosti interakční energie E dvou koloidních částic na jejich vzájemné vzdálenosti d . [10]

Přitažlivé (kohezní) síly mezi částicemi způsobují van der Waalsovy interakce, které s šestou mocninou vzdálenosti částic klesají. Odpuzivé síly způsobují elektrostatické (Bornovy) repulze, které klesají s dvanáctou mocninou vzdálenosti částic, z čehož vyplývá daleko menší dosah těchto sil oproti silám přitažlivým. Pro

stabilizaci soustav je proto nezbytné vytvořit dostatečnou energetickou bariéru neboli je nutné dodatečně zvýšit odpudivé síly, protože jinak stačí k jejímu překonání a následné agregaci částic i minimální kinetická energie Brownova pohybu částic. [7]

3.4.2.1. Stabilizace koloidních disperzí

Stabilizace je nutná zejména u lyofobních disperzí, které bez ní vykazují silnou agregační nestabilitu. Provádí se vytvořením vhodné obalové vrstvy na povrchu koloidní částice, která agregaci částic zabraňuje. Podle typu této obalové vrstvy rozlišujeme stabilizaci elektrostatickou a stabilizaci stérickou. [1]

Elektrostatická stabilizace neboli stabilizace elektrickou dvojrivrstvou funguje na principu odpudivých elektrostatických sil mezi částicemi, které mají v témž disperzním prostředí stejný povrchový náboj. Elektrostatické odpuzování dvou částic se stejným nábojem popisuje Coulombův zákon, z něhož vyplývá, že odpudivá síla mezi dvěma stejně nabitými částicemi klesá s druhou mocninou jejich vzdálenosti. Tyto odpudivé síly se potom uplatňují silněji oproti van der Waalovým silám přitažlivým, částice se tedy oddalují a k agregaci nedochází. Velký vliv na tuto stabilitu má však řada faktorů, např. přídavek elektrolytu, teplota nebo koncentrace disperzních částic. [1,10]

Stabilizace stérická se provádí přidavkem látky schopné dostatečně silné adsorpce na povrchu koloidních lyofobních částic, současně však musí být také rozpustná v disperzním prostředí. K této stabilizaci se používá vhodných lyofilních nebo asociativních koloidů, které vytváří dostatečně silnou adsorpční vrstvu na celém povrchu lyofobních částic a brání tím jejich agregaci. V praxi se hojně využívají neionické povrchově aktivní látky a také přírodní i syntetické polymery, v případě stabilizace nanočástic kovů nejlépe s vhodným heteroatomem (dusík, síra), zabezpečujícím dostatečně pevnou vazbu mezi povrchem částice a polymerním řetězcem. Ochranný účinek těchto koloidů závisí na jejich chemických vlastnostech, teplotě nebo stupni disperzity. [1,10]

3.4.2.2. Koagulace koloidních disperzí

Koagulace neboli shlukování částic je hlavním pochodem při zániku koloidních disperzí. V důsledku termického pohybu částic disperzní fáze a působení přitažlivých sil mezi nimi dochází ke srážkám a jejich vzájemnému spojování. Rozlišujeme koagulaci

zjevnou, kdy jsou změny v systému viditelné pouhým okem a koagulaci skrytou, kdy k jejímu pozorování je třeba přístrojového vybavení. Koagulace může být způsobena různými zásahy v soustavě, jako jsou zvýšení koncentrace disperzního podílu, změna teploty, ozařování, atd., nejčastěji ale zeslabením nebo odstraněním stabilizující ochranné vrstvy koloidních částic. [1]

Koagulaci elektrostaticky stabilizovaných koloidních soustav lze vyvolat přidávkem elektrolytu. Fyzikální popis tohoto děje první provedli sovětsí vědci B. V. Derjagin a L. D. Landau a nezávisle na nich holanďští vědci E. Verwey a J. Overbeek. Podle počátečních písmen jejich jmen se nazývá DLVO teorie. Dle této teorie vede přidávek elektrolytu k elektrostaticky stabilizované koloidní soustavě ke stlačení ochranné elektrické dvojvrstvy, snížení hodnoty ζ -potenciálu a tím dochází k poklesu energetické bariéry, která shlukování částic brání. Nejnižší koncentrace elektrolytu, která je schopná vyvolat zjevnou koagulaci se nazývá koagulační práh nebo také kritická koagulační koncentrace. [1,7,10]

DLVO teorie rozlišuje dva typy koagulace - neutralizační a koncentrační. Neutralizační koagulaci způsobují protiionty adsorbované na povrchu koloidních částic, které tak snižují jejich povrchový náboj, resp. elektrický potenciál. S ním zároveň klesá i velikost odpudivých sil a částice se mohou pak více přibližovat a následně koagulovat. Koncentrační koagulace je způsobena poklesem ζ -potenciálu dispergovaných částic koloidu po přidávku elektrolytu, kdy bylo dosaženo koagulačního prahu. Koagulační práh závisí tedy nejen na koncentraci elektrolytu, ale i na poloměru a náboji protiiontu. [7]

3.5. Metody přípravy koloidních disperzí

Průběh přípravy koloidních disperzí je závislý na typu vznikající soustavy, resp. vznikajícího fázového rozhraní částic koloidních rozměrů. Lyofilní koloidy se tvoří poměrně snadno samovolným rozpouštěním vysokomolekulárních organických látek, biopolymerů a syntetických polymerů. Tím se liší od přípravy lyofobních koloidů, kde je potřeba k jejich vzniku vynaložit dodatečnou práci. Lyofobní koloidy vznikají obecně dvěma způsoby, buď dispergací částic větších rozměrů (hrubých disperzí) nebo kondenzací z pravých roztoků (analytických disperzí). U většiny metod je nutná

přítomnost látek se stabilizujícími účinky na vznikající koloidní částice, aby tyto částice rychle nezanikaly. [1,6]

3.5.1. Dispergační metody

Dispergační metody jsou využívány pro přípravu koloidů z hrubých disperzních částic/makroskopického materiálu prostřednictvím mechanických a fyzikálně-chemických cest. Tyto metody jsou používány převážně pro výrobu větších množství koloidních disperzí pro průmyslové využití. Mechanickým rozměňováním koloidní částice vznikají v kulových mlýnech, strojích na tření nebo koloidních mlýnech, kdy se hrubé částice drtí tlakem nebo roztírají. Působením ultrazvuku na makroskopický materiál s nízkou pevností lze vyvolat jeho rozpad až na částice s koloidními rozměry. [1] Mezi dispergační metody řadíme i metodu rozprašování látky v elektrickém oblouku. Dochází při ní k současné dispergaci pevné fáze a kondenzaci par elektrod, kdy podmínkou je vodivost rozprašovaných materiálů. [1,6] Velmi často používanou metodou přípravy je laserová ablace. Principem je působení vysoce energeticky fokusovaného paprsku laseru na povrch pevné fáze, kdy se z ní vlivem vyvolání vysokého tlaku odtrhávají částice koloidních rozměrů. [7] Zvláštní metodou dispergace je peptizace. Metoda spočívá v převodu sraženin (aglomerátů koloidních částic) zpět do koloidní formy, vlivem působení tzv. peptizátoru. [6]

3.5.2. Kondenzační metody

V případě kondenzačních metod se vychází z pravých roztoků, kdy se vhodným zásahem do původně homogenní soustavy iniciuje vznik zárodků částic nové fáze, které postupně rostou do koloidních rozměrů. [2] Postupovat lze obecně dvěma způsoby. V prvním se vlivem změny fyzikálně-chemických podmínek, např. teploty, tlaku nebo složení rozpouštědla, mění původně rozpuštěná látka v roztoku na nerozpustnou a kondenzuje za vzniku koloidních částic. Druhým způsobem přeměny původně rozpuštěné látky v nerozpustnou je chemická reakce. Koloidně disperzní systém zde vzniká jako produkt chemických reakcí různých typů, z nichž se nejčastěji využívají reakce srážecí, hydrolytické, výměnné a oxidačně-redukční. Vznik koloidních částic je v těchto případech často podmíněn dodržením koncentrací výchozích látek, jejich poměrem a teplotou. [1]

4 Disperze nanočástic stříbra

Nanočástice kovů jsou v posledních letech podrobovány intenzivnímu výzkumu kvůli svým výjimečným fyzikálním a chemickým vlastnostem, kterými se velmi liší od vlastností kovových částic makroskopických rozměrů. Díky těmto unikátním vlastnostem zažívají nanomateriály slibný rozvoj v mikroelektronických, optických, katalytických a mnoha dalších oblastech aplikací. [15]

Mezi nejčastěji syntetizované kovové nanočástice dnes patří nanočástice stříbra. Stříbrné nanočástice vykazují unikátní optické a elektrické vlastnosti, jako jsou existence povrchového plasmonu nebo výborná elektrická a tepelná vodivost. [4,16] Nanočástice stříbra nacházejí uplatnění v široké škále oblastí, používají se v katalýze, biologickém značkování, fotonice nebo povrchem zesílené Ramanově spektroskopii (SERS). [16] Zkoumá se jejich využití v oblasti biosenzorů, cílené distribuce léčiv nebo v medicíně, kde o ně vzrůstá zájem díky jejich antibakteriálním účinkům. [17]

Ve vyvíjených nanotechnologických aplikacích hraje významnou roli velikost, resp. velikostní distribuce používaných nanočástic, dále jejich morfologie, stabilita a stav povrchu z hlediska fyzikálního (elektrický náboj) i chemického (povrchová modifikace). [10]

4.1. Metody přípravy nanočástic stříbra

Obecně se disperze kovových nanočástic připravují fyzikálními nebo chemickými metodami. Nejčastěji se využívá chemických redukcí, fotochemických redukcí a elektrochemických technik. Studie potvrzují, že velikost, tvar, stabilita a další vlastnosti vznikajících nanočástic jsou závislé na experimentálních podmínkách, interakcích mezi kovovými ionty a redukujícími látkami a na průběhu jejich stabilizace. Proto je metodám syntézy kovových nanočástic věnována tak významná pozornost.[4]

Nanočástice stříbra lze připravit pomocí široké škály metod. Z fyzikálních metod produkce nanočástic stříbra lze jako nejvýznamnější jmenovat laserovou ablací. Mezi fyzikální patří také metody založené na kondenzaci par kovů. Mezi chemickými metodami je nejrozšířenější příprava koloidních disperzí nanočástic stříbra chemickou redukcí. [18]

Většina chemických příprav je založena na redukci stříbrných sloučenin, při nichž slouží jako redukční činidla organické a anorganické látky nebo radikály generované v soustavě působením ultrazvuku, světelného či radioaktivního záření. [10] K produkci stříbrných nanočástic lze využít i metody elektrolytické redukce. [19] Stále rostoucí význam začínají mít metody „zelené“ syntézy a biosyntézy nanočástic, při kterých se k jejich výrobě nepoužívá žádných toxických látek, tudíž jsou šetrné k životnímu prostředí. [20] Při samotné přípravě nanočástic je důležitá přítomnost ochranných látek, které se adsorbují nebo chemicky vážou na povrch vznikajících nanočástic a mají na ně stabilizační účinky. [18]

4.1.1. Laserová ablace

Laserová ablace je v současnosti nejvýznamnější fyzikální metoda přípravy kovových nanočástic. Stříbrné nanočástice jsou syntetizovány působením laserového paprsku na povrch makroskopického materiálu, např. stříbrné folie. Vlastnosti vznikajících nanočástic silně závisí na podmínkách a průběhu samotné laserové ablace. [18] Velikost takto připravovaných částic stříbra se pohybuje v rozmezí od jednotek do několika desítek nm, závisí na vlnové délce a intenzitě použitého laseru, na délce ozařování, na použitém rozpouštědle a také na přítomnosti dalších látek a iontů v roztoku. Následným ozařováním již připravené disperze stříbrných nanočástic laserem lze měnit jejich velikost, polydisperzitu i morfologii. [10]

Výhodou laserové ablace oproti ostatním konvenčním metodám přípravy kovových nanočástic je nepřítomnost dalších reakčních činidel a produkovány jsou tedy vysoce čisté koloidní disperze stříbrných nanočástic, které jsou velmi vhodné pro další aplikace. [18] Touto metodou připravené stříbrné nanočástice lze s výhodou využít k základním studiím v oblasti SERS, kde přítomnost iontů na povrchu koloidních částic významně ovlivňuje adsorpční procesy, stabilitu koloidních částic a reprodukovatelnost SERS měření. [10]

4.1.2. Syntéza nanočástic stříbra chemickou redukcí

Chemická redukce je nejčastěji používanou metodou syntézy koloidních disperzí nanočástic stříbra. Při těchto metodách dochází k redukci stříbrných kationtů, které vznikly rozpuštěním stříbrných solí ve vodném či organickém rozpouštědle nebo byly součástí různých stříbrných komplexních sloučenin. [21] Mezi běžně používaná

chemická redukční činidla patří borohydrid sodný [22], citrát sodný [22], plynný vodík [19], kyselina askorbová[23], formaldehyd[15], ethanol [24], hydrazin [24] a ještě mnoho dalších látek. Jestliže vznikající stříbrné nanočástice jsou podstatně menší než je vlnová délka viditelného světla, vykazují jejich koloidní disperze intenzivní absorpční maximum v oblasti mezi 380 až 400nm absorpčního spektra, pro ně charakteristický absorpční pás povrchového plasmonu. [4] Metody chemické redukce jsou prakticky používané a intenzivně studované především z důvodu méně složité přípravy a ekonomické výhodnosti. [25]

Při syntéze nanočástic stříbra borohydridovou metodou se vychází z redukce roztoku dusičnanu stříbrného silným redukčním činidlem tetrahydridoboritanem sodným ve vodném prostředí. Takto připravená disperze stříbrných nanočástic může být stabilní i několik měsíců. Velikost částic se pohybuje v rozmezí 5 až 20nm, čemuž odpovídá i poloha absorpčního maxima o hodnotě přibližně 400nm. Stříbrné nanočástice připravené borohydridovou redukcí ovšem nejsou kvůli naadsorbovaným borátovým aniontům na jejich povrchu vždy vhodné pro následné aplikace. [10]

Další častá metoda chemické redukce využívá jako redukční činidlo formaldehyd. Koloidní disperze nanočástic stříbra je syntetizována redukcí roztoku dusičnanu stříbrného formaldehydem za přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP) jako stabilizátoru. Reakce se provádí v bazickém prostředí, protože jinak probíhá pomalu. Velikost nanočástic připravených v bazičtějším prostředí triethylaminu byla mezi 20 a 30nm, zatímco u nanočástic připravených v prostředí méně bazického pyridinu se pohybovala mezi 10 a 20nm. Při použití obou bází nebyly vzniklé nanočástice nijak kontaminované a tudíž byly vhodné k další aplikaci. [15]

Radiolytická metoda přípravy využívá účinků γ -záření. Syntéza nanočástic se odehrává v roztoku okyseleném kyselinou octovou obsahujícím také dusičnan stříbrný a stabilizátor chitosan. Ozařováním této reakční směsi s přídavkem isopropanolu jako prekurzoru volných radikálů dochází k redukcí stříbrných kationtů a výsledné stříbrné nanočástice mají rozměry v úzkém rozpětí jednotek nm. Velikostní distribuce nanočástic je závislá na dávce použitého γ -záření. [25]

Výchozí látkou k syntéze nanočástic stříbra může být organokovová sloučenina. Stříbrná organokovová sloučenina v organickém rozpouštědle toluenu, je spolu

s přidavkem stabilizátoru, např. škrobu, redukována probublávajícím plynným vodíkem, kdy po následném zahřátí a oddestilování organické fáze zůstává vodná disperze stabilizovaných stříbrných nanočástic. Velikost syntetizovaných částic se pohybuje okolo 40nm a vykazují charakteristickou hodnotu absorpce povrchového plasmonu. [19]

4.1.3. „Zelená“ syntéza a biosyntéza nanočástic stříbra

Během posledního desetiletí začal stoupat zájem o téma „zelené“ chemie, která nabízí řadu možností k vývoji zelenějších nanomateriálů i metod jejich přípravy. [22] Mnoho postupů syntézy kovových nanomateriálů zahrnuje použití nebezpečných chemikálií, nízkou výtěžnost, vysoké energetické nároky a složité čištění připravených nanočástic. Vývoj zelených procesů výroby nanočástic ušlechtilých kovů představuje pokrok směrem k metodám čistějším, netoxickým a šetrnějším k životnímu prostředí. [27] Zelená syntéza nanočástic kovů zahrnuje tři základní kroky, které musí být ve shodě s principy zelené chemie, a těmi jsou volba vhodného rozpouštědla, volba redukčního činidla a volba stabilizátoru. [4] Jako redukční činidla splňující kritéria k zelené syntéze stříbrných nanočástic se jeví citrát sodný, kyselina askorbová, peroxid vodíku, glukosa či některé další sacharidy a jako vhodné stabilizátory nanočástic jsou většinou používány ve vodě rozpustné polymery, např. arabská guma, polyvinylalkohol, methylhydroxyethylcelulosa, škrob a další. [27]

Příkladem „zelené“ syntézy je metoda využívající citrátový anion jako redukční činidlo, které zároveň i stabilizuje vznikající nanočástice stříbra. Smísením roztoku dusičnanu stříbrného s citrátem sodným a po dokončení redukce této směsi hodinovým varem mají takto připravené nanočástice velikost, která se pohybuje v rozmezí 30 až 120nm, absorpční maximum okolo 420 nm a vykazují nižší stabilitu. Redispergací citrátového solu ozářením laserem lze snížit průměrnou velikost nanočástic na 5 až 10nm a současně zvýšit jejich stabilitu. [10]

Horizont nanomateriálového výzkumu se neustále rozšiřuje a hledá novou inspiraci i v biologických systémech. Dochází tak k rozvoji nových metod syntézy nanočástic využívajících biologických systémů, k vývoji tzv. biosyntéz. Byly popsány biosyntézy stříbrných nanočástic využívající bakterie, houby, kvasinky nebo rostliny. [20] Extrakty z těchto bioorganismů mohou vykazovat redukční i stabilizační potenciál pro

syntézu nanočástic. Redukčními činidly v těchto extraktech jsou kombinace biomolekul, jako jsou enzymy, proteiny, aminokyseliny, polysacharidy a další. [4] Typickou metodou biosyntézy lze uvést na příkladu přípravy nanočástic stříbra pomocí listového extraktu rostliny *Acalypha Indica*, kdy je roztok dusičnanu stříbrného redukován rostlinným extraktem za vzniku stříbrných nanočástic o rozměrech 20 až 30nm. [20] Redukčním činidlem pro biosyntézu může být také extrakt získaný z banánových slupek, tedy odpadního zemědělského materiálu. Po redukci dusičnanu stříbrného tímto extraktem byly syntetizovány koloidní disperze, které vykazovaly UV-VIS absorpční spektra charakteristické pro nanočástice stříbra. [17]

4.2. **Využití nanočástic stříbra**

Antibakteriální účinky stříbra jsou známy již z doby antického Řecka. [28] V současnosti spolu s nárůstem bakteriální a mikrobiální rezistence vůči antibiotikům, opět vystupuje do popředí zájem o výzkum aplikací tohoto kovu a to zejména v oblasti nanotechnologií. [21] Pro medicínské účely se antibakteriální aktivita stříbra využívá v materiálech určených na ošetření popálenin, na protézách, katetrech, chirurgických nástrojích a dentálních materiálech, kvůli ochraně před kontaminací bakteriemi. [28]

Částice koloidního stříbra mají prokazatelné inhibiční účinky vůči bakteriím rodu *Escherichia Coli* a *Saphylococcus*. Také vykazují potenciální ochranu aktivitu vůči buňkám napadeným virem HIV. [22] Další aplikace stříbrných nanočástic může být díky jejich optickým vlastnostem v oblasti biologického značkování, lze tak třeba značit a jednoduše sledovat rakovinné buňky. [29] Výzkum potvrdil také antifungicidní účinky stříbrných nanočástic vůči kvasinkám, např. patogenní *Candida* spp. [30]

S nanočásticemi stříbra se díky jejím vlastnostem dnes setkáváme v textilních výrobcích, kuchyňských potřebách, domácích spotřebičích, [23] ve vzduchových filtrech, [4] v elektronice a spouště dalších produktů. [15] Možné aplikace nachází stříbrné nanočástice v silně se rozvíjející oblasti nanokatalýzy. Byla prokázána výrazná katalytická aktivita koloidního stříbra na chemiluminiscenční reakci mezi luminolem a peroxidem vodíku. [31] Důležitou roli hrají nanočástice stříbra i ve vývoji senzorů a biosenzorů, kde prokázaly pozitivní účinky na citlivost detekce vůči glukóze [32] nebo peroxidu vodíku. [27]

5 Experimentální část

5.1. Použité chemikálie a přístrojové vybavení

Při experimentální práci byly použity následující chemikálie od uvedených výrobců a v uvedené čistotě. Dusičnan stříbrný (AgNO_3 ; Tamda, p.a.), amoniak (NH_3 ; Mikrochem, 25% roztok, p. a.), hydroxid sodný (NaOH ; Lachner, p. a.), D(+)-maltosa monohydrát (Riedel de Haen, p. a.), poly(diallyldimethylammonium) chlorid (PDDA, Aldrich, 20% roztok, p.a.), Arabská guma. Uvedené chemikálie byly používány bez dalšího přečišťování. Všechny roztoky byly připravovány s destilovanou vodou.

Údaje o velikosti částic byly získány z měření provedeného na přístroji 90 Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering). UV/Vis absorpční spektra byla pořízena pomocí spektrometru Specord S 600 (Analytic Jena).

5.2. Modifikace maltosového koloidu pomocí arabské gumy

Předmětem této bakalářské práce byla modifikace nanočástic stříbra, bylo proto nutné zvolit metodu syntézy nanočástic, která je velmi dobře popsána a je zároveň i dobře reprodukovatelná. Z těchto důvodů byla vybrána modifikovaná Tollensova metoda. Reakce založená na redukci připraveného diamminstříbrného komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí D-maltosy v alkalickém prostředí. Tímto způsobem je možné připravit částice s průměrnou velikostí $26 \pm 3 \text{ nm}$ a hodnotou polydisperzity 0,1. Připravené nanočástice stříbra byly modifikovány přidávkem přírodního polymeru na polysacharidové bázi – arabskou gumou (AG). Modifikace byla prováděna jak po vlastní syntéze nanočástic, tak i v rámci redukčního procesu, aby byla dodržena ucelenost této studie. Při prvním způsobu modifikace lze totiž očekávat dopad pouze na stabilitu částic vodné disperze. Ve druhém případě, kdy jsou nanočástice stříbra tvořeny již v prostředí modifikátoru, lze předpokládat, že dojde k ovlivnění jak velikosti částic, tak i monodisperzity či polydisperzity systému.

Jako modifikátor byla v experimentální části vybrána arabská guma. Jedná se o přírodní polysacharid, který se získává z dřevin rodu *Acacia*. Složen je z mnoha polymerních řetězců, jejichž základní stavbu tvoří β -D-galaktopyranosylové jednotky. Používá se zejména v potravinářství jako zahušťovadlo, emulgátor nebo stabilizátor,

ale i v textilním, kosmetickém nebo farmaceutickém průmyslu. Arabská guma vykazuje dobré antioxidační účinky a má široké potenciální využití v medicíně. [33] Jedná se o nejvíce průmyslově používanou přírodní „gumu“. Je to látka vysoce rozpustná, pH stabilní, netoxická, s emulgačními a stabilizačními účinky. Díky těmto vlastnostem se dá předpokládat i její dobré uplatnění v oblasti nanomateriálů. [34]

5.3. Syntéza a modifikace nanočástic stříbra

Koloidní disperze nanočástic stříbra byla připravena modifikovanou Tollensovou metodou. Objem 5 ml roztoku dusičnanu stříbrného byl nejprve smíchán s 5 ml roztoku amoniaku, aby vznikl komplexní kation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Do reakční směsi bylo dále přidáno 5 ml destilované vody, 5 ml roztoku hydroxidu sodného, kvůli zajištění bazického reakčního prostředí a následně byla provedena redukce komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 5 ml roztoku D-maltosy. Přídavky jednotlivých reakčních komponent do reakční nádoby byly prováděny ve výše zmíněném pořadí a za stálého intenzivního míchání reakční směsi pomocí elektromagnetické míchačky. Koncentrace jednotlivých látek v systému dosahovala u dusičnanu stříbrného 0,001mol/L, u amoniaku 0,005mol/L, u hydroxidu sodného 0,01mol/L a u D-maltosy 0,01mol/L.

Po přidání redukčního činidla do čiré reakční směsi se její zbarvení začalo zvolna měnit přes světle žlutou až po žlutohnědou. Toto zbarvení bylo signálem úspěšného průběhu redukce Ag^+ na Ag^0 .

Modifikace připravovaných nanočástic byla prováděna dvěma různými postupy, a to při syntéze nanočástic stříbra a postsynteticky. Modifikace koloidní disperze roztokem arabské gummy byla prováděna tak, aby konečné koncentrace tohoto modifikátoru v systému byly $5 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w).

V případě modifikace koloidního systému při syntéze se prováděla přidávkem arabské gummy do reakční směsi ihned po vytvoření komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, kdy byl určitý objem destilované vody nahrazen stejným objemem roztoku arabské gummy (AG), aby přitom bylo dosaženo požadované systémové koncentrace arabské gummy v disperzi. Dále pak následovaly přídavky reakčních komponent dle pořadí uvedeného výše. Při stabilizaci nanočástic stříbra při syntéze byl sledován vliv arabské gummy na vlastní syntézu nanočástic a jejich stabilitu. Vliv modifikátoru byl pozorován s ohledem na jejich velikost a polydisperzitu.

Při modifikaci koloidního systému po syntéze měl postup tu odlišnost, že byl přírůstek AG prováděn až těsně po vlastní syntéze čisté koloidní disperze. Z čisté koloidní disperze byl vždy 1 ml disperze odebrán a místo něj byl do ní přidán 1 ml roztoku AG připraveného tak, aby bylo dosaženo požadované systémové koncentrace ve vzorku k analýze. Při experimentu bylo nutné zachovat objemový poměr.

Všechny, těmito způsoby připravené modifikované i nemodifikované koloidní disperze, byly podrobeny testování agregační stability. Ke studiu agregační stability byla vybrána metoda využívající pro destabilizaci záporně nabitých nanočástic stříbra kationický polyelektrolyt. V tomto případě byl vybrán kationický polyelektrolyt poly(diallyldimethylammonium) chlorid (PDDA). Koncentrace používaného zásobního roztoku PDDA činila 0,02% (w/w). Proces studia agregační stability probíhal tak, že po každém přírůstku 5 μ l zásobního roztoku PDDA do koloidní disperze, byl systém charakterizován pomocí metody DLS a UV/VIS spektroskopie. Pouze v rámci urychlení experimentu u koloidní disperze modifikované koncentrací $5 \cdot 10^{-4}$ % (w/w) AG se při překročení celkového přidaného objemu 50 μ l PDDA systém charakterizoval až po přírůstku každých 10 μ l PDDA. Každý odebraný vzorek pro metodu DLS byl po změření do systému vždy vracen, zatímco pro UV/VIS spektroskopii byl odebraný vzorek desetkrát zředěn a vracen nebyl. Cílem experimentu bylo dosáhnout bodu kritické koagulační koncentrace (CCC) a zjistit jeho hodnotu. Jeho překročení bylo indikováno vytvořením tmavých, okem pozorovatelných částic v roztoku a signalizovalo ukončení měření.

6 Výsledky a diskuse

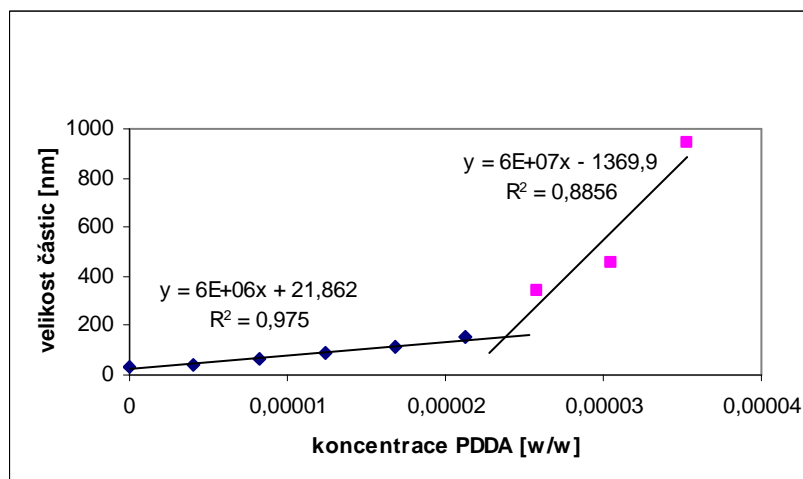
6.1. Agregáčn stabilita nemodifikovaného koloidu

Nemodifikovan (základní) maltosov koloid byl destabilizovan postupnými přidavky 0,02% (w/w) PDDA. Cel průběh této destabilizační studie bylo nutné zautomatizovat, kvuli závislosti růstu velikosti nanočástic nejen na přidavcch PDDA, ale i na časových intervalech měření jednotlivých vzorků. Př všech měřeních bylo nutné dodržovat stejn postupy a časov prodlevy př odběru vzorků. S každm jednotlivm přidavkem PDDA do systému velikost nanočástic střibra rostla, což je patrn z měření DLS. (Tabulka 1) Zbarven koloidní disperze se v průběhu koagulace mnilo z pvodn žlutohnd, přes červenohnd, tmav fialovou až nakonec zůstala téměř čir disperze s velkými tmavými částicemi, pozorovatelnými pouhým okem.

Tabulka 1: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nemodifikovaných nanočástic střibra v průběhu agregáční studie prováděné postupnými přidavky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

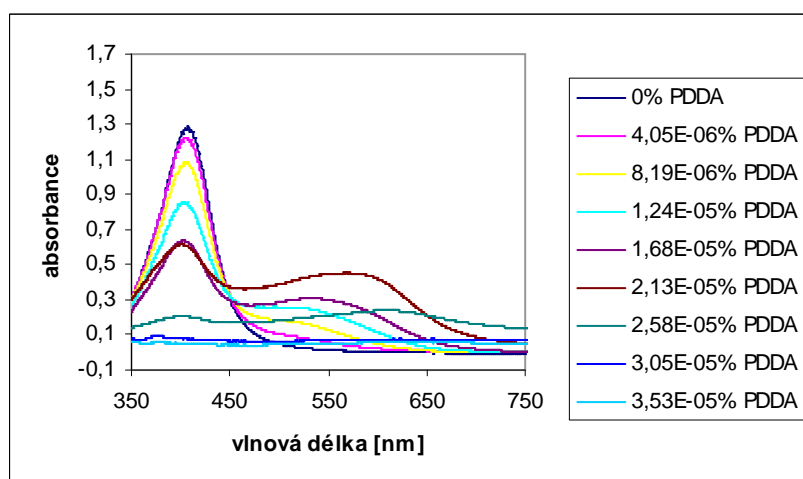
Nemodifikovan systém		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	29,2	0,099
0,005	43,6	0,219
0,010	63,7	0,231
0,015	87,6	0,210
0,020	110,0	0,196
0,025	152,9	0,224
0,030	341,6	0,208
0,035	451,4	0,323
0,040	946,5	0,438

Ze závislosti namřen velikosti na koncentraci PDDA v systému byla vypočítána hodnota kritick koagulační koncentrace, a to jakožto průsečík směrnic přímek, které vznikly proloženm bod pomal a rychl koagulace. (Graf 1) Stejnm způsobem byly hodnoty CCC zjiřovny i u všech modifikovaných disperzí střibrnch nanočástic, kter jsou uveden v následujících kapitolách.



Graf 1: Graf závislosti velikosti nemodifikovaných nanočástic stříbra na systémové koncentraci přídavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímek proložených body grafu udává hodnotu CCC.

Data z měření DLS byla potvrzena i pořízenými UV-VIS absorpčními spektry (Graf 2), kdy byl po každém přídavku PDDA patrný pokles charakteristického absorpčního maxima nanočástic v oblasti okolo 400nm a již po přídavku 10 μ l PDDA došlo k vytvoření a růstu sekundárního maxima v oblasti okolo 500nm, což odpovídá existenci prvních agregátů nanočástic stříbra. S rostoucím přídavkem PDDA do systému primární maximum prudce klesá, zatímco u rostoucího sekundárního maxima dochází k postupnému posunu k vyšším vlnovým délkám až okolo 600nm. U nejvyšších přídavků PDDA, když je systém úplně destabilizován, nastává vyrovnání celé křivky absorpčního spektra a nevykazuje žádná viditelná absorpční maxima.



Graf 2: Studium agregační stability nemodifikovaných nanočástic vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

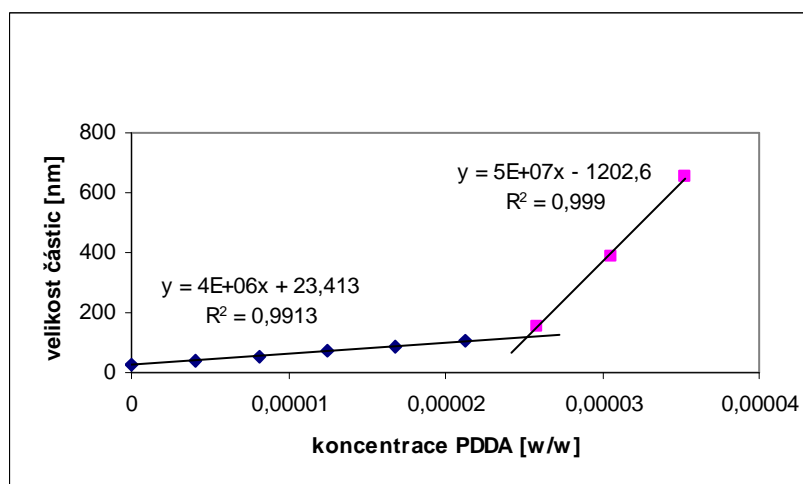
6.2. Agregáčn stabilita koloidu modifikovaného pri syntéze

Stejnm způsobem jako nemodifikovan system byly studovány i disperze nanostic strbra modifikovan vybranm polymerem – arabskou gumou. Samotn modifikátor byl v této časti prace pridvan do reakčního systemu v prubhu vlastní syntézy nanostic a to v bodě před reduk diamminstrbrnho komplexu. Vsledn systemov koncentrace AG v připravených disperzích nanostic strbra byly $5 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w). Cely proces testování agregan stability byl sledován s cílem zjistn hodnoty kritick koagulační koncentrace (CCC) pro kady jednotliv system. Jelikož modifikace nanostic probíhala v prubhu jejich syntézy, bylo možné očekávat změny agregan stability nanostic, ale i prpadn vliv na vlastní redukční proces.

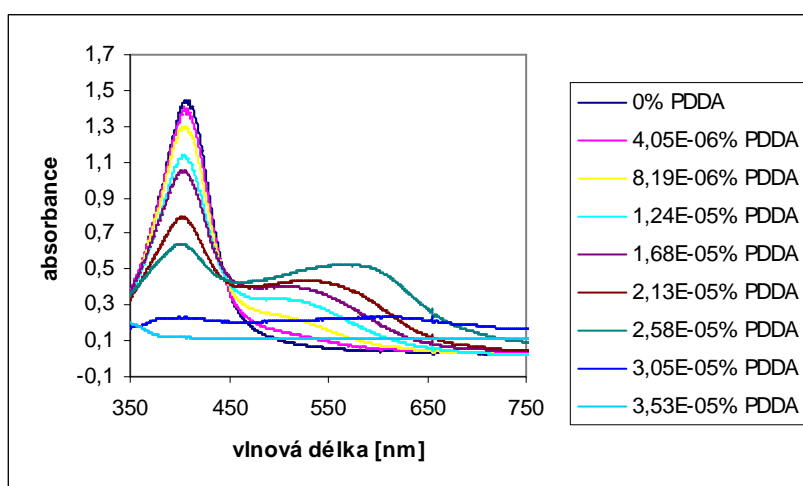
Pri destabilizačním procesu u disperzí nanostic s nejnižšími koncentracemi modifikátoru $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) a $5 \cdot 10^{-6}\%$ (w/w) AG docházelo s kadm pridavkem PDDA k vyraznmu nrstu velikosti astic. (Tabulka 2,3) Destabilizace těchto systemu probíhala obdobn rychle jako u systemu nemodifikovaného, což dokldj data z DLS mrenn i vypotnan hodnoty CCC uveden v zveru kapitoly. Zanedbateln vliv AG na stabilitu nanostic strbra o těchto nejnižších koncentracích dokazují i porzen UV-VIS spektra, kde se podobn jako u nemodifikovaného systemu opět s prvními pridavky PDDA vytvrj a postupn roste sekundární maximum v oblasti okolo 500nm signalizující vznik koagulatu, priem primrn absorpční maximum nanostic strbra naopak vyrazn klesá. (Graf 4,6)

Tabulka 2: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanostic strbra modifikovaných pri syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) AG v prubhu agregan studie prováděné postupnými pridavky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $5 \cdot 10^{-7}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	26,5	0,074
0,005	36,8	0,194
0,010	52,5	0,220
0,015	71,6	0,210
0,020	83,7	0,209
0,025	107,2	0,188
0,030	154,3	0,205
0,035	386,1	0,251
0,040	651,9	0,342



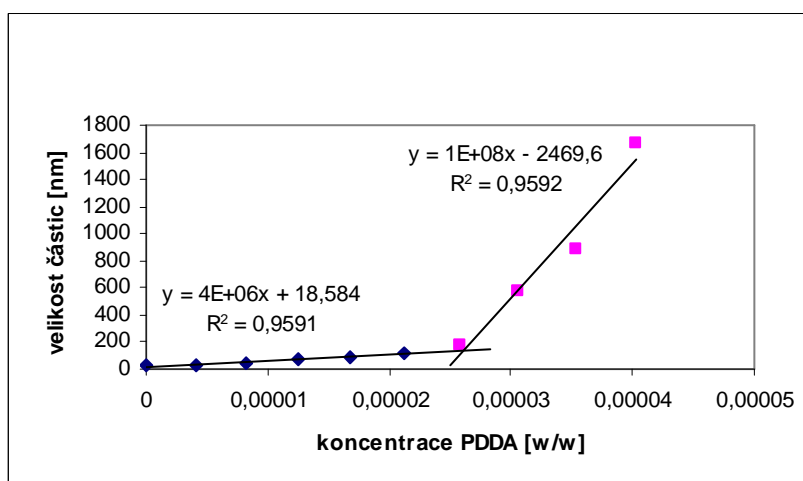
Graf 3: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímek proložených body grafu udává hodnotu CCC.



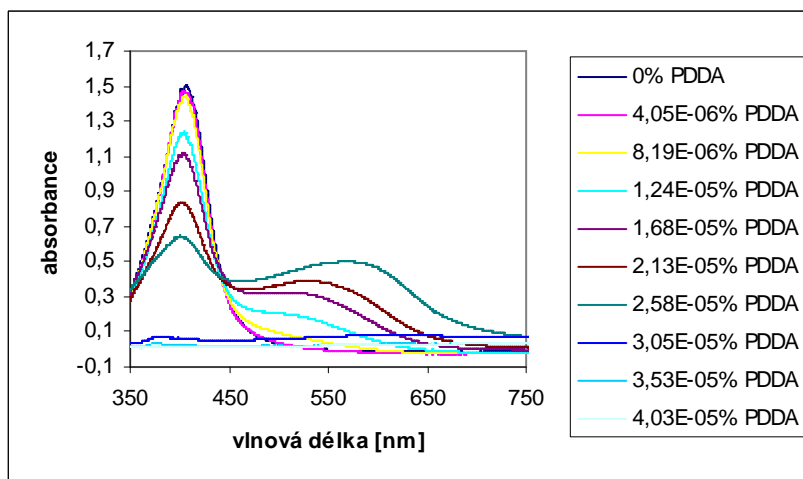
Graf 4: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

Tabulka 3: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-6}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přídávky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $5 \cdot 10^{-6}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	29,2	0,050
0,005	32,2	0,108
0,010	45,6	0,225
0,015	71,4	0,227
0,020	93,6	0,207
0,025	119,6	0,215
0,030	173,7	0,248
0,035	573,2	0,329
0,040	882,6	0,427
0,045	1670,6	0,386



Graf 5: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-6}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídávku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímek proložených body grafu udává hodnotu CCC.

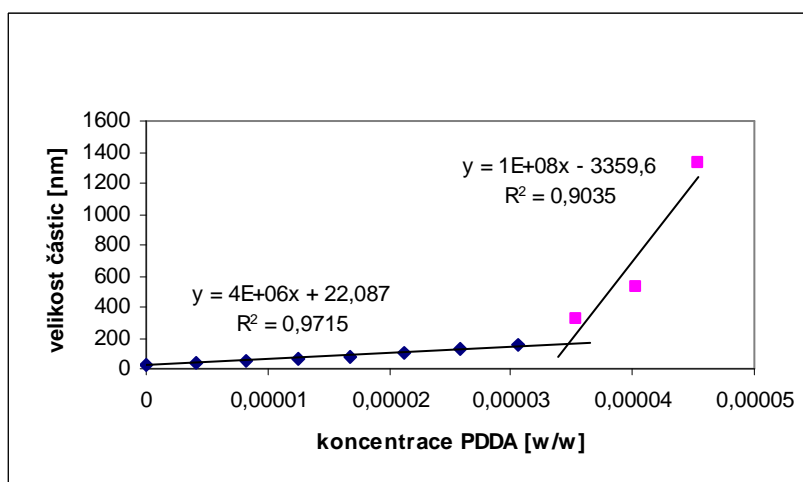


Graf 6: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-6}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

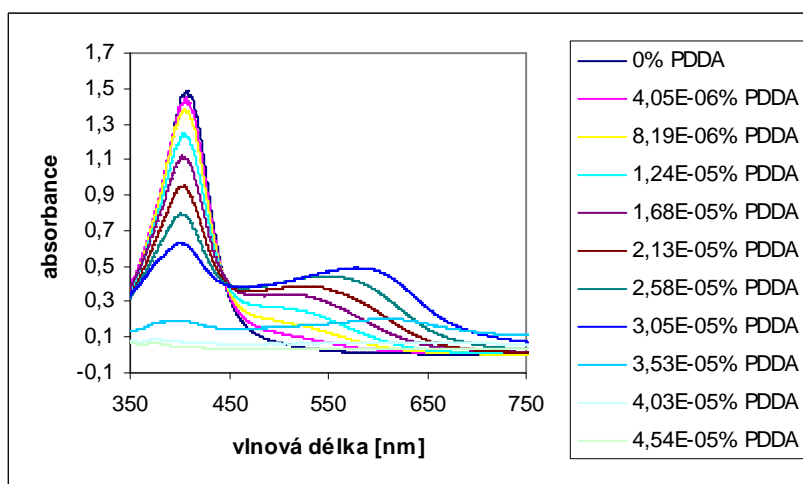
V průběhu destabilizace systému modifikovaného $1 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG docházelo k nárůstu velikosti částic v závislosti na přídatku PDDA oproti dvěma předchozím systémům již pomaleji a zvýšila se i celková spotřeba PDDA. (Tabulka 4) Obdobné charakteristiky vyplývají i z dat UV-VIS, kde se v závislosti na přídatku PDDA zpomalil pokles typického absorpčního maxima nanočástic stříbra v oblasti okolo 410nm a následně i růst maxima sekundárního, který dokládá přítomnost koagulátů, byl mírnější. (Graf 8)

Tabulka 4: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přídatky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $1 \cdot 10^{-5}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	28,8	0,049
0,005	40,7	0,207
0,010	55,5	0,241
0,015	69,7	0,235
0,020	82,9	0,223
0,025	101,7	0,206
0,030	123,7	0,196
0,035	161,1	0,220
0,040	321,4	0,167
0,045	533,8	0,281
0,050	1334,7	0,395



Graf 7: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímk proložených body grafu udává hodnotu CCC.



Graf 8: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

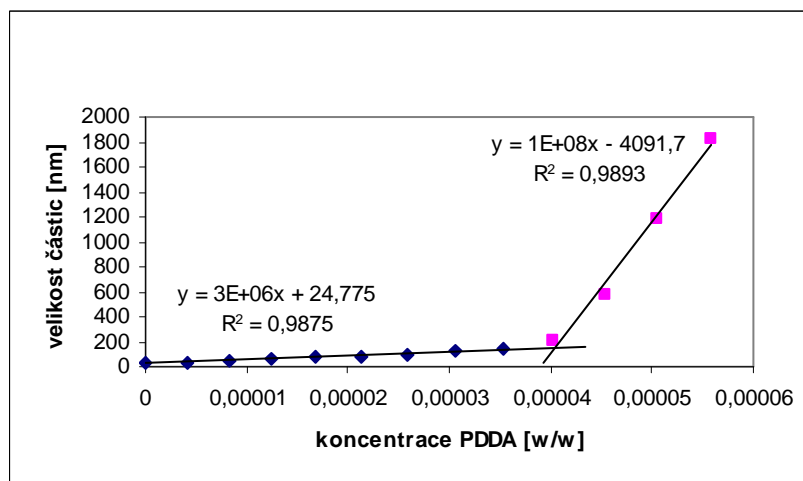
Koloidní disperze nanočástic stříbra modifikované vyššími koncentracemi AG již vykazovat postupný nárůst agregační stability. V soustavách o systémových koncentracích $5 \cdot 10^{-5}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$ a $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG lze vysledovat trend, kdy spolu se zvyšující se systémovou koncentrací modifikátoru v soustavě jsou pozvolna potlačovány její agregační tendence. Pozitivní vliv zvyšující se systémové koncentrace modifikátoru na stabilitu stříbrných nanočástic potvrzují velikostní charakteristiky

částic získané metodou DLS (Tabulka 5,6,7) i pořízená UV-VIS absorpční spektra. (Graf 10,12,14)

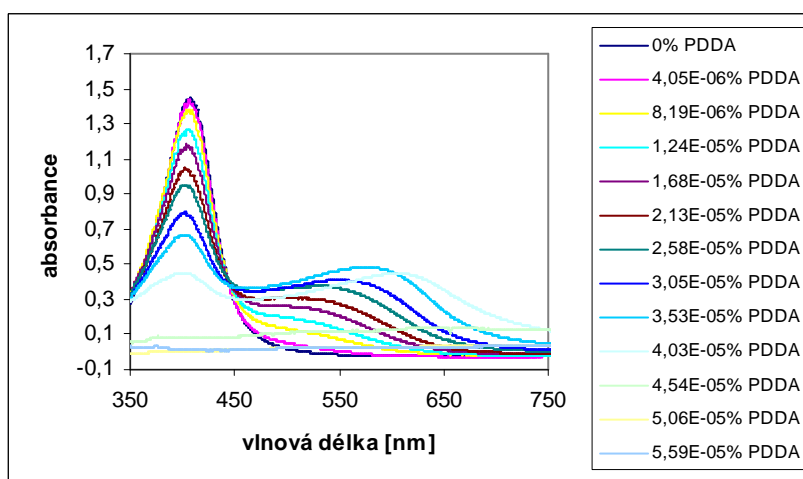
Tento vliv vyšších koncentrací arabské gumy spojený se zvyšující se stabilitou nanočástic stříbra při jejich přípravě lze patrně interpretovat tak, že spolu se zvyšujícím se množstvím modifikátoru v systému dochází u syntetizovaných nanočástic k větší adsorpci molekul AG a tím vzniká i silnější a zároveň kompaktnější ochranná vrstva na jejich povrchu. Nanočástice se silnější a kompaktnější povrchovou vrstvou AG se pak účinněji brání vůči agregaci při destabilizační studii. Jelikož v průběhu všech destabilizačních studií při syntéze nanočástic bylo pozměňováno pouze množství přidaného modifikátoru a syntetizované nanočástice nevykazovali nijak rozdílné počáteční hodnoty velikosti nebo polydisperzity, můžou být stabilizační vlivy arabské gumy vysvětlovány právě tímto jevem.

Tabulka 5: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přídávky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	30	0,065
0,005	37,4	0,182
0,010	50,5	0,232
0,015	62,0	0,238
0,020	75,1	0,234
0,025	86,4	0,222
0,030	99,9	0,225
0,035	120,9	0,212
0,040	142,6	0,224
0,045	200,6	0,129
0,050	571,7	0,307
0,055	1179,6	0,400
0,060	1817,3	0,443



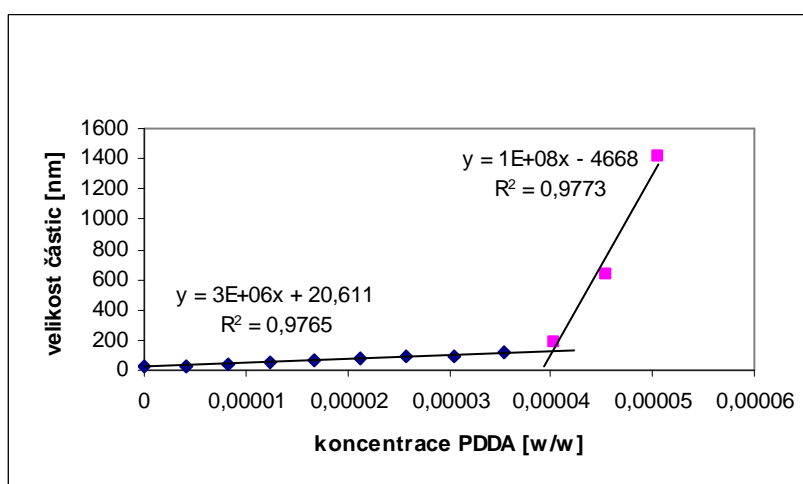
Graf 9: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průběh přímek proložených body grafu udává hodnotu CCC.



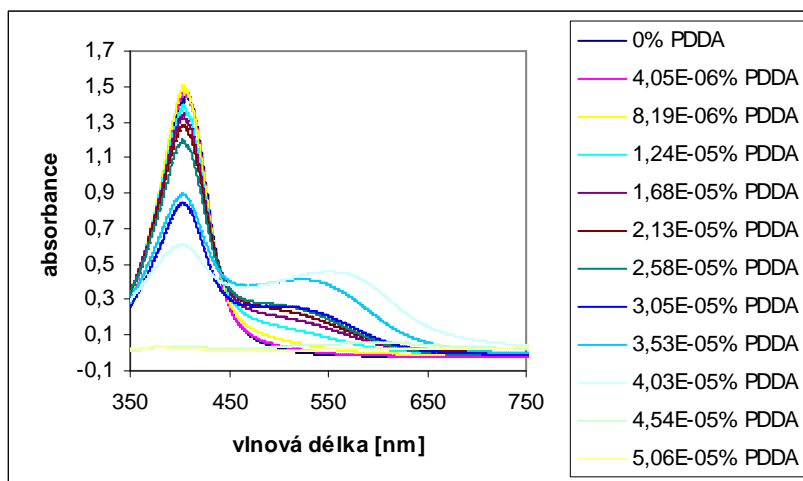
Graf 10: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

Tabulka 6: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přidávkami 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	28,6	0,051
0,005	30,5	0,123
0,010	35,0	0,180
0,015	52,7	0,226
0,020	67,1	0,232
0,025	74,5	0,238
0,030	86,6	0,254
0,035	98,3	0,218
0,040	121,5	0,198
0,045	187,3	0,228
0,050	629,7	0,324
0,055	1411,8	0,386



Graf 11: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přidavky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímek proložených body grafu udává hodnotu CCC.

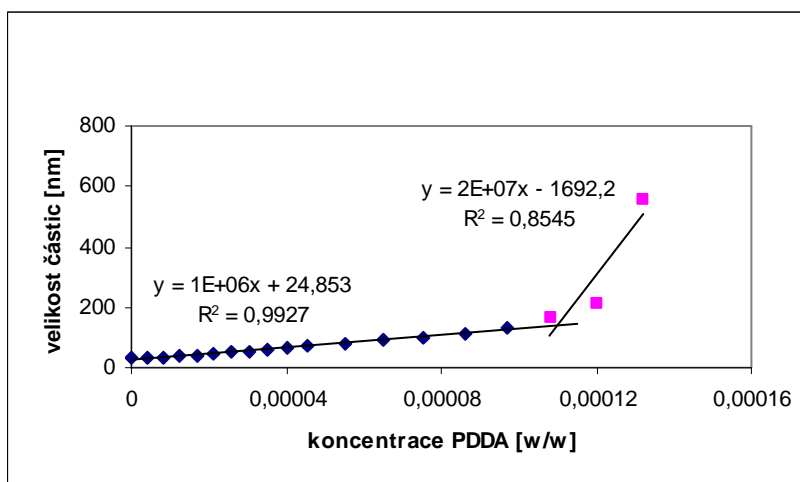


Graf 12: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

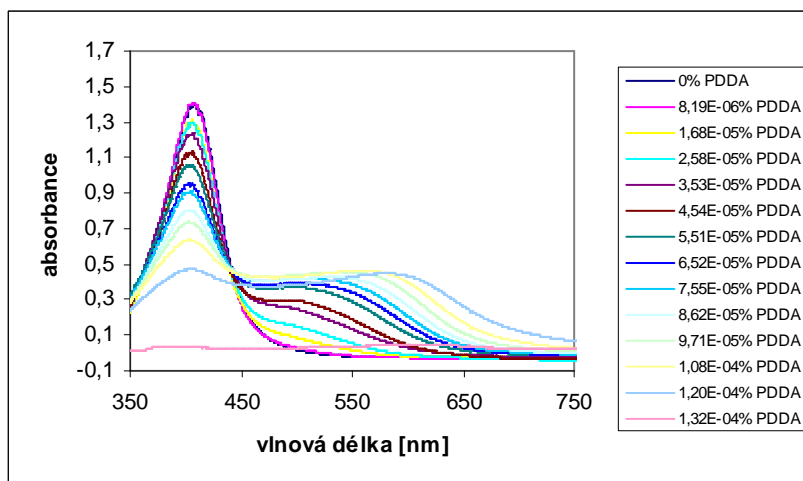
Nejvyšší odolnost z testovaných disperzí vůči destabilizaci prokázal systém modifikovaný $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG. Oproti předešlým studovaným soustavám byla k jeho úplné destabilizaci nutná více než dvojnásobná spotřeba PDDA a ani v jejím závěru ani nebylo dosaženo rozměrů částic jako u systémů předchozích. (Tabulka 7) UV-VIS spektra rovněž svědčí o daleko pozvolnějším zániku nanočástic a tvorbě koagulátů, což poukazuje na efektivnější pokrytí povrchu ochrannou vrstvou AG při nejvyšší použité koncentraci modifikátoru. (Graf 14)

Tabulka 7: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přidávkami 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $5 \cdot 10^{-4}\%$					
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p	0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	30,7	0,055	0,050	70,0	0,239
0,005	32,3	0,066	0,060	81,1	0,238
0,010	33,6	0,135	0,070	92,2	0,220
0,015	36,4	0,168	0,080	101,3	0,220
0,020	41,4	0,207	0,090	115,2	0,233
0,025	45,9	0,213	0,100	132,2	0,208
0,030	50,3	0,225	0,110	162,0	0,221
0,035	55,7	0,234	0,120	214,4	0,207
0,040	60,3	0,240	0,130	553,1	0,275
0,045	64,6	0,235			



Graf 13: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přidavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímk proložených body grafu udává hodnotu CCC.



Graf 14: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

U všech výše zmíněných disperzí nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze bylo možné na základě dat z DLS měření stanovit klíčové hodnoty CCC. (Tabulka 8) Jednotlivé hodnoty CCC byly pro každý systém podrobený destabilizačnímu testování vypočítány metodou průniku směrnic přímek proložených body pomalé a rychlé koagulace. (Graf 3,5,7,9,11,13)

Z těchto experimentálně získaných hodnot CCC vyplývá, že při modifikaci nanočástic nízkými koncentracemi $5 \cdot 10^{-7}\%$, $5 \cdot 10^{-6}\%$ (w/w) AG je její stabilizační vliv oproti systému nemodifikovanému velmi slabý až zanedbatelný a jejich hodnoty CCC jsou téměř totožné. U nanočástic připravených v prostředí s koncentracemi $1 \cdot 10^{-5}\%$, $5 \cdot 10^{-5}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$, $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG je z rostoucích hodnot CCC, které jsou v souladu s rostoucími koncentracemi modifikátoru, určitý pozitivní stabilizační vliv AG zřejmý.

Tabulka 8: Hodnoty kritické koagulační koncentrace (CCC) získané agregační studií pro systém nanočástic stříbra nemodifikovaný a pro systémy modifikované pomocí AG při syntéze.

Koncentrace AG	CCC
bez AG	$2,577 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-7}\%$	$2,665 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-6}\%$	$2,592 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}\%$	$3,523 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}\%$	$4,244 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}\%$	$4,834 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}\%$	$9,037 \cdot 10^{-5}$

Obdobnému testování agregační stability u koloidních disperzí nanočástic stříbra modifikovaných při syntéze byly podrobeny i systémy modifikované pomocí biokompatibilní xanthanové gumy (XG). [35] Právě stabilizační vlastnosti polymeru XG byly vybrány k porovnání se stabilizačními vlastnostmi výše testovaného polymeru AG.

V případě přítomnosti modifikátoru XG při samotném syntetickém procesu se projevila jeho přítomnost již na vlastních částicových charakteristikách, kdy u syntetizovaných nanočástic došlo k nárůstu velikosti oproti částicím nemodifikovaným, ovšem bez prokazatelného trendu v souvislosti s použitou koncentrací XG. [35] Z naměřených dat nanočástic stříbra syntetizovaných v přítomnosti modifikátoru AG rovněž došlo k nepatrnému nárůstu, ovšem v porovnání jejich nárůstu při použití XG je vliv AG zanedbatelný.

Z pohledu testování stability ukázal modifikátor XG silné stabilizační tendence, které rostly spolu s koncentrací použitého modifikátoru. V rámci stanoveného intervalu se ani nepodařilo díky vysoké stabilitě nanočástic dosáhnout úplné destabilizace u žádného ze systémů, a tak nemohly být určeny hodnoty CCC. [35] U modifikátoru AG byl také prokázán pozitivní stabilizační vliv. Všechny prováděné destabilizační studie došly až k úplné agregaci systémů a tudíž bylo možné hodnoty CCC získat. S ohledem na stanovený interval testování XG lze u AG z naměřených dat pozorovat rychlejší tvorbu agregátů a tudíž i nižší stabilizační potenciál oproti XG.

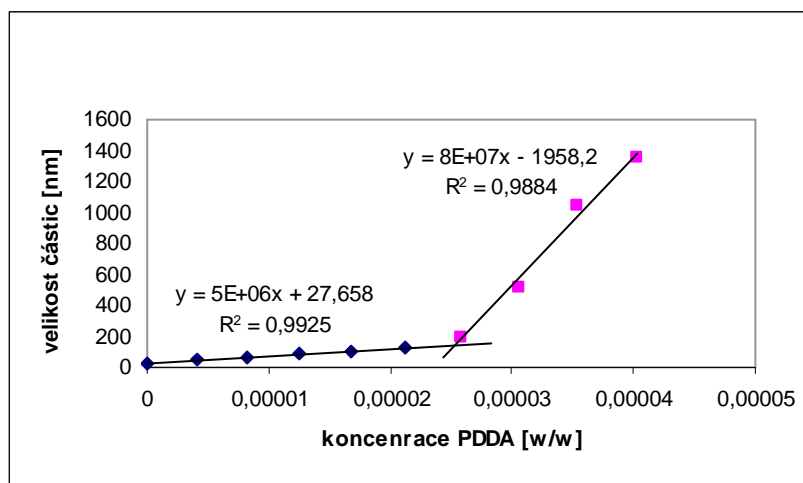
6.3. Agregační stabilita koloidu modifikovaného po syntéze

V následující části studie byl přídavek modifikátoru AG prováděn do reakčního systému vždy až po vlastní syntéze nanočástic stříbra. Přídavky modifikátoru do studovaných disperzí nanočástic stříbra byly opět takové, aby výsledné systémové koncentrace odpovídaly $5 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ % (w/w) AG. Klíčovým bodem destabilizačních studií bylo i zde získání hodnoty kritické koagulační koncentrace (CCC) pro každý jednotlivý systém a je diskutováno v závěru kapitoly. Protože modifikace probíhala až po procesu syntézy stříbrných nanočástic, bylo možné předpokládat vliv AG pouze na změnu jejich agregační stability.

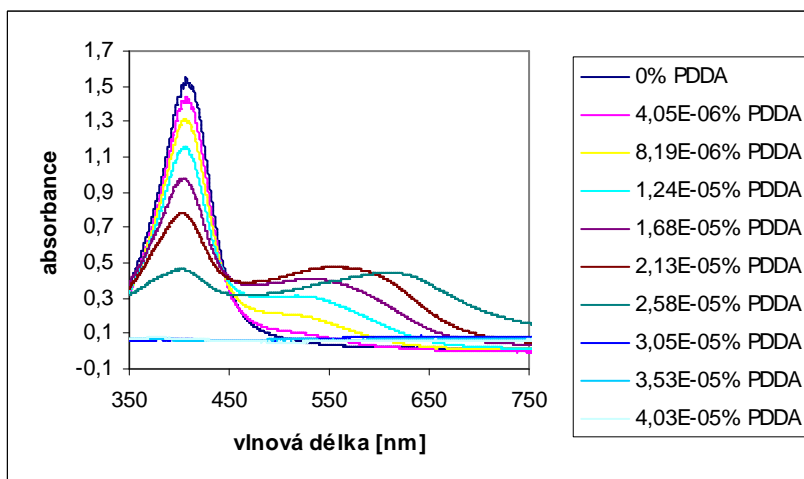
S ohledem na systém nemodifikovaný byl průběh destabilizace disperze nanočástic modifikovaných koncentrací $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) AG velmi podobný. Z DLS měření vyplývá, že na každý přírůstek 5 μ l PDDA reagovala soustava výrazným nárůstem velikosti částic a i spotřeba PDDA nutná k její úplné destabilizaci byla obdobná. (Tabulka 9) Pořízená UV-VIS spektra tento zanedbatelný stabilizační vliv nejnižší použité koncentrace AG oproti nemodifikovanému systému jen potvrzují. (Graf 16)

Tabulka 9: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přídávky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $5 \cdot 10^{-7}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	31,1	0,026
0,005	45,7	0,211
0,010	64,1	0,235
0,015	84,2	0,218
0,020	103,1	0,206
0,025	132,0	0,233
0,030	192,3	0,154
0,035	521,6	0,180
0,040	1046,9	0,402
0,045	1348,8	0,312



Graf 15: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídávky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímek proložených body grafu udává hodnotu CCC.

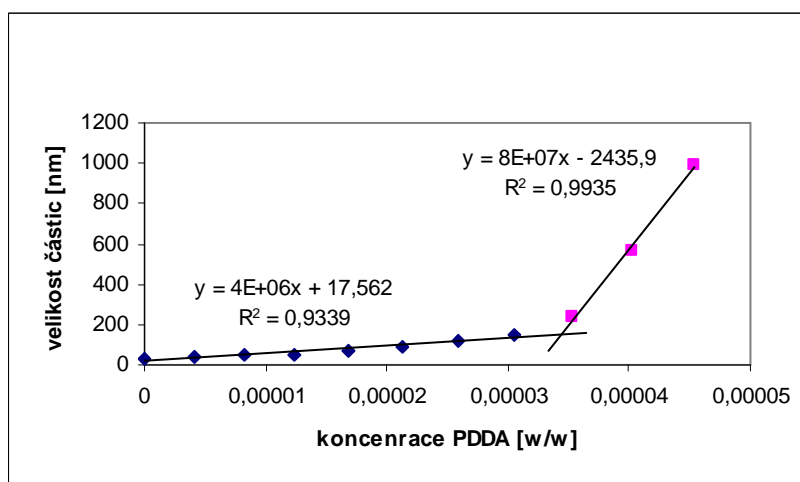


Graf 16: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

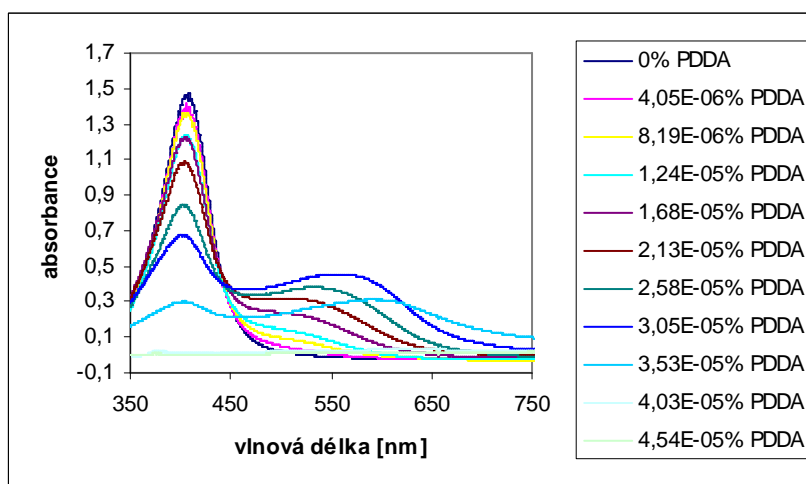
U následujícího sledovaného systému je však s rostoucí koncentrací modifikátoru AG možné sledovat i zesilující stabilizační tendence. Z DLS měření u systému modifikovaného $1 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG vyplývá, že se růst velikostí částic v závislosti na přídatku PDDA oproti nemodifikovanému systému mírně zmírnil (Tabulka 4) a rovněž pořizená UV-VIS spektra vykazují pomalejší pokles absorpčního maxima v oblasti okolo 410nm, které koresponduje s absorpční oblastí stříbrných nanočástic původních rozměrů. (Graf 8)

Tabulka 10: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-6}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přídatky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $5 \cdot 10^{-6}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	30,2	0,050
0,005	36,2	0,158
0,010	46,0	0,228
0,015	54,3	0,232
0,020	70,0	0,235
0,025	86,4	0,223
0,030	115,7	0,207
0,035	149,1	0,2143
0,040	241,5	0,107
0,045	560,6	0,299
0,050	994,9	0,425



Graf 17: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-6}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímkou proložených body grafu udává hodnotu CCC.



Graf 18: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-6}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

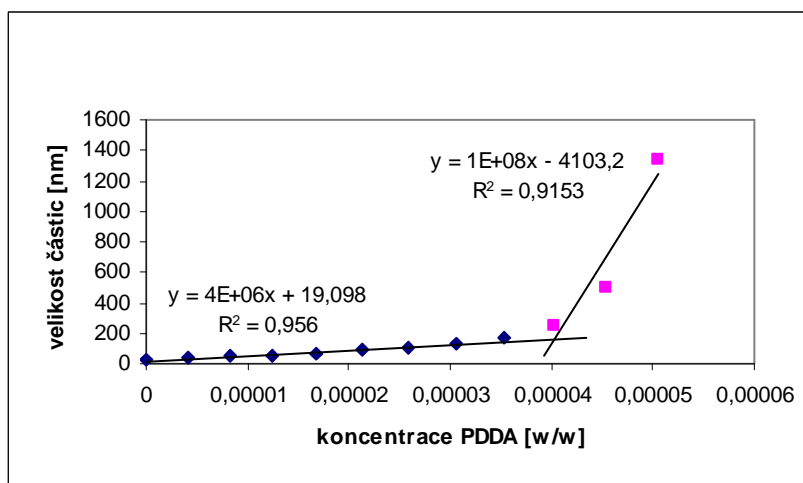
Všechny další studované disperzní systémy potvrzují sílící stabilizační účinky AG s rostoucí koncentrací modifikátoru v řadě $1 \cdot 10^{-5}\%$, $5 \cdot 10^{-5}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$ a $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w). Pozitivní vliv rostoucí systémové koncentrace modifikátoru na stabilitu stříbrných nanočástic odhalují velikostní charakteristiky částic pořízené v průběhu destabilizace metodou DLS. (Tabulka 11,12,13,14) Ve shodě s velikostními měřeními jednotlivých

modifikovaných systémů se jeví i paralelně pořízená UV-VIS absorpční spektra, ze kterých jsou rostoucí stabilizační tendence AG také patrné. (Graf 20,22,24,26)

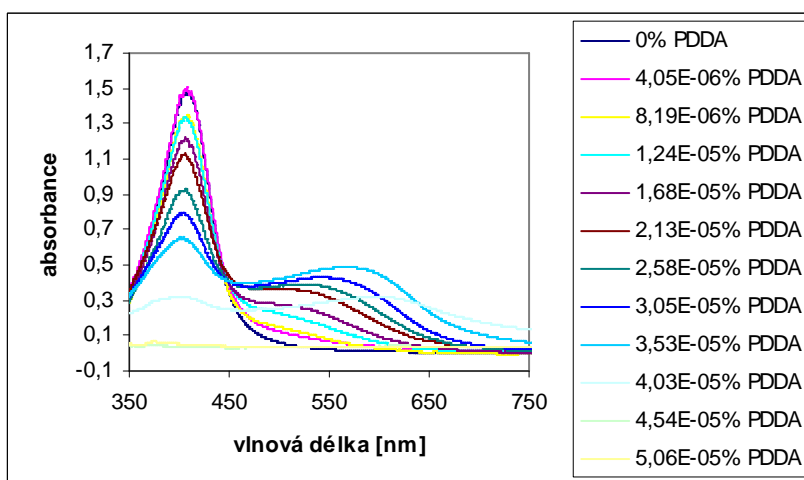
Podobně jako u nanočástic modifikovaných při syntéze se lze domnívat i u částic modifikovaných po syntéze, že pozitivní stabilizační vliv AG je spojený se vznikem ochranné adsorpční vrstvy na jejich povrchu. Efektivnost pokrytí nanočástic je poté závislá na koncentraci AG při modifikaci a určuje odolnost systému vůči destabilizaci.

Tabulka 11: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přídávky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $1 \cdot 10^{-5}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	29,7	0,077
0,005	37,9	0,185
0,010	48,3	0,224
0,015	58,3	0,231
0,020	70,8	0,218
0,025	87,4	0,218
0,030	104,4	0,231
0,035	127,7	0,208
0,040	164,6	0,220
0,045	255,6	0,099
0,050	504,5	0,299
0,055	1341,4	0,396



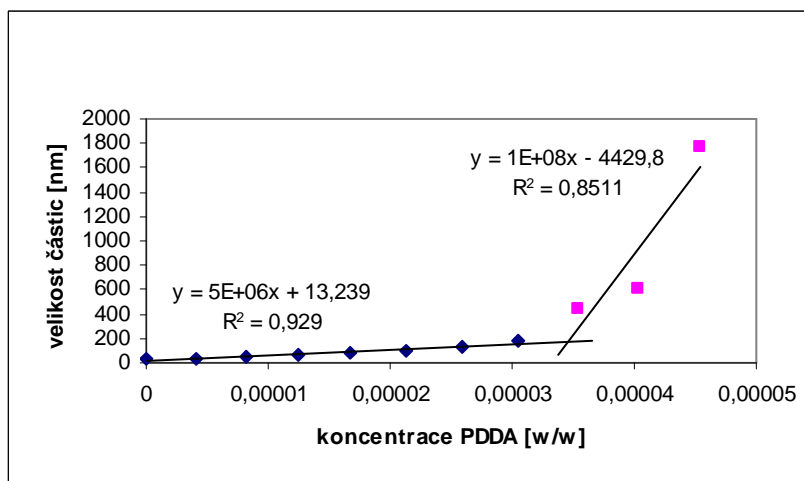
Graf 19: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídávky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímkou proložených body grafu udává hodnotu CCC.



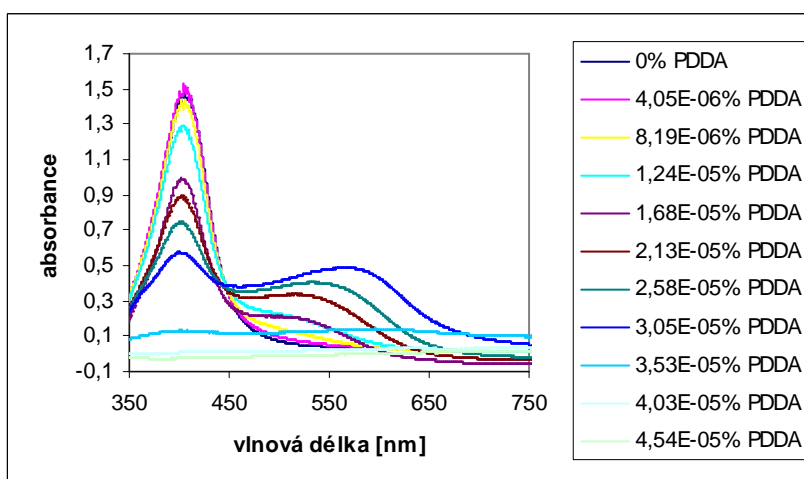
Graf 20: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

Tabulka 12: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přídávky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	28,7	0,065
0,005	33,5	0,173
0,010	47,2	0,240
0,015	64,6	0,225
0,020	80,2	0,217
0,025	99,8	0,207
0,030	123,8	0,190
0,035	180,6	0,198
0,040	435,9	0,252
0,045	608,6	0,366
0,050	1764,6	0,365



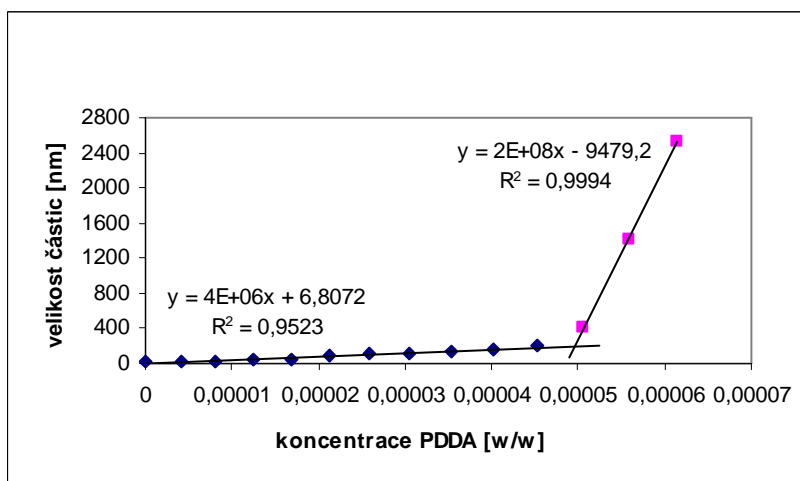
Graf 21: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímek proložených body grafu udává hodnotu CCC.



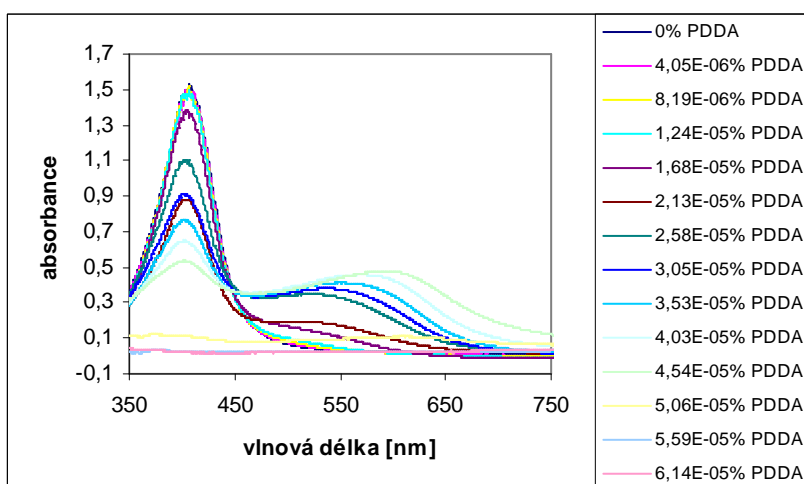
Graf 22: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

Tabulka 13: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přidávkami 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}\%$		
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	30,5	0,054
0,005	32,0	0,106
0,010	33,5	0,131
0,015	38,4	0,175
0,020	51,8	0,231
0,025	87,4	0,238
0,030	106,1	0,239
0,035	124,8	0,218
0,040	143,9	0,222
0,045	161,4	0,223
0,050	201,7	0,198
0,055	412,2	0,273
0,060	1412,6	0,394
0,065	2532,8	0,354



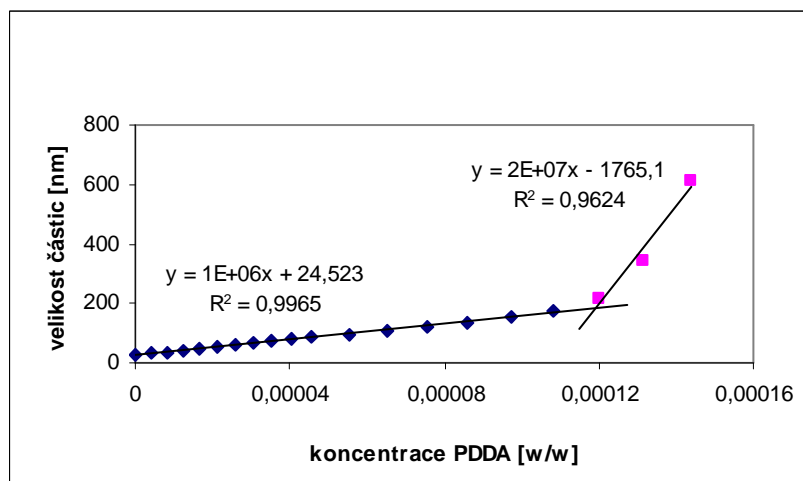
Graf 23: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přidavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímek proložených body grafu udává hodnotu CCC.



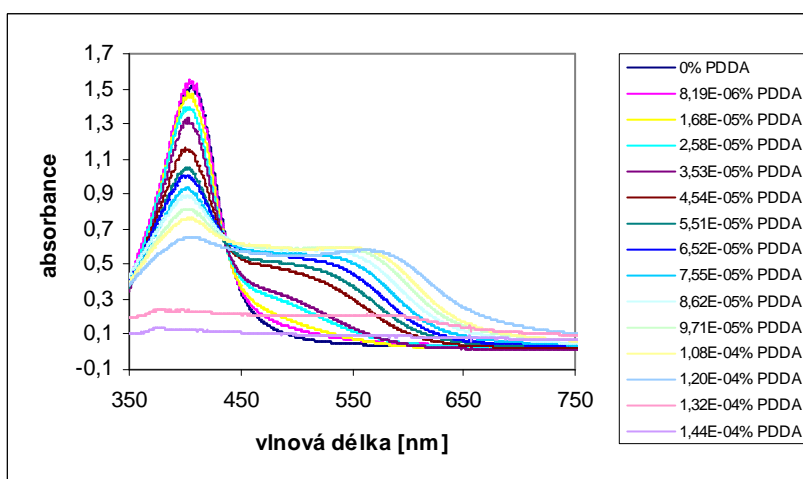
Graf 24: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $1 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

Tabulka 14: Změny velikosti (d) a polydisperzity (p) nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG v průběhu agregační studie prováděné postupnými přírůvky 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS.

AG o koncentraci $5 \cdot 10^{-4}\%$					
0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p	0,02% PDDA [ml]	d [nm]	p
0	27,6	0,034	0,050	86,5	0,228
0,005	30,4	0,089	0,060	97,4	0,229
0,010	33,7	0,155	0,070	108,0	0,235
0,015	38,2	0,188	0,080	119,9	0,203
0,020	46,1	0,239	0,090	134,3	0,213
0,025	53,2	0,257	0,100	152,5	0,191
0,030	58,9	0,259	0,110	173,9	0,196
0,035	65,9	0,248	0,120	216,6	0,206
0,040	72,2	0,257	0,130	343,1	0,249
0,045	78,7	0,228	0,140	610,6	0,282



Graf 25: Graf závislosti velikosti nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG na systémové koncentraci přídavku 0,02% (w/w) PDDA. Monitorováno metodou DLS, průsečík přímk proložených body grafu udává hodnotu CCC.



Graf 26: Studium agregační stability nanočástic stříbra modifikovaných po syntéze koncentrací $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG vyjádřené závislostí absorbance koloidu na systémové koncentraci (w/w) přidávané PDDA. Monitorováno pomocí UV/VIS spektroskopie.

U všech disperzí nanočástic stříbra modifikovaných postsynteticky bylo možné na základě dat z DLS měření stanovit klíčové hodnoty CCC. (Tabulka 8) Hodnoty CCC byly pro každý systém podrobený destabilizačnímu testování vypočítány metodou průniku směrnic přímk proložených body pomalé a rychlé koagulace. (Graf 15,17,19,21,23,25)

Přehled hodnot CCC u jednotlivých modifikovaných disperzí jen potvrzuje pozitivní stabilizační vliv AG oproti systému nemodifikovanému. U nanočástic postsynteticky

modifikovaných $5 \cdot 10^{-6}\%$, $1 \cdot 10^{-5}\%$, $5 \cdot 10^{-5}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$, $5 \cdot 10^{-4}\%$ (w/w) AG jsou na základě rostoucích hodnot CCC tyto stabilizační vlivy AG patrné. Výjimku tvořila pouze soustava s modifikovaná $5 \cdot 10^{-7}\%$ (w/w) AG, jejíž hodnota CCC byla téměř shodná s CCC systému nemodifikovaného, což může být vysvětleno již příliš nízkou koncentrací použitého modifikátoru.

Tabulka 15: Hodnoty kritické koagulační koncentrace (CCC) získané agregační studií pro systém nanočástic stříbra nemodifikovaný a pro systémy modifikované pomocí AG po syntéze.

Koncentrace AG	CCC
bez AG	$2,577 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-7}\%$	$2,648 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-6}\%$	$3,228 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}\%$	$4,294 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}\%$	$4,677 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}\%$	$4,840 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}\%$	$9,419 \cdot 10^{-5}$

I obdobně testované koloidní disperze nanočástic stříbra modifikované po syntéze pomocí biokompatibilní xanthanové gumy (XG) a její stabilizační vlastnosti byly porovnávány se zkoumanými stabilizačními vlastnostmi testovaného polymeru AG. [35]

V případě studie nanočástic stříbra modifikovaných až po syntéze vykazovaly všechny testované koncentrace XG dobrý stabilizační efekt. Pro modifikátor byl patrný trend, že čím vyšší byla koncentrace XG v systému, tím lepší stabilizační efekt vůči agregaci částic v systému byl pozorován. Destabilizační studie dovolily stanovit hodnoty CCC pouze pro systémy s obsahem XG v koncentracích $5 \cdot 10^{-6}\%$, $1 \cdot 10^{-5}\%$, $5 \cdot 10^{-5}\%$ (w/w) XG. U vyšších koncentrací nebylo již možné z důvodu vysoké stability tyto hodnoty určit. [35]

Tabulka 16: Hodnoty kritické koagulační koncentrace (CCC) získané agregační studií pro systém nanočástic stříbra nemodifikovaný a pro systémy modifikované pomocí XG po syntéze. [35]

Koncentrace AG	CCC
bez AG	$3,595 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-6}\%$	$2,013 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-5}\%$	$2,101 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-5}\%$	$8,446 \cdot 10^{-4}$

Z provedených měření lze také u modifikátoru AG rovněž prokázat pozitivní stabilizační vliv. Ze všech testovaných systémů byly určeny hodnoty CCC. V porovnání se systémy modifikovanými XG lze označit stabilizační tendence AG znovu slabšími, což vyplývá zejména porovnáním stanovených hodnot CCC u obou těchto modifikátorů, kdy byly tyto hodnoty CCC pro systémy modifikované řádově vyšší. (Tabulka 15,16)

7 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala studiem vodných disperzí nanočástic stříbra, které byly dále modifikovány, s cílem testování jejich agregační stability. Nanočástice stříbra byly produkovány modifikovanou Tollensovou metodou, která spočívala v redukci amoniakálního komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí D-maltosy v alkalickém prostředí. Jako modifikační látka byla pro tuto studii vybrána arabská guma. Zjištěné stabilizační tendence tohoto polymeru byly následně porovnávány s účinky polymeru podobného typu a to biokompatibilní xanthanové gummy. Z experimentálně získaných charakteristik modifikovaných nanočástic byl, s ohledem na systém nemodifikovaný, vyhodnocován stabilizační vliv polymeru. Testování agregační stability probíhalo dvěma základními způsoby.

V prvním případě byly testovány nanočástice stříbra, které byly modifikované arabskou gumou v průběhu samotného procesu syntézy. V případě nízkých koncentrací modifikátoru byla stabilizace nanočástic zanedbatelná ovšem při stoupajících koncentracích modifikátoru se stabilizační vliv arabské gummy podařilo spolehlivě prokázat z hodnot kritické koagulační koncentrace. Zároveň nelze potvrdit zásadní vliv modifikátoru na samotnou probíhající syntézu nanočástic stříbra. V porovnávání se systémy modifikovanými při syntéze xanthanovou gumou nebyl patrný u arabské gummy žádný významný vliv na velikost syntetizovaných nanočástic.

Ve druhém případě byly podrobeny testování nanočástice stříbra, které byly modifikovány arabskou gumou až po syntéze. I při tomto způsobu modifikace, spolu se stoupající koncentrací modifikátoru byl prokázán jeho pozitivní vliv na agregační stabilitu připravovaných disperzí nanočástic stříbra. Tento vliv byl také doložen vypočtenými hodnotami kritické koagulační koncentrace.

Přírodní modifikátor arabskou gumu lze tedy jako stabilizátor úspěšně použít ve vyšších koncentracích. V nízkých koncentracích však neposkytuje požadované stabilizační vlastnosti. Daleko lepším využitelnějším stabilizátorem se proto jeví xanthanová guma. V porovnávání se systémy modifikovanými při syntéze xanthanovou gumou nebyl patrný u arabské gummy žádný významný vliv na velikost syntetizovaných nanočástic.

8 Summary

This bachelor thesis studied water dispersions of silver nanoparticles, which were modified, with the aim to their aggregation stability testing. Silver nanoparticles were produced by modified Tollens process which consisted in the reduction of complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ by D-maltose in alkali solution. Gum Arabic was chosen as a modifier for this study. Identified stabilizing tendencies of this polymer were then compared with those of a similar type of polymer - biocompatible xanthan gum. From the experimental characteristics of the modified and unmodified nanoparticle systems was evaluated the stabilizing influence of the polymer. Aggregation stability testing ran in two basic ways.

In the first way were tested silver nanoparticles which were modified by gum Arabic during the synthesis process itself. In the case of low concentration of modifier the stabilization of nanoparticles was negligible; however, with increasing concentrations of modifier, the stabilizing effect of gum arabic was reliably proved by the values of the critical coagulation concentration. It also could not confirm a significant impact by modifier on the ongoing synthesis of silver nanoparticles. In comparison with systems modified by xanthan gum, there was no significant effect on the size of synthesized nanoparticles for systems modified by gum Arabic.

In the second way were tested silver nanoparticles which were modified after the synthesis process. Even in this way of modification, along with increasing modifier concentration had been shown its positive effect on aggregation stability of prepared silver nanoparticle dispersions. This effect was also proved by calculated values of the critical coagulation concentration.

Natural modifier gum Arabic could be successfully used as a stabilizing agent in higher concentrations. In lower concentrations it had not provide the required stabilization properties. Much more useful stabilizing agent appeared xanthan gum. In comparison with systems modified during the synthesis of silver nanoparticles by xanthan gum, gum arabic had no significant effect on the size of synthesized nanoparticles.

Seznam použité literatury

1. Bartovská, L.; Šišková, M. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. vyd. 3. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 1999
2. Ščukin, E. D.; Percov, A. V.; Amelinová, E. A. Koloidní chemie. vyd. 1. Praha: Academia, 1990
3. Pouchlý, J. Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2001
4. Sharma, V. K.; Yngard, R. A.; Lin, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 145, Issues 1-2, January 2009, Pages 83-96
5. Komers, K. Základy koloidní chemie. vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996
6. Fischer, O.; et al. Fyzikální chemie (termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy). vyd. 1. Praha: Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1983
7. Kvítek, L.; Panáček, A. Základy koloidní chemie. vyd. 1. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007
8. Brdička, R.; Dvořák, J. Základy fyzikální chemie. vyd. 2. Praha: Academia, 1977
9. Kvítek, L. Metody studia koloidních soustav. Katedra fyzikální chemie PŘF Olomouc, 2006 (Prozatímní učební text). [cit. 2011-04-25] Dostupný z WWW: <<http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>>
10. Kvítek, L. Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2008. Habilitační práce.
11. Horvath, H. Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics light scattering. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Volume 110, Issue 11, July 2009, Pages 787-799
12. Brar, Satinder K.; Verma, M. Measurement of nanoparticles by light-scattering techniques. *Trends in Analytical Chemistry*, Volume 30, Issue 1, January 2011, Pages 4-17
13. Schéma konvenčního 90° přístroje pro měření dynamického rozptylu světla. [cit. 2011-04-25] Dostupný z WWW: <http://www.malvern.com/LabEng/technology/dynamic_light_scattering/classical_90_degree_scattering.htm>

14. Modely elektrické dvojvrstvy. [cit. 2011-04-25] Dostupný z WWW: <http://eso.vscht.cz/cache_data/1028/vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html >
15. Hsu, S. L.-Ch.; Wu, R.-T. Synthesis of contamination-free silver nanoparticle suspensions for micro-interconnects. *Materials Letters*, Volume 61, Issue 17, July 2007, Pages 3719-3722
16. Dadosh, T. Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size. *Materials Letters*, Volume 63, Issue 26, October 2009, Pages 2236-2238
17. Bankar, A.; et al. Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 368, Issues 1-3, September 2010, Pages 58-63
18. Kholoud, M. M.; et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 3, Issue 3, July 2010, Pages 135-140
19. Hasil, T.; et al. A facile synthetic route to aqueous dispersions of silver nanoparticles. *Materials Letters*, Volume 61, Issue 27, November 2007, Pages 4906-4910
20. Krishnaraj, C.; et al. Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 76, Issue 1, March 2010, Pages 50-56
21. Vaidyanathan, R.; et al. Enhanced silver nanoparticle synthesis by optimization of nitrate reductase activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 75, Issue 1, January 2010, Pages 335-341
22. Medina-Ramirez, I.; et al. Green synthesis and characterization of polymer-stabilized silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 73, Issue 2, October 2009, Pages 185-191
23. Zielinska, A.; et al. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. *Procedia Chemistry*, Volume 1, Issue 2, November 2009, Pages 1560-1566
24. Chepuri R.K. Rao, D.C. Trivii Synthesis and characterization of fatty acids passivated silver nanoparticles—their interaction with PPy. *Synthetic Metals*, Volume 155, Issue 2, November 2005, Pages 324-327

25. Yu, D.-G. Formation of colloidal silver nanoparticles stabilized by Na⁺-poly(γ -glutamic acid)-silver nitrate complex via chemical reduction process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 59, Issue 2, October 2007, Pages 171-178
26. Chen, P.; et al. Synthesis of silver nanoparticles by γ -ray irradiation in acetic water solution containing chitosan. *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 76, Issue 7, July 2007, Pages 1165-1168
27. Vasileva, P.; et al. Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 382, Issues 1-3, June 2011, Pages 203-210
28. Panáček, A.; et al. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *Journal of Physical Chemistry B*, Volume 110, 2006, Pages 16248-16253
29. Courrol, L. C.; et al. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 305, Issues 1-3, September 2007, Pages 54-57
30. Panáček, A.; et al. Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp. *Biomaterials*, Volume 30, Issue 31, October 2009, Pages 6333-6340
31. Guo, J.-Z.; et al. Ag nanoparticle-catalyzed chemiluminescent reaction between luminol and hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 193, Issues 2-3, January 2008, Pages 89-96
32. Ren, X.; et al. Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 21, Issue 3, September 2005, Pages 433-437
33. Ali, B. H.; Ziada, A.; Blunden, G. Biological effects of gum arabic: A review of some recent research. *Food and Chemical Toxicology*, Volume 47, Issue 1, January 2009, Pages 1-8
34. Palapparambil, S. G.; Debajyoti, R.; Prafulla, K. S. Designing of silver nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 46, Issue 2, 1 March 2010, Pages 237-244
35. Hačundová, M. Modifikace a stabilizace nanočástic stříbra pomocí biokompatibilní xanthanové gumy. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2010. Bakalářská práce.