

U n i v e r z i t a P a l a c k é h o v O l o m o u c i

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Příprava koloidních částic oxidu křemičitého  
hydrolytickými postupy**

Bakalářská práce

Autor:	Klára Hejtmánková
Školitel:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční

Olomouc 2014

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením pana doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a s použitím uvedené literatury. Práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie PŘF Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne ..... Klára Hejtmánková .....

*Chtěla bych poděkovat panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za ochotu při vedení mé bakalářské práce, za jeho vstřícný přístup, cenné rady a poskytnutý materiál. Dále bych ráda poděkovala RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za pořízení snímků z elektronového mikroskopu, Mgr. Janu Tomáščíkovi za pořízení snímků z konfokálního mikroskopu a Mgr. Anně Balzerové za stanovení obsahu stříbra metodou AAS. Za ochotu a vstřícnost děkuji paní laborantce Karle Slavičkové. Můj dík také patří všem členům katedry fyzikální chemie. Moje poděkování patří také pracovníkům Prechezy a.s. za analýzu velikosti částic. V neposlední řadě bych ráda poděkovala mé rodině za velkou podporu během bakalářského studia.*

## **Bibliografická identifikace**

**Jméno a příjmení autora:** Klára Hejtmánková

**Název práce:** Příprava koloidních částic SiO<sub>2</sub> hydrolytickými postupy

**Typ práce:** Bakalářská práce

**Pracoviště:** Katedra fyzikální chemie

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

**Rok obhajoby práce:** 2014

### **Abstrakt:**

Cílem této bakalářské práce se stala příprava koloidních částic oxidu křemičitého hydrolyzou křemičitanu sodného. Byl zkoumán vliv pH a disperzního prostředí na vznikající koloidní částice oxidu křemičitého, zejména pak na jejich velikost a morfologii. Dalším cílem této práce byla příprava kompozitu oxidu křemičitého s nanočásticemi stříbra za využití borohydridové redukční metody. Vzniklé koloidní částice oxidu křemičitého a kompozity se stříbrem byly charakterizovány pomocí metody DLS, snímků z elektronového mikroskopu a konfokálního rastrovacího mikroskopu. Kompozit nanoAg/SiO<sub>2</sub> byl rovněž otestován jako katalyzátor pro redukcí 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným ve vodném prostředí.

**Klíčová slova:** koloidní částice, oxid křemičitý, hydrolyza, kompozit, nanočástice stříbra

**Počet stran:** 49

**Počet příloh:** 0

**Jazyk:** český

## **Bibliographical Identification**

**Author's First Name and Surname:** Klára Hejtmánková

**Title:** Preparation of SiO<sub>2</sub> colloids using hydrolytic methods

**Type of thesis:** Bachelor

**Department:** Department of Physical Chemistry, UP Olomouc

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

**The year of presentation:** 2014

### **Abstract:**

Preparation of colloidal silica particles by hydrolysis of sodium silicate was studied. The influence of pH and dispersion medium on the resulting colloidal particles was tested. The silver/silica composites were prepared by borohydride reduction method. The colloidal silica particles and composites with silver nanoparticles were characterized by dynamic light scattering, electron microscope and confocal scanning microscope. Composite silver/silica was also tested for catalytic activity by reduction of 4-nitrophenol by sodium borohydride in aqueous medium.

**Keywords:** colloidal particles, silica, hydrolysis, composite, silver nanoparticles

**Number of pages:** 49

**Number of appendices:** 0

**Language:** Czech

# Obsah

ÚVOD.....	8
TEORETICKÁ ČÁST .....	9
<b>1. Koloidně disperzní soustavy.....</b>	<b>9</b>
1.1. Rozdělení koloidních soustav dle fázového složení .....	10
1.2. Vznik koloidně disperzních soustav .....	11
1.2.1. Dispergační metody.....	11
1.2.2. Kondenzační metody.....	11
1.3. Kinetické vlastnosti koloidních soustav .....	12
1.3.1. Tepelný pohyb.....	12
1.3.2. Difúze .....	12
1.3.3. Osmóza .....	13
1.3.4. Sedimentace .....	14
1.4. Optické vlastnosti koloidních soustav.....	15
1.4.1. Rozptyl záření .....	15
1.5. Elektrické vlastnosti.....	16
1.6. Stabilita koloidních soustav.....	17
<b>2. Oxid křemičitý .....</b>	<b>17</b>
2.1. Krystalické modifikace oxidu křemičitého .....	18
2.2. Chemické vlastnosti oxidu křemičitého .....	18
2.3. Aplikace oxidu křemičitého .....	18
<b>3. Příprava koloidů (nanočástic) oxidu křemičitého .....</b>	<b>19</b>
3.1. Stöberova metoda .....	19
3.2. Metoda hydrolýzy křemičitanu sodného .....	20
3.3. Solid-state syntéza .....	21
3.4. Metoda sol gel.....	22

<b>4. Vlastnosti koloidů a nanočástic oxidu křemičitého .....</b>	<b>22</b>
4.1. Toxicita nanočástic a koloidů oxidu křemičitého .....	24
<b>5. Využití koloidů a nanočástic oxidu křemičitého.....</b>	<b>24</b>
<b>6. Kompozitní materiály.....</b>	<b>26</b>
<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>28</b>
<b>7. Metody a vybavení.....</b>	<b>28</b>
7.1. Chemikálie.....	28
7.2. Přístroje a zařízení.....	28
7.3. Příprava koloidních částic oxidu křemičitého .....	29
7.4. Příprava kompozitu oxidu křemičitého se stříbrem .....	30
7.5. Studium katalytické aktivity kompozitu nanoAg/SiO <sub>2</sub> .....	31
<b>8. Výsledky a diskuze .....</b>	<b>32</b>
8.1. Koloidní částice oxidu křemičitého připravené jednorázovou úpravou pH .....	32
8.2. Koloidní částice oxidu křemičitého připravené kontinuální metodou .současných přídavků.....	33
8.2.1. Koloidní částice oxidu křemičitého připravené ve vodném prostředí.....	33
8.2.2. Koloidní částice oxidu křemičitého připravené v prostředí 0,5 hm.% vodného roztoku citronanu draselného .....	35
8.3. Kompozit oxidu křemičitého se stříbrem .....	38
8.3.1. Kompozity oxidu křemičitého, kdy bylo stříbro vyredukováno přímo v koloidní disperzi oxidu křemičitého .....	38
8.3.2. Kompozity oxidu křemičitého se stříbrem, kdy bylo stříbro vyredukováno samostatně .....	41
<b>9. Studium katalytické aktivity kompozitu nanoAg/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>44</b>
<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>45</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>47</b>
<b>SEZNAM LITERATURY.....</b>	<b>48</b>

## ÚVOD

Nanotechnologie se v posledních letech rychle rozvíjí v různých oblastech vědy a technologie jako je elektronika, letectví, obrana a lékařství. Jde v podstatě o syntézu, charakterizaci a aplikaci nových typů materiálů v měřítku nanometrů, tzn. základní stavební jednotky mají alespoň jeden rozměr v oblasti od 1 do 100 nm. Právě díky těmto malým rozměrům vynikají tyto materiály jedinečnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. S rozvojem nových materiálů souvisí úzce i rozvoj metod syntézy nanočástic a jejich kompozitů. [1] [2] [3]

Nanotechnologie vychází ze základů koloidní chemie, kterou už lidstvo zná z dob staré Číny, kde ke stabilizaci inkoustu používali želatinu. Později ve středověku byl již připraven jeden z prvních solů zlata, který byl používán k barvení skla. Jako vědní obor se však koloidní chemie začala vyvíjet až v druhé polovině 19. století, kdy se Selmi a později Faraday zabývali vědeckými studiemi koloidních soustav. Slovo koloid však poprvé použil až Graham v roce 1861. [4] [5]

Jedním z významných materiálů studovaných v rámci koloidní chemie či nanotechnologií jsou nanočástice oxidu křemičitého, které dnes nachází široké uplatnění v oborech jako je metalurgie, elektronický průmysl, sklářství, výroba keramiky a papíru, optika a mnoho dalších odvětví. [1] V rámci výzkumu v oblasti přípravy koloidních, resp. nanočástic oxidu křemičitého byla publikována řada prací a tento materiál je dostupný díky široké nabídce specializovaných firem, ovšem ekonomicky přijatelná metoda jejich syntézy nebyla dosud nalezena.

Z tohoto důvodu se cílem mé bakalářské práce stala příprava koloidních částic oxidu křemičitého jednoduchým postupem, zajišťujícím výhodnou ekonomiku jeho produkce, založenou na hydrolýze křemičitanu sodného. Byl studován vliv pH a disperzního prostředí na vznikající částice hydratovaného oxidu křemičitého. Protože tento oxid jako vysoce stabilní a inertní materiál může sloužit i jako nosič pro nanočástice ušlechtilých kovů, proto byla v druhé části této práce studována příprava kompozitu s nanočásticemi stříbra, které jsou zajímavé zejména kvůli jejich antibakteriálním a katalytickým účinkům.



# TEORETICKÁ ČÁST

## 1. Koloidně disperzní soustavy

Disperzní soustavy jsou termodynamické systémy, které jsou složeny z disperzního podílu (neboli disperzní fáze), který je rozptýlen ve formě částic v disperzním prostředí. Jestliže soustava obsahuje dvě fáze, kdy jedna z nich tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí, jedná se o soustavu heterogenní. Naopak je tomu u homogenní disperzní soustavy, kdy soustava obsahuje dvě složky, ale pouze jednu fázi. [3] [6] [7]

Dle stupně disperzity, což je převrácená hodnota rozměru disperzních částic, dělíme disperzní soustavy na hrubé disperze, koloidní disperze a analytické disperze. Za hrubě disperzní soustavy označujeme soustavy, které obsahují částice větší než  $10^{-6}$  m. Hrubě disperzní soustavy můžeme dále rozdělit na mikrodisperzní, které jsou pozorovatelné mikroskopem a makrodisperzní, které lze sledovat pouhým okem. V analytických disperzních soustavách mají částice velikost menší než  $10^{-9}$  m. Částice v koloidně disperzních soustavách mají rozměr od 1 nm do 1  $\mu$ m a lze je pozorovat ultramikroskopem. [3] [6]

Má-li systém disperzní částice stejně velké, jedná se o monodisperzní soustavu. Častější jsou však polydisperzní soustavy, které obsahují různě velké částice, kdy k vyjádření zastoupení rozdílně velkých částic v takové disperzi používáme distribuční křivku. [3] [6]

Koloidní soustavy jsou tedy heterogenní disperzní soustavy s velkým stupněm disperzity. Koloidní soustavy jsou velmi významné pro své specifické fyzikálně-chemické vlastnosti. Tyto specifické vlastnosti úzce souvisí se srovnáním množství rozptýlené disperzní fáze s plochou fázového rozhraní mezi disperzním podílem a disperzním prostředím. [3] [5] [8]

Známými příklady koloidních soustav jsou mlhy, kouře, mléko či rosoly. Také mnoho biologických struktur považujeme za koloidní soustavy, například krev je disperze krvinek v krevním séru. [4]

## 1.1. Rozdělení koloidních soustav dle fázového složení

Podle skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze je možné rozdělit koloidní soustavy do osmi skupin. [9] Z důvodu mísitelnosti dvou plynů, které tvoří vždy homogenní soustavu, netvoří plynná disperzní fáze a plynné disperzní prostředí koloidní soustavu. [10]

**Tabulka č. 1:** Rozdělení koloidních soustav dle skupenství [9] [10]

Disperzní fáze	Disperzní prostředí	Název koloidní disperze
pevné	pevné	tuhé soly
	kapalné	lyosoly
	plynné	aerosoly
kapalné	pevné	tuhé emulze
	kapalné	emulze
	plynné	aerosoly
plynné	pevné	tuhé pěny
	kapalné	pěny

Zajímavou vlastností koloidních soustav je schopnost vytvářet gely, kdy spojením částic disperzní fáze dochází ke vzniku souvislé trojrozměrné struktury, která prochází celým disperzním prostředím. [5]

Dle vlastností fázového rozhraní můžeme dále koloidně disperzní soustavy tvořené pevným disperzním podílem a kapalnou disperzní fází rozdělit do tří skupin. První skupinou jsou lyofobní disperze, ve kterých je fázové rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím zřetelně vymezeno. Lyofobní disperze jsou termodynamicky nestálé a vyžadují stabilizaci. Lyofobní soustavu označujeme jako hydrofobní, když je disperzní prostředí voda, pokud je však disperzním prostředím organická kapalina, jedná se o organosoly.

Druhou skupinou jsou lyofilní disperze, které vznikají samovolným rozpouštěním disperzní fáze v disperzním prostředí. Lyofilní soustavy jsou za daných podmínek termodynamicky stálé, nepotřebují stabilizaci a jsou mnohdy nazývány koloidními roztoky. Třetí skupinou jsou asociativní koloidní soustavy. Tyto soustavy vznikají samovolně asociací molekul povrchově aktivních látek. [3] [5] [11]

## **1.2. Vznik koloidně disperzních soustav**

Koloidní soustavy je možné připravit metodou kondenzační, kdy dochází ke shlukování malých částic, molekul či atomů do větších agregátů koloidních rozměrů. Další metodou je dispergace, kdy dochází k rozptýlení větších částic na menší koloidní částice. [12]

### **1.2.1. Dispergační metody**

U dispergačních metod dochází k převedení tuhé fáze, suspenze či sraženin na koloidní disperze. V některých případech lze připravit koloidní disperzi z anorganické sraženiny použitím peptizátorů. Peptizátory jsou látky, které působí jako stabilizátory tím, že se adsorbují na povrchu částic. K dispergačním metodám patří i mletí tuhých látek v koloidních mlýncích na jemný prach koloidních rozměrů. Dalším mechanickým způsobem přípravy koloidních částic je použití ultrazvuku.

Mezi dispergační metody je možno uvést metodu elektrického rozprašování, která se skládá z děje dispergačního i kondenzačního. Základním principem jsou dvě elektrody, které jsou vyrobeny z kovu připravované koloidní částice. Tyto elektrody jsou ponořeny pod vodu, kde dochází ke vzniku elektrického oblouku díky přívodu stejnosměrného napětí na elektrody. Při vysokých teplotách oblouku kov přechází na páru, která ve vodě kondenzuje na koloidní částice. [13]

### **1.2.2. Kondenzační metody**

Při přípravě vycházíme z pravých roztoků, kdy vhodnou změnou podmínek dochází k převodu dispergované fáze na sloučeninu nerozpustnou v disperzním prostředí, která se agreguje a vytváří koloidní částice. Kondenzace lze dosáhnout dvěma postupy, zaprvé chemickými reakcemi jako jsou: kondenzační, srážecí, výměnné, hydrolytické či redukční. Druhým postupem jsou fyzikální metody, kdy dochází ke změně rozpustnosti vlivem změny teploty, tlaku nebo složení rozpouštědla. Stupeň disperzity vznikajících koloidních disperzí je ovlivněn rychlostí vzniku zárodka a růstu zárodka. [5] [13]

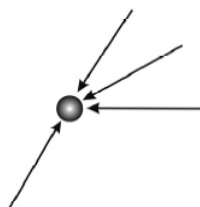
### 1.3. Kinetické vlastnosti koloidních soustav

#### 1.3.1. Tepelný pohyb

Kinetické vlastnosti koloidních disperzí jsou způsobeny tepelným pohybem disperzních částic. Intenzita tepelného pohybu částic závisí nejenom na teplotě, ale i na velikosti a tvaru částic. Toho lze využít při měření velikosti částic. [14]

Brownův pohyb byl poprvé popsán Robertem Brownem, který pozoroval zrna pylu na vodě. [11] U Brownova pohybu dochází vlivem tepelného pohybu částic disperzního prostředí k srážkám s koloidními částicemi. Po srážce se začnou koloidní částice pohybovat neuspořádaně a různými směry. Intenzita pohybu roste s teplotou a se zmenšující se velikostí částice, u velkých částic se neprojevuje vůbec. Tento pohyb je tlumen nárůstem viskozity disperzního prostředí. [3] [14]

Charakteristikou intenzity Brownova pohybu disperzní fáze je střední kvadratický posun částic  $(\overline{\Delta x^2})^{1/2}$ , který je definovaný jako průměr druhých mocnin průmětů posunu. [9]



**Obrázek 1:** Nárazy molekul disperzního prostředí do koloidní částice [3]

#### 1.3.2. Difúze

Důsledkem Brownova pohybu je difúze. V koloidních soustavách s koncentračním gradientem dochází k samovolnému vyrovnání koncentrací difúzí, kdy koloidní částice přechází z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací. [8] [13] Směr difuze popisuje I. Fickův zákon, který platí pouze pro stacionární difúzi (rovnice č. 1).

$$J_i = -D_i \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Kde  $J_i$  je difúzní tok,  $D_i$  je difúzní koeficient a  $\frac{dc}{dx}$  je koncentrační gradient.

Hodnota difúzního koeficientu stoupá s teplotou a klesá s rostoucí viskozitou a se zvětšujícím se poloměrem částice, což plyne z Einsteinovy rovnice:

$$D_i = \frac{kT}{B} \quad (2)$$

kde  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $B$  je koeficient tření. [3] [14] Koeficient tření je pro symetricky souměrnou kulovitou částici o poloměru  $r$ , která se pohybuje v prostředí o viskozitě  $\eta$ , popsán Stokesovou rovnicí:

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

Na základě spojení vztahu (1) a (2) je možné ze znalosti difúzního koeficientu  $D_i$  spočítat rozměr koloidních částic [9] :  $D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r}$  (4)

### 1.3.3. Osmóza

Jiným způsobem vyrovnávání koncentračního gradientu je osmóza, kdy je koloidní disperze oddělena od látky tvořící disperzní prostředí (čisté rozpouštědlo) pomocí semipermeabilní (polopropustné) membrány, která propouští pouze molekuly disperzního prostředí. [7] Po oddělení semipermeabilní membránou dochází k samovolnému vyrovnání koncentračního gradientu přechodem molekul rozpouštědla do disperzní soustavy. Tento proces je možné zastavit pomocí přetlaku na straně koloidní disperze. Tento přetlak je svou velikostí roven opačným směrem působícímu osmotickému tlaku. Van't Hoffova rovnice popisuje osmotický tlak  $\pi$  v pravých roztocích:

$$\pi = cRT \quad (5)$$

kde  $c$  je molární koncentrace,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Podobných rovnic se využívá i k vyjádření osmotického tlaku v koloidních soustavách. [8] [14]

#### 1.3.4. Sedimentace

K sedimentaci částic dochází vlivem gravitačního pole nebo silového pole centrifugy. V gravitačním poli budou těžší koloidní částice sedimentovat směrem dolů a lehčí částice nahoru. Od osy otáčení směrem k obvodu budou sedimentovat těžší koloidní částice v silovém poli centrifugy. [11]

Na každou kulovitou částici pohybující se v kapalině působí gravitační síla  $F_g$  směrem dolů, v protisměru pak působí vzlaková síla  $F_{vz}$  a viskozitní odpor  $F_{vis}$  (třecí síla). Vztah mezi těmito veličinami vyjadřuje Stokesův vztah [3] [14] [15] :

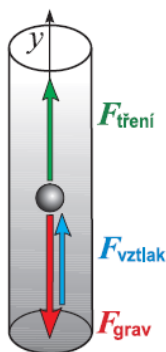
$$F_g = F_{vis} + F_{vz} \quad (6)$$

Rychlost sedimentace kulovitých částic závisí na hustotě disperzního prostředí a disperzní fáze, na velikosti částic a samozřejmě na viskozitě prostředí. Je zřejmé, že větší částice se budou usazovat rychleji než malé částice. [5]

V centrifuze namísto gravitační síly působí síla odstředivá  $F_{ods.}$ , která je však mnohem větší a proto je sedimentace rychlejší. Pro odstředivou sílu platí:

$$F_{ods.} = m \omega^2 x \quad (7)$$

kde  $\omega$  je úhlová rychlost,  $m$  je hmotnost částice a  $x$  je kolmá vzdálenost od osy otáčení. [8] [14]



**Obrázek 2:** Síly působící na kulovitou částici v gravitačním poli [14]

## 1.4. Optické vlastnosti koloidních soustav

Při dopadu paprsků na koloidní soustavu dochází k absorpci, rozptylu světla a částečnému průchodu světla soustavou. [16] Při absorpci světla koloidní soustavou dochází ke zvyšování vnitřní energie molekul a následné přeměně energie na teplo. [14] Při rozptylu světla na částicích je vyzařováno sekundární světlo beze změny vlnové délky, ale v různých směrech vůči původnímu paprsku. Velikost těchto jevů závisí na charakteru koloidní soustavy a to především na velikosti částic. [5]

### 1.4.1. Rozptyl záření

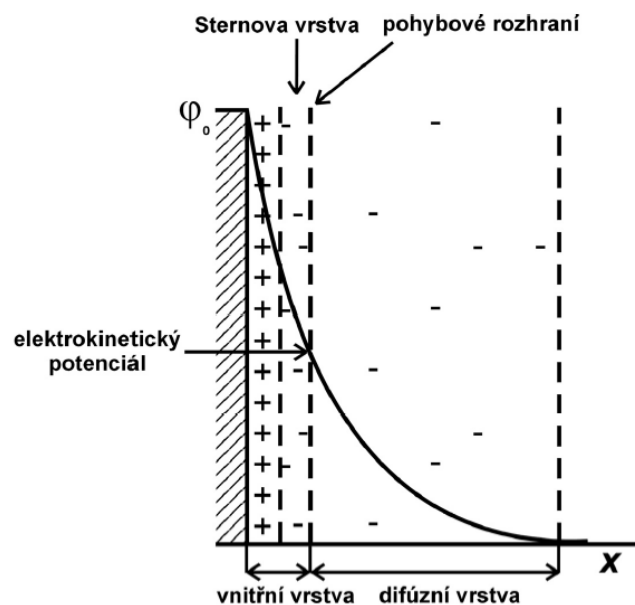
Po dopadu paprsku na koloidní soustavu, dochází k rozptylu světla ve formě rozšiřujícího se světelného paprsku. Tento jev se po svém objeviteli nazývá Tyndallův efekt. [13] Mechanismem rozptylu záření se zabýval Rayleigh, který aplikoval své poznatky na malé kulovité částice, které nevykazují absorpci a jsou od sebe dostatečně vzdáleny. Dle jeho teorie dochází po dopadu elektromagnetického záření na malou koloidní částici k oscilaci dipólů a následně je emitováno sekundární záření o stejné vlnové délce jako má dopadající záření. [3] [16]

V dnešní době se využívá rozptylu světla k měření velikosti částic. Díky vysoce monochromatickému a koherentnímu záření laseru dochází při průchodu paprsku koloidní soustavou ke kolísání intenzity rozptýleného záření díky interferenci, tedy dochází k tzv. dynamickému rozptylu světla. Z časové závislosti změny intenzity rozptýleného záření je možno určit difúzní koeficient a následně poloměr částic. [15] [16]

## 1.5. Elektrické vlastnosti

Již velmi dlouho je známo, že koloidní částice nesou na svém povrchu elektrický náboj, čímž dochází k přitahování opačně nabitých iontů (protiiontů). Na povrchu částice tak vzniká elektrická dvojvrstva. [3] [16]

Struktura elektrické dvojvrstvy byla popsána Helmholtzem, který ji přirovnával k deskovému kondenzátoru. Jeho teorie byla doplněna Sternem, který bral v úvahu rozměry iontů a neelektrické interakce. Dle Sterna můžeme elektrickou dvojvrstvu rozdělit na dvě části. Na část přiléhající k povrchu a na vzdálenější difúzní část. Mezi difúzní částí dvojvrstvy a kompaktní (přiléhající) částí se ustanovuje potenciál, který nazýváme jako elektrokinetický potenciál  $\zeta$ . [3] [7] [8]



**Obrázek 3:** Uspořádání elektrické dvojvrstvy dle Sterna [3]

Důsledkem pohybu elektricky nabitých částic v disperzním prostředí jsou elektrokinetické jevy, mezi něž patří elektroosmóza, elektroforéza, potenciál proudění a sedimentační potenciál. [16]



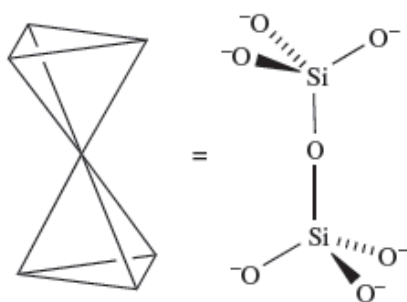
## 1.6. Stabilita koloidních soustav

Disperzní fáze obsahuje mnoho částic, které zaujímají velký povrch a tím pádem mají velkou povrchovou energii. Díky této povrchové energii je soustava nestabilní. Obvykle však existuje energetická bariéra, bránící spojování částic, ovšem při jejím překonání (např. tepelnými pohyby) dochází k agregaci částic do větších útvarů a tedy ke snížení povrchové energie. [3] [16]

Agregaci částic je možno zabránit elektrostatickou stabilizací, která je založena na existenci elektrické dvojvrstvy. Druhou možností je sterická stabilizace. K účinné sterické stabilizaci je třeba dostatečně silná stabilizující vrstva molekul, které musí být schopny silné adsorpce na koloidních částicích a zároveň musí být rozpustné v disperzním prostředí. Vhodnými stabilizujícími látkami jsou některé makromolekuly či povrchově aktivní látky. [14]

## 2. Oxid křemičitý

V zemské kůře se jako součást hornin či samostatně vyskytuje oxid křemičitý, který je jednou z nejstálejších a nejodolnějších sloučenin, což vyplývá z energie vazby mezi křemíkem a kyslíkem. [17] [18] [19] Vzhledem k velkému rozdílu elektronegativit mezi křemíkem a kyslíkem, dochází na atomu křemíku k elektronovému deficitu a přesunu elektronů ke kyslíku. Křemík tento deficit vyrovnává přijetím ne vazebných elektronových párů od kyslíkových atomů. Proto je většina forem oxidu křemičitého tvořena krystalickou mřížkou složenou z  $\text{SiO}_4$  tetraedrů, kdy každá jednotka je připojena k další jednotce sdílením jednoho atomu kyslíku. [17] [20]



**Obrázek 4:** Schéma propojení tetraedrů ve struktuře oxidu křemičitého [19]

## 2.1. Krystalické modifikace oxidu křemičitého

Za normálního tlaku existuje oxid křemičitý ve třech krystalických modifikacích: křemen, cristobalit a tridymit. Tyto modifikace mohou existovat ve dvou formách: nízkoteplotní ( $\alpha$ ) nebo vysokoteplotní ( $\beta$ ). Všechny přeměny  $\alpha \leftrightarrow \beta$  jsou vratné a mají jednoduchý průběh. Nejběžnější formou je  $\alpha$ -křemen, který je opticky aktivní a má piezoelektrické vlastnosti, kterých lze využít v krystalových oscilátorech či filtrech. Struktura  $\alpha$ -křemene je tvořena vzájemně propojenými šroubovicemi. [17] [19]

Speciálním případem nekrystalické modifikace oxidu křemičitého je amorfní křemenné sklo, které vzniká roztavením a následným pozvolným zchlazením křemene. [21] [22] Amorfní křemenné sklo je specifické některými vlastnostmi jako je vysoká teplota tání nebo nízký koeficient teplotní roztažnosti. [17]

Za vysokého tlaku lze získat další formy oxidu křemičitého jako je coesit, který odolává působení kyseliny fluorovodíkové. Při ještě vyšších tlacích je možné připravit keatit. [18] [21]

## 2.2. Chemické vlastnosti oxidu křemičitého

Oxid křemičitý je ve všech svých formách chemicky velmi odolná látka. Je rozpustný pouze v kyselině fluorovodíkové za vzniku fluoridu křemičitého popřípadě kyseliny fluorokřemičité. Za vysokých teplot je více reaktivní a reaguje i s některými zásaditějšími anorganickými látkami. Tavením s alkalickými hydroxidy se snadno převádí na křemičitan. Při tavení s alkalickými uhličitany dochází ke vzniku křemičitanu a vytěsnění oxidu uhličitého. Reakce oxidu křemičitého s oxidy kovů i polokovů má význam ve sklářském průmyslu a keramice. [21] [22]

## 2.3. Aplikace oxidu křemičitého

V průmyslu se nejčastěji využívá oxidu křemičitého ve formě čistého  $\alpha$ -křemene, křemenného skla nebo křemeliny. U křemene se využívají jeho piezoelektrické vlastnosti v elektromechanických zařízeních. Křemenné sklo se na rozdíl od běžného skla špatně zpracovává. Používá se k výrobě laboratorního skla nebo ochranných vrstev.

Křemelina má své využití ve filtrační technice, dále se používá jako inertní nosič nebo jako ochranný prostředek. [18]

### **3. Příprava koloidů (nanočástic) oxidu křemičitého**

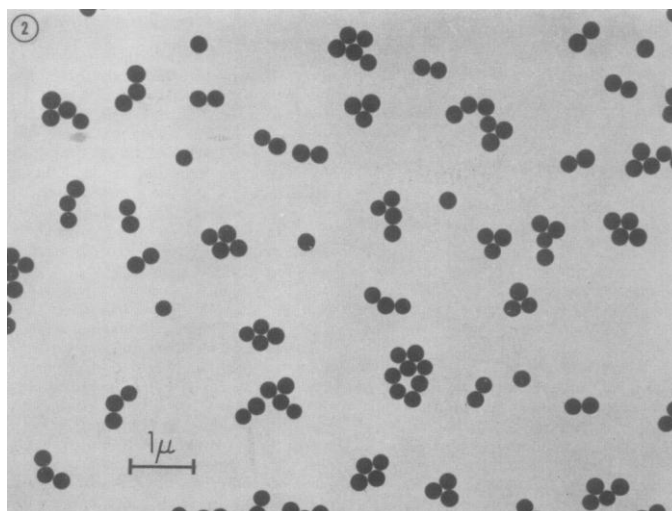
V druhé polovině 19. století byl připraven jeden z prvních solí oxidu křemičitého Grahamem, který okyseloval kyselinou chlorovodíkovou vodný roztok křemičitanu sodného a následně prováděl dialýzu. Tento způsob přípravy byl později následován metodou iontové výměny, kdy docházelo k odstranění sodných iontů z roztoku křemičitanu sodného pomocí iontové výměny na katexu. Tento způsob přípravy je v dnešní době hojně využíván v průmyslové výrobě z důvodu jednoduchého principu přípravy. [23] [24]

#### **3.1. Stöberova metoda**

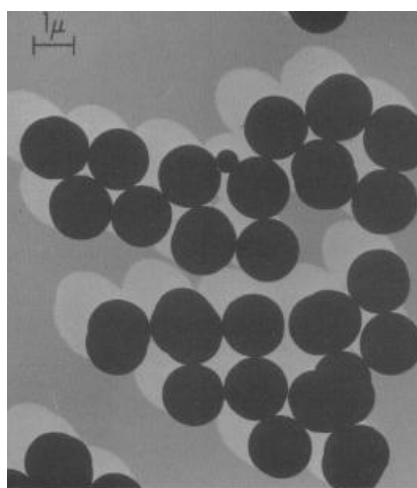
Za jednu z nejzákladnějších metod přípravy koloidů oxidu křemičitého je považována Stöberova metoda. Tato metoda využívá amoniaku, hydroxidu amonného či alkoholového roztoku amoniaku jako katalyzátoru, který je zodpovědný za kulový tvar částic.

Na začátku experimentu dochází k promíchání čistého alkoholu či směsi alkoholů jako rozpouštědla, alkoholového roztoku amoniaku, hydroxidu amonného a vody. Následně je do této směsi přidán alkylsilikát a celá směs je umístěna do ultrazvuku nebo na třepačku. První probíhá hydrolytická reakce za vzniku kyseliny křemičité a následně dochází ke kondenzační reakci přesycené kyseliny křemičité, kdy vzniká bílá zakalená suspenze. Konečné velikosti dosáhnou částice po zhruba patnácti minutách. Rychlost reakce a velikost částic závisí na typu použitého alkoholu jako rozpouštědla, na typu použitého alkylsilikátu a obsahu vody v reakční směsi. Touto metodou lze efektivně připravit monodisperzní částice oxidu křemičitého v rozsahu velikostí od 0,05 do 2  $\mu\text{m}$ . [25]

Je nutno poznamenat, že dnes existuje mnoho dalších modifikací Stöberovy metody, protože se zdá být nejlepší cestou jak dosáhnout monodisperzních částic oxidu křemičitého poměrně jednoduchou a levnou cestou. [26]



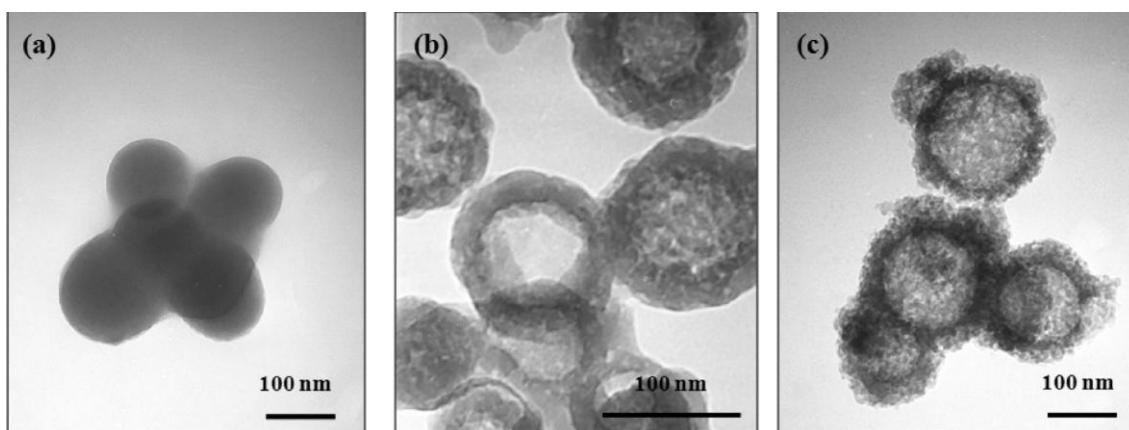
**Obrázek 5:** Mikrofotografie částic oxidu křemičitého získaných v systému ethanol-ethylester kyseliny křemičité [25]



**Obrázek 6:** Mikrofotografie částic oxidu křemičitého získaných v systému ethanol-pentylester kyseliny křemičité [25]

### **3.2. Metoda hydrolyzy křemičitanu sodného**

Metoda je založena na procesu srážení přísady určitého typu alkoholu do vodného roztoku křemičitanu sodného. Reakční směs je poté míchána a následně zfiltrována pomocí membránového filtru a několikrát promyta. Konečná velikost a struktura částic získaná touto metodou se pohybuje v rozmezí do 50 do 100 nm v závislosti na teplotě, délce míchání reakční směsi, typu alkoholu a rychlosti přísady alkoholu do roztoku křemičitanu sodného. Touto metodou je možno získat částice duté, porézní nebo vyplněné. [27]



**Obrázek 7:** TEM snímky částic oxidu křemičitého připravených srážením různými druhy alkoholu: (a) methanolem, (b) ethanolem a (c) 2-propanolem (takto připravené částice byly promyty deionizovanou vodou) [27]

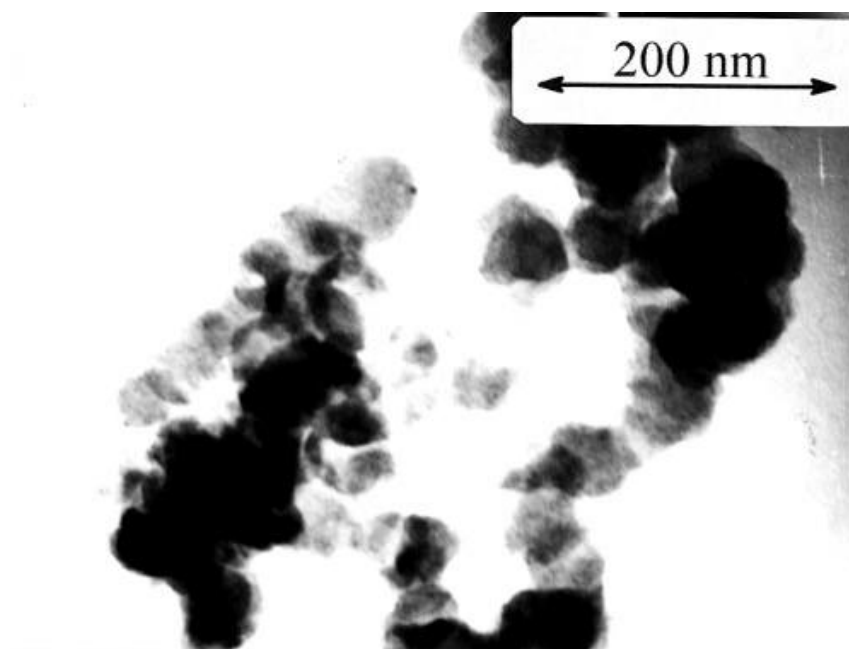
### 3.3. Solid-state syntéza

Nanočástice oxidu křemičitého je také možno připravit solid-state syntézou při pokojové teplotě. Prvním krokem je mletí a promíchání reakční směsi, která obsahuje křemičitan sodný a chlorid amonný. Druhým krokem je resuspendace v destilované vodě následována vložení reakční směsi do ultrazvuku na deset minut. Nakonec se pevný produkt odstředí, několikrát promyje a vysuší.

Syntézu lze popsat reakcí:



Na závěr jsou připravené částice hydratovaného oxidu křemičitého kalcinovány, přičemž velikost vzniklých částic závisí na teplotě kalcinace a to tak, že s rostoucí teplotou roste i velikost částic. [28]



**Obrázek 8:** Částice oxidu křemičitého připravené solid-state syntézou [28]

### **3.4. Metoda sol gel**

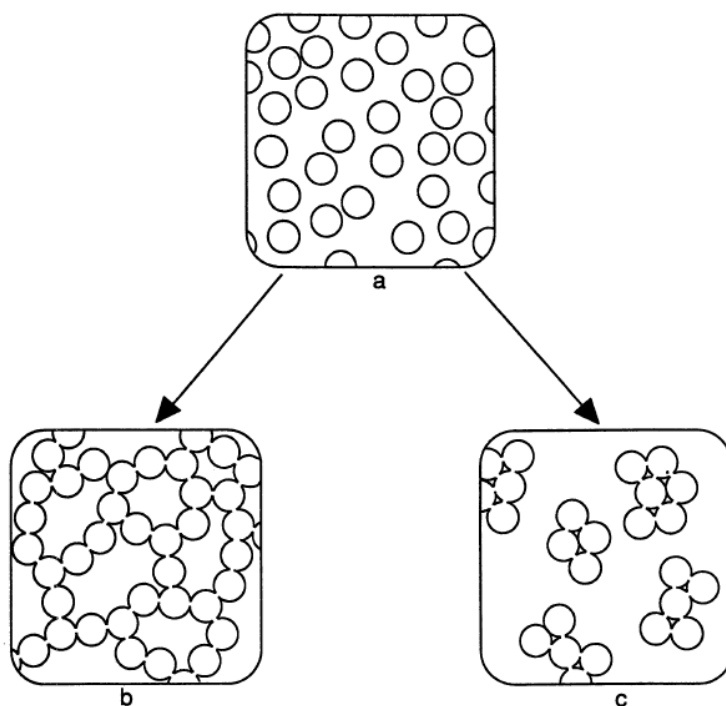
Nanočástice oxidu křemičitého mohou být také připraveny metodou sol-gel. Tato metoda spočívá v hydrolyze reakční směsi, která obsahuje absolutní alkohol a tetraethylorthosilikát. Následnými přísadami směsi absolutního alkoholu, kyseliny chlorovodíkové a destilované vody v určitém poměru do reakční směsi za konstantní teploty a míchání vzniká po určité době gel. Gel po vysušení a kalcinaci vytváří nanočástice oxidu křemičitého ve formě prášku. Výsledky ukazují, že doba tvorby gelu roste se zvyšujícím se objemem alkoholu a kyseliny chlorovodíkové a klesá s rostoucí teplotou. Velikost částic závisí na teplotě. [29]

## **4. Vlastnosti koloidů a nanočástic oxidu křemičitého**

Vlastnosti koloidního oxidu křemičitého závisí nejen na velikosti částic, ale také na strukturních a povrchových vlastnostech, které jsou zodpovědné za adsorpci, adhezi, chemické, ale i katalytické vlastnosti. [23] Mezi jedinečné vlastnosti koloidů oxidu křemičitého patří zejména odolnost vůči povětrnostním podmínkám a tepelná odolnost. [24]

V dnešní době jsou používány koloidy oxidu křemičitého ve formě solů, gelů, ale i prášků. Soly jsou obvykle složeny z částic o průměru od 5 do přibližně 1500 nm. Gely a prášky obsahují částice v rozmezí od 1 do 1000 nm.

Soly mohou ztrácet stabilitu z důvodu agregace koloidních částic. Jedním z případů je gelace, kdy se sol stává nejprve viskózní a následně dochází k tuhnutí a vzniku struktury trojrozměrné sítě, tedy gelu. Jiným případem agregace je koagulace, ve které jsou částice uspořádány ve shlucích. [1] [23]



**Obrázek 9:** Uspořádání částic: a) sol, b) gel, c) koagulované částice [23]

#### **4.1. Toxicita nanočástic a koloidů oxidu křemičitého**

Částice oxidu křemičitého v rozměrech od 1 nm do 100 nm, mohou mít rozdílné biologické účinky než částice o stejném chemickém složení, ale větších rozměrů. Proto je nesmírně důležité popsat fyzikálně-chemické vlastnosti nanomateriálů a jejich chování v biologických mediích. [30]

Jeden z publikovaných výzkumů se týkal ekotoxikologických vlastností koloidního oxidu křemičitého ve formě prášku o různých velikostech (14 nm, 930 nm, 60  $\mu$ m). Oxid křemičitý ve formě prášku byl testován ve vodných suspenzích v porovnání s koloidy  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ . Je důležité poznamenat, že skutečná velikost koloidů ve vodné disperzi neodpovídala velikosti částic v prášku, protože částice ve vodě agregovaly a docházelo k jejich zvětšení. Koloidy oxidu křemičitého byly nejméně toxické pro bakterie přítomné ve vodné suspenzi (*E. coli*, *B. subtilis*). Dále bylo zjištěno, že antibakteriální vlastnosti oxidu křemičitého nezávisí na velikosti částic. [31]

V další studii byly koloidy oxidu křemičitého testovány na hepatotoxické vlastnosti (mající škodlivý vliv na játra) na laboratorních myších. V experimentu byly použity koloidy o několika průměrech částic: 70, 300 a 1000 nm. Bylo zjištěno, že nitrožilní injekce  $\text{SiO}_2$  koloidů o velikosti 70 nm byla v dávkách 100 mg/kg velmi často smrtící. Myši, kterým byly injektovány koloidy o průměru 300 a 1000 nm ve stejné dávce však přežily a bylo zjištěno, že nedošlo k poškození jater, plic, sleziny ani ledvin. Degenerativní nekróza jater však byla pozorována u myši s dávkou nanočástic oxidu křemičitého o velikosti 70 nm, což nasvědčuje tomu, že tyto nanočástice jsou pro játra velmi toxické, což bylo dalšími testy dokázáno. [32]

#### **5. Využití koloidů a nanočástic oxidu křemičitého**

Již více než jedno století se uplatňuje koloidní oxid křemičitý v mnoha odvětvích. Může být použit v sorbentech, katalyzátorech, senzorech, nanoreaktorech či při výrobě papíru. Další možnou aplikací je přidávání koloidních částic oxidu křemičitého do textilu či dřeva k posílení i ochraně produktů. Při výrobě latexu se používá pro posílení finálního produktu. [23] [27]



- *Olověné baterie*

Olověné baterie jsou jedny z nejpoužívanějších baterií v automobilovém průmyslu. Nejčastější problémem je kapalná kyselina sírová uvnitř baterie, která slouží jako elektrolyt. Pokud dojde k nehodě, může kyselina sírová z baterie vytéct a způsobovat tak korozi. Tento problém lze vyřešit adsorpcí elektrolytu do velmi jemných pórů, gelu, vyrobeného právě z koloidního oxidu křemičitého. [23]

- *Ochranné povlaky*

Pravděpodobně největší využití mají nanočástice oxidu křemičitého jako ochranný povlak plastů, kovů, keramiky, fotografických filmů či skel.

Povrch skel pokrytý nanočásticemi oxidu křemičitého zamezuje srážení vody na skle. Těto vlastnosti lze využít u brýlí, zrcadel a v dnešní době jsou pokrývány také obkladové kachličky, které tak odolávají vodě i nečistotám. [23] [32]

Koloidní částice oxidu křemičitého jsou také součástí speciálních filmů, které jsou hydrofobní. Tyto filmy mohou být použity k pokrytí jakéhokoliv pevného substrátu. Výhodou těchto filmů je, že jsou průhledné a velmi odolné. [34]

- *Cementová malta*

Nanočástice oxidu křemičitého přidávané do cementové malty slouží jako plnivo a zároveň zvyšují odolnost vůči působení tlaku, čímž se zvyšuje životnost tohoto stavebního materiálu. Z tohoto důvodu je také velmi efektivní přidávat nanočástice oxidu křemičitého do betonu. [35]

- *Potravinářský průmysl*

Oxid křemičitý ve velikosti nanometrů (křemelina) je také hojně využíván v potravinářství k číření vína a piva. Lze ho také využít jako aditivum v potravinách, které vede ke snížení používání konzervačních látek, solí a tuků u potravinářských výrobků. [36]

## 6. Kompozitní materiály

Kompozitní materiál můžeme definovat jako materiál, který se skládá nejméně ze dvou odlišných složek, které však dohromady dávají konečnému materiálu specifické vlastnosti. O nanokompozitních materiálech pak hovoříme, jestliže má alespoň jedna ze složek nejméně jeden rozměr v oblasti od 1 do 100 nm. Kompozity můžeme rozdělit do dvou skupin a to kompozity ve tvaru vláken nebo částic. [2] [37]

V posledních letech dochází k rozvoji (nano)kompozitů, kde jsou kovové nanočástice (především zlata a stříbra) zakotveny na anorganických substrátech jako je oxid křemičitý, ale i na organických substrátech jako je polystyren. Tyto kompozitní částice nacházejí využití v katalytických reakcích, chemickém či biologickém snímání a optoelektronice.

- *SiO<sub>2</sub>/Ag nanokompozity*

Nanočástice stříbra zakotvené na nanočásticích oxidu křemičitého mají velké využití vzhledem k silným antibakteriálním účinkům a katalytickým vlastnostem. Tyto nanokompozitní částice mohou být snadno připraveny. Jednou z možností je na předem připravené nanočástice oxidu křemičitého (připravené Stöberovou metodou) navázat stříbrné částice přes thiolové skupiny. Velikost nanočástic stříbra v takto připravovaném nanokompozitu je průměrně kolem 7 nm. [38] [39]

V jiné studii byly nanokompozitní částice připraveny adsorpcí využívající elektrostatických sil mezi záporně nabitými silanolovými skupinami (Si-OH) a [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ionty. Jako redukční a stabilizační činidlo v této reakci slouží polyvinylpyrrolidon (PVP). [39]

- *SiO<sub>2</sub>/Au nanokompozity*

Tento nanokompozit je možno připravit navázáním nanočástic zlata na povrch koloidního oxidu křemičitého připraveného Stöberovou metodou. Povrch oxidu křemičitého je modifikován aminoskupinami, které slouží jako skvělý ligand pro ionty kovů a kovové částice jako jsou zlaté nanočástice stabilizované polyvinylpyrrolidonem (PVP). Tyto kompozity mohou být využity v léčebných terapiích. [38] [40]

- *SiO<sub>2</sub>/Cu nanokompozity*

Na nanočástice oxidu křemičitého připravené dle Stöberovy metody je možno také navázat nanočástice mědi za laboratorní teploty a vytvořit tak nanokompozitní částice. K navázání dochází smícháním připravené disperze oxidu křemičitého a chloridu mědnatého, buď v přítomnosti amoniaku jako katalyzátoru či bez něj. Vliv katalyzátoru byl zjevný, protože jeho vlivem docházelo ke vzniku silných nukleofilů, které reagovaly s elektrofilem jako jsou kovové ionty. [40]

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 7. Metody a vybavení

### 7.1. Chemikálie

Na přípravu koloidní disperze oxidu křemičitého byly použity tyto chemikálie: křemičitan sodný (p.a., Sigma-Aldrich), kyselina dusičná (p.a., Lach-Ner), kyselina chlorovodíková (p.a., Lach-Ner). Jako disperzní prostředí pro hydrolyzu sloužil mimo demineralizovanou vodu rovněž roztok citronanu draselného (p.a., Lachema). Na přípravu všech roztoků byla použita demineralizovaná voda z přístroje AQUAL 29 firmy MERCI o vodivosti  $0,05 \text{ S.cm}^{-1}$ .

Na přípravu kompozitů oxidu křemičitého se stříbrem byl použit dusičnan stříbrný (p.a., Fagron), amoniak ve formě vodného roztoku (p.a., Mikrochem) a jako redukční činidlo byl použit tetrahydroboritan sodný (p.a., Sigma-Aldrich).

Kompozit byl také testován jako katalyzátor pro redukci 4-nitrofenolu (p.a., Sigma-Aldrich) tetrahydroboritanem sodným ve vodném prostředí za alkalických podmínek s použitím hydroxidu sodného (p.a., Lach-Ner).

### 7.2. Přístroje a zařízení

Koloidní částice oxidu křemičitého byly připraveny za stálého míchání při konstantní teplotě na elektromagnetické míchačce MAG HS 7 (Yellow Line) a za konstantního pH měřeného na přístroji pH 2700 (Eutech). Velikost vzniklých koloidních částic oxidu křemičitého a nanočástic stříbra byla změřena na přístroji Nano Zeta Sizer (Malvern Instruments), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla a ve společnosti Precheza a.s. na přístroji Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), který pracuje na principu difrakce světla. Kontrola skutečné velikosti kompozitů oxidu křemičitého se stříbrem byla provedena za pomoci transmisního elektronového mikroskopu JEM 2010 (Jeol). Všechny snímky z elektronového mikroskopu uváděné v této práci byly pořízeny RNDr. Alešem Panáčkem, Ph.D. Koloidní částice připraveného oxidu křemičitého byly z hlediska morfologie studovány na rastrovacím konfokálním mikroskopu LEXT OLS 3100 na pracovišti SLO UP v Olomouci.

Snímky byly pořízeny Mgr. Janem Tomáštkem. Katalytická aktivita byla sledována pomocí UV-VIS spektrofotometrie na přístroji Specord S 600 (Analytic Jena).

Kompozit oxidu křemičitého s nanočásticemi stříbra byl za využití centrifugy EBA 20 (Hettich) vyseparován z vodného prostředí. Následně byl kompozit vysušen v sušárně UN 30 (Mettler) a následně byl stanoven obsah stříbra pomocí atomového absorpčního spektrofotometru ContrAA (Analytic Jena).

### **7.3. Příprava koloidních částic oxidu křemičitého**

Roztok křemičitanu sodného o určité hmotnostní koncentraci byl připraven rozpuštěním křemičitanu sodného v disperzním prostředí. Disperzní prostředí bylo tvořeno buď demineralizovanou vodou a v druhém případě bylo tvořeno 0,5 hm.% vodným roztokem citronanu draselného. Koloidní částice byly připravovány hydrolyticky pomocí přídavků kyseliny chlorovodíkové o koncentraci  $2,5 \text{ mol.l}^{-1}$  do předem připraveného roztoku křemičitanu sodného. Experiment probíhal za stálého míchání na elektromagnetické míchače a za konstantní teploty  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Přídavky kyseliny chlorovodíkové byly prováděny tak dlouho, dokud nedošlo k ustálení požadovaného pH. Byly připraveny koloidní disperze oxidu křemičitého při pH 5 a 7.

Druhým způsobem přípravy byly současné přídavky roztoku kyseliny dusičné o koncentraci  $2,5 \text{ mol.l}^{-1}$  a 10 hm.% vodného roztoku křemičitanu sodného do disperzního prostředí o určitém objemu. Disperzní prostředí bylo opět tvořeno demineralizovanou vodou a v druhém případě 0,5 hm.% vodným roztokem citronanu draselného. Přídavky byly uzpůsobeny tak, aby bylo udržováno konstantní pH (5 a 7) a bylo dosaženo požadované konečné hmotnostní koncentrace koloidní disperze. Interval mezi přídavky byl 2 minuty. Experiment byl opět prováděn za stálého míchání na elektromagnetické míchače a za konstantní teploty  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 7.4. Příprava kompozitu oxidu křemičitého se stříbrem

Kompozit oxidu křemičitého se stříbrem byl připraven dvěma způsoby. V prvním případě došlo k vyredukování nanočástic stříbra přímo v koloidní disperzi oxidu křemičitého. K přípravě kompozitu byly použity koloidní disperze připravené současnými přísadkami kyseliny dusičné a křemičitanu sodného do disperzního prostředí.

V kádince bylo nejprve smícháno 0,25 ml koloidní disperze oxidu křemičitého o koncentraci 1 hm.% s určitým objemem demineralizované vody a poté byla zředěná disperze ponechána na 20 minut v ultrazvuku. Po působení ultrazvuku byla kádinka umístěna na elektromagnetickou míchačku a do kádinky byly přidávány následující reakční složky v uvedeném pořadí: 1 ml vodného roztoku amoniaku o koncentraci 0,125 mol.l<sup>-1</sup>, 0,5 ml vodného roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,01 mol.l<sup>-1</sup> a nakonec bylo přidáno 2,5 ml tetrahydroboritanu sodného o koncentraci 0,02 mol.l<sup>-1</sup>. Reakce byla provedena za stálého míchání a za laboratorní teploty. Celkový objem disperze vzniklého kompozitu byl 25 ml. Reakce proběhla během několika sekund, což bylo pozorovatelné na změně zbarvení reakční směsi na medově žlutou barvu.

V druhém případě byly nanočástice stříbra vyredukovány zvlášť a následně došlo ke smíchání s koloidní disperzí oxidu křemičitého, kompozit tak vznikl adsorpcí nanočástic stříbra na povrchu částic oxidu křemičitého.

Experiment byl proveden na elektromagnetické míchačce, kde byla umístěna kádinka s určitým objemem demineralizované vody, do které byly přidávány jednotlivé reakční složky v uvedeném pořadí: 10 ml vodného roztoku amoniaku o koncentraci 0,125 mol.l<sup>-1</sup>, 5 ml vodného roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,01 mol.l<sup>-1</sup> a nakonec bylo přidáno 25 ml tetrahydroboritanu sodného o koncentraci 0,02 mol.l<sup>-1</sup>. Reakce proběhla během několika sekund za laboratorní teploty a za stálého míchání na elektromagnetické míchačce. Celkový objem vodné disperze připravených nanočástic stříbra byl 250 ml. Po dvacetiminutovém působení ultrazvuku na koloidní disperzi oxidu křemičitého byl z disperze odebrán objem 0,25 ml a byl přidán do předem připravené disperze nanočástic stříbra. Celkový objem reakční směsi činil 25 ml. Adsorpce proběhla během několika minut. Celý experiment byl prováděn za laboratorní teploty a za stálého míchání na elektromagnetické míchačce.

Připravený kompozit nanoAg/SiO<sub>2</sub> byl centrifugován dvacet minut při 6000 otáčkách za minutu. Poté byl supernatant slit, sediment obsahující kompozit byl promyt demineralizovanou vodou a opět centrifugován při 6000 otáčkách 5 minut. Promytí bylo provedeno ještě jednou za stejných podmínek. Po ukončení centrifugace byl sediment vysušen v sušárně při teplotě 105 °C. Po 24 hodinách bylo sušení ukončeno, kompozit byl zvážen a poté rozpuštěn v koncentrované kyselině dusičné. Byla provedena atomová absorpční spektroskopie (AAS) k určení obsahu stříbra v kompozitu.

### **7.5. Studium katalytické aktivity kompozitu nanoAg/SiO<sub>2</sub>**

Byla studována katalytická aktivita kompozitu nanoAg/SiO<sub>2</sub> jako katalyzátoru. Experiment byl založen na redukci 4-nitrofenolu tetrahydroboritanem sodným na 4-aminofenol ve vodném prostředí při pH 10, tedy za alkalických podmínek. Průběh reakce byl sledován pomocí UV-VIS spektrofotometrie.

V křemenné kyvetě byly v následujícím pořadí smíchány tyto reakční složky: 2 ml 4-nitrofenolu o koncentraci  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a pH=10, 470  $\mu\text{l}$  demineralizované vody, 30  $\mu\text{l}$  kompozitu nanoAg/SiO<sub>2</sub> (koncentrace stříbra byla  $0,03 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a 0,5 ml tetrahydroboritanu sodného o koncentraci  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Reakční směs byla promíchána a bylo zahájeno měření v rozsahu vlnových délek od 250 do 550 nm, protože 4-nitrofenol má absorpční pík při 400 nm a produkt redukční reakce má absorpční pík při 300 nm. Proběhlo 60 měření po 30 sekundových intervalech. Experiment byl prováděn za laboratorní teploty.

## 8. Výsledky a diskuze

V této bakalářské práci byl sledován vliv disperzního prostředí a pH na vznik a velikost koloidních částic oxidu křemičitého. Koloidní částice oxidu křemičitého byly připraveny hydrolyticky, proto ve skutečnosti vznikají koloidní částice hydratovaného oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Pro zjednodušení textu ale budou i nadále tyto částice nazývány jako částice oxidu křemičitého. Připravené koloidní částice oxidu křemičitého pak sloužili pro přípravu kompozitu s nanočásticemi stříbra. Tento kompozit byl následně testován jako katalyzátor pro redukcí 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným ve vodném prostředí.

### 8.1. Koloidní částice oxidu křemičitého připravené jednorázovou úpravou pH

Koloidní částice oxidu křemičitého připravené jednorázovou úpravou pH roztoku křemičitanu sodného v obou disperzních prostředích vznikaly ve formě gelu, který se tvořil již během upravování pH. Velikost připravených koloidních částic oxidu křemičitého byla změřena na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Vzorčky byly před změřením 100x naředěny demineralizovanou vodou a ponechány na ultrazvuku pět minut, aby došlo k rozdispergování gelu na primární částice. Výsledky jsou shrnuty v tabulce číslo 2.

**Tabulka č. 2:** Velikost částic oxidu křemičitého v závislosti na pH a disperzním prostředí

	pH 5	pH 7
SiO <sub>2</sub> ve vodném prostředí	1060 nm	202,0 nm
SiO <sub>2</sub> v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselného	372,0 nm	322,8 nm



Z výše uvedených měření velikosti připravených částic metodou DLS je zřejmý vliv pH na výslednou velikost částic. V obou prostředích při pH 7 byla velikost částic menší než při pH 5. Disperzní prostředí mělo také významný vliv na konečnou velikost částic. Ve vodném prostředí byly částice při pH 5 mnohem větší než v prostředí 0,5 hm.% vodného roztoku citronanu draselného. Tyto koloidní disperze oxidu křemičitého nemohly být použity pro přípravu kompozitů s nanočásticemi stříbra, protože během míchání reakčních komponent docházelo k tvorbě sraženiny chloridových iontů se stříbrnými ionty.

## **8.2. Koloidní částice oxidu křemičitého připravené kontinuální metodou současných přidavků**

Koloidní částice oxidu křemičitého vznikaly v obou disperzních prostředích. Je nutné dodat, že všechny připravené koloidní disperze byly poměrně nestabilní a zhruba po 24 hodinách docházelo k tvorbě gelu. Velikost částic koloidního oxidu křemičitého byla změřena na přístroji Nano Zeta Sizer (Malvern Instruments). Vzorky byly 100x naředěny demineralizovanou a ponechány na ultrazvuku (5 až 15 minut), aby došlo k rozdispergování gelu na primární částice. Všechny vzorky byly také analyzovány ve firmě Precheza a.s. (za využití difrakce světla) na přístroji Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), kde byly vzorky stanovovány v demineralizované vodě. Zabudovaný ultrazvuk byl zapnut na 100% na 4 minuty, míchadlo a čerpadlo bylo zapnuto na výkon 50%.

### **8.2.1. Koloidní částice oxidu křemičitého připravené ve vodném prostředí**

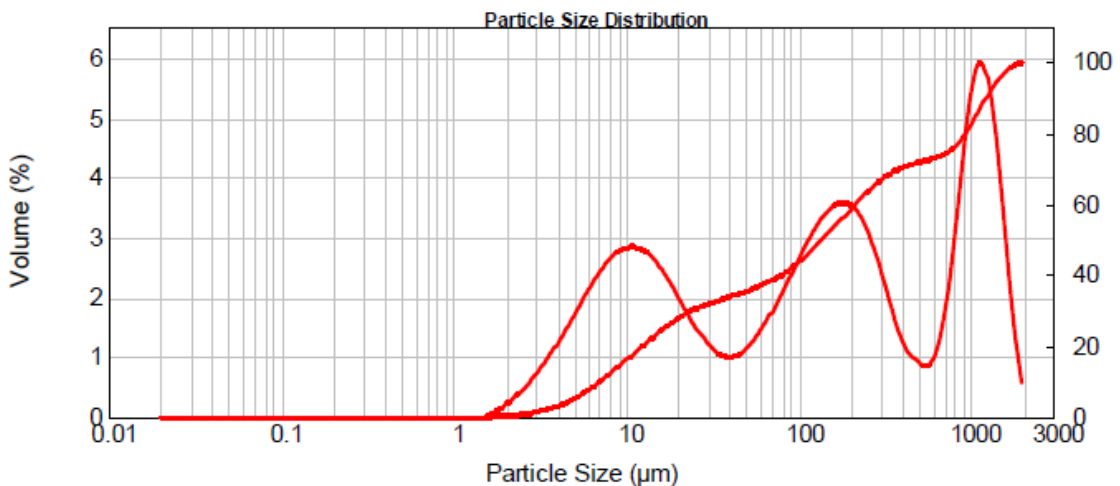
Výsledky jsou shrnuty v tabulce číslo 3 a na obrázcích 10 a 11. Z distribučních grafů pořízených pomocí přístroje Mastersizer bylo zjištěno, že disperze obsahovala převážně frakce částic o rozměru nad 32  $\mu\text{m}$ , což bylo pravděpodobně dáno agregací částic  $\text{SiO}_2$  v disperzi. Z distribučních diagramů je také vidět, že částice připravené při pH 5 byly více polydisperzní nebo mohlo docházet k větší agregaci částic. Po zředění disperze a působení ultrazvuku byla určena velikost primárních částic na základě DLS s použitím přístroje Nano Zeta Sizer. Primární částice připravené při pH 5 měly zřejmě okolo 300 nm a při pH 7 asi 70 nm (měřeno metodou DLS). S rostoucím pH tedy v tomto případě klesala velikost částic. To bylo potvrzeno i z měření velikosti částic metodou difrakce světla na přístroji Mastersizer (viz Obr. 10 a 11), kdy v případě částic

připravených hydrolyzou při pH 5 vzniká silně polydisperzní systém s třemi oddělenými frakcemi částic s průměrnou velikostí přibližně 10, 180 a 1100  $\mu\text{m}$ , kdežto při pH=7 vzniká poměrně monodisperzní systém s velikostí částic přibližně 80  $\mu\text{m}$ .

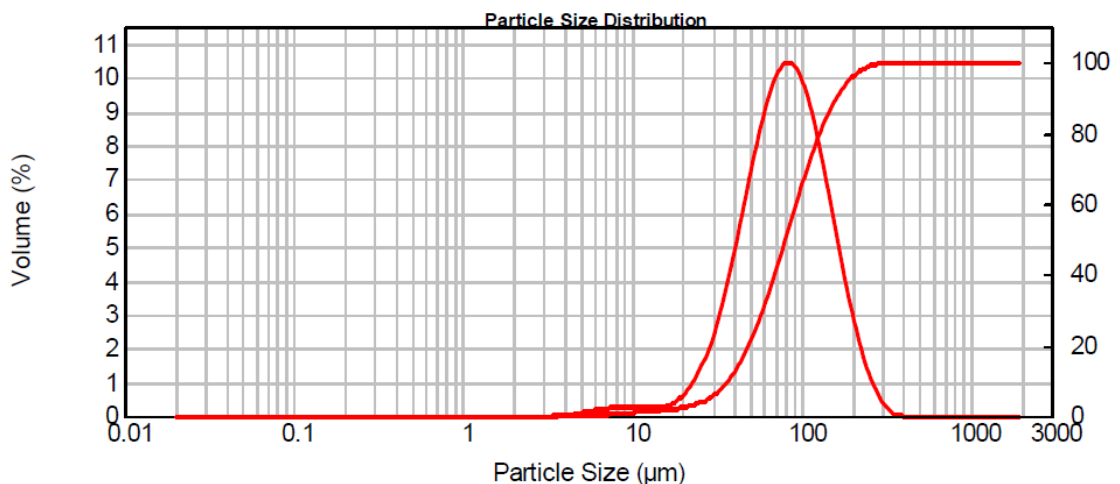
**Tabulka č. 3:** Velikost částic oxidu křemičitého měřených na základě DLS v závislosti na délce působení ultrazvuku

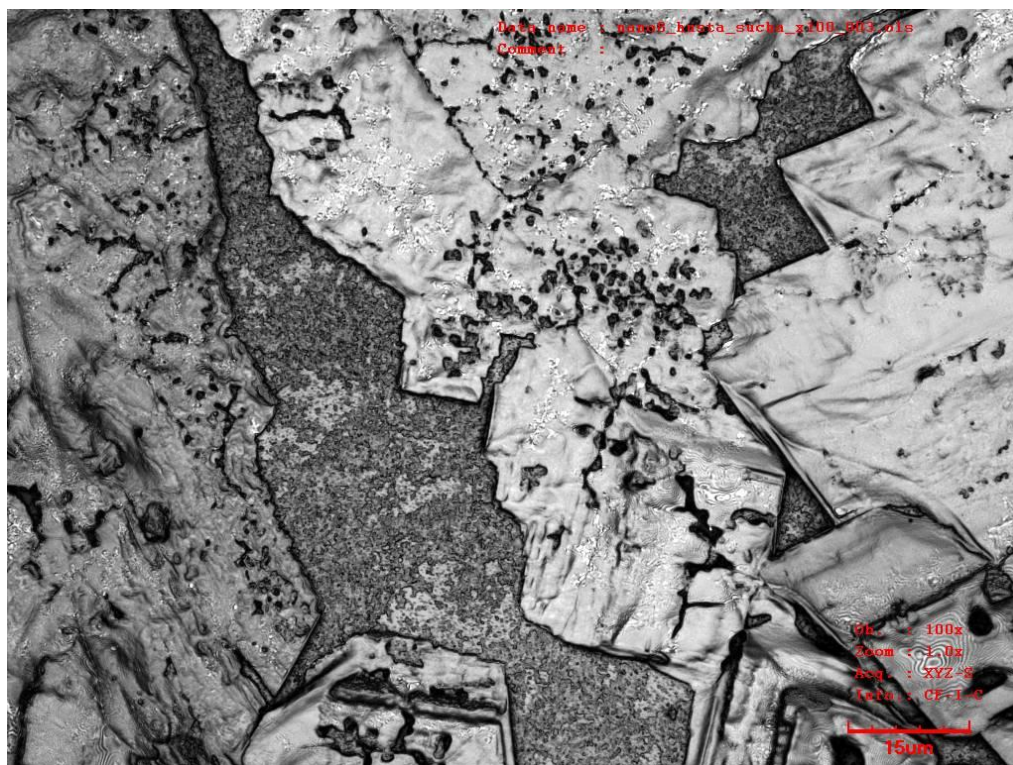
Doba působení ultrazvuku	Koloidní SiO <sub>2</sub> připravený ve vodném prostředí	
	pH = 5	pH = 7
5 minut	231,20 nm	154,90 nm
15 minut	293,70 nm	68,43 nm

**Obrázek 10:** Distribuce velikosti koloidních částic oxidu křemičitého připravených ve vodném prostředí při pH 5 (velikost částic nad 32 $\mu\text{m}$  je 67,56 %)



**Obrázek 11:** Distribuce velikosti koloidních částic oxidu křemičitého připravených ve vodném prostředí při pH 7 (velikost částic nad 32 $\mu\text{m}$  je 93,03 %)



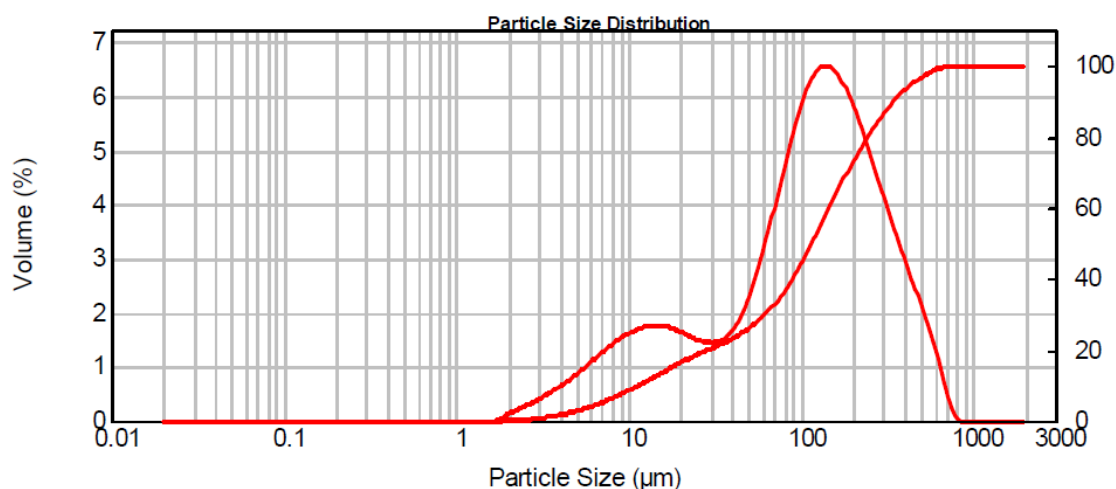


**Obrázek 12:** Snímek z konfokálního rastrovacího mikroskopu, koloidní částice oxidu křemičitého ve vodném prostředí při pH 7

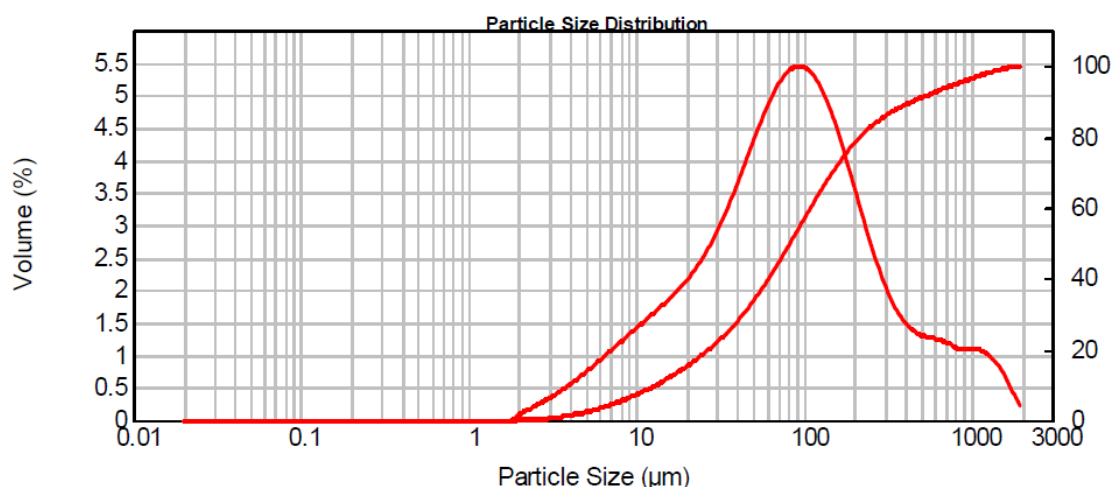
### **8.2.2. Koloidní částice oxidu křemičitého připravené v prostředí 0,5 hm.% vodného roztoku citrónanu draselného**

Výsledky těchto experimentů jsou shrnuty v tabulce číslo 4 a obrázcích 12 a 13. Z distribučních diagramů (Mastersizer) je patrné, že disperze obsahovala převážně frakce o rozměru nad 32  $\mu\text{m}$ . Po zředění disperze 100x a působení ultrazvuku byla určena velikost primárních částic metodou DLS. Primární částice připravené při pH 5 měly zřejmě okolo 70 nm a při pH 7 asi 170 nm. S rostoucím pH rostla velikost částic, což je opačná závislost než byla pozorována v případě hydrolyzy v čisté vodě. Stabilizující vliv citrátového aniontu se projevil ve zlepšení polydisperzity připravených částic (měřeno na přístroji Mastersizer), kdy při pH 5 se na distribuční křivce objevují pouze dvě maxima při 15 a 150  $\mu\text{m}$  a při pH 7 jediné maximum při přibližně 90  $\mu\text{m}$ . Průměrná velikost částic se tedy díky přidavku citrónanu mírně zvýšila.

**Obrázek 13:** Distribuce velikosti koloidních částic oxidu křemičitého připravených ve vodném roztoku 0,5 hm.% citronanu draselného při pH 5 (velikost částic nad 32 $\mu$ m je 78,95 %)

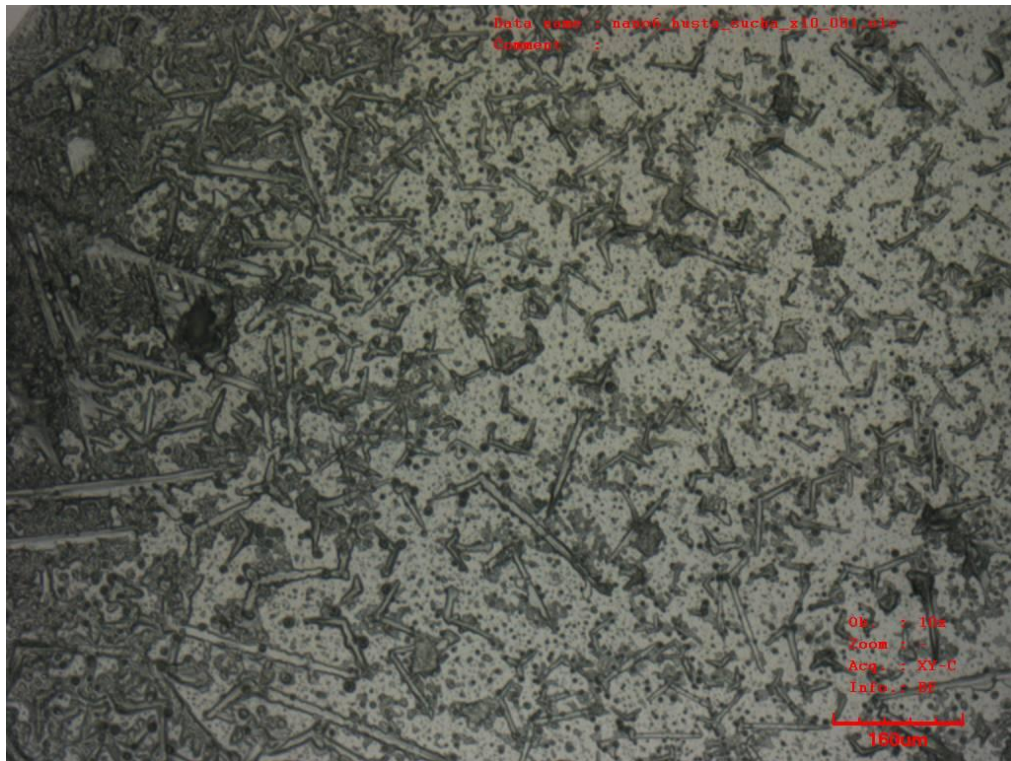


**Obrázek 14:** Distribuce velikosti koloidních částic oxidu křemičitého připravených ve vodném roztoku 0,5 hm.% citronanu draselného při pH 7 (velikost částic nad 32 $\mu$ m je 76,84%)



**Tabulka č. 4:** Velikost částic oxidu křemičitého měřených na základě DLS v závislosti na délce působení ultrazvuku

Doba působení ultrazvuku	SiO <sub>2</sub> připravený v 0,5 hm.% vodném roztoku citronanu draselného	
	pH = 5	pH = 7
5 minut	188,50 nm	168,80 nm
15 minut	71,64 nm	171,70 nm



**Obrázek 15:** Snímek z konfokálního rastrovacího mikroskopu, koloidní částice v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselného při pH 7

### 8.3. Kompozit oxidu křemičitého se stříbrem

Kompozity koloidního oxidu křemičitého se stříbrem byly připraveny pomocí dvou odlišných způsobů. U všech připravených kompozitů byl porovnán vliv pH a disperzního prostředí z přípravy koloidních částic oxidu křemičitého na vzniklé kompozity. Atomová absorpční spektroskopie byla využita ke zjištění obsahu stříbra v kompozitech. Byly pořízeny rovněž TEM snímky připravených kompozitů.

#### 8.3.1. Kompozity oxidu křemičitého, kdy bylo stříbro vyredukováno přímo v koloidní disperzi oxidu křemičitého

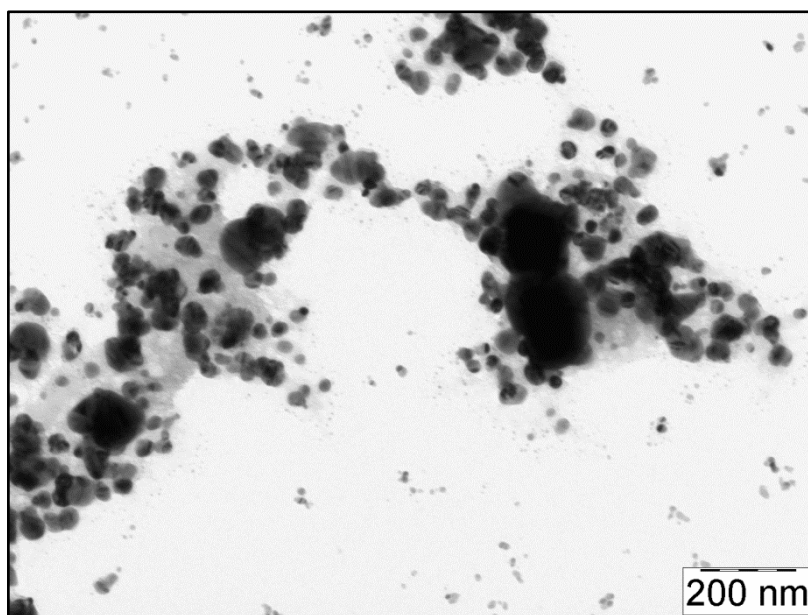
Výsledky jsou shrnuty v tabulce číslo 5 a obrázcích 16-19.

**Tabulka č. 5:** Tabulka shrnuje hmotnosti celkově připravených kompozitů ve 25 ml a obsah stříbra

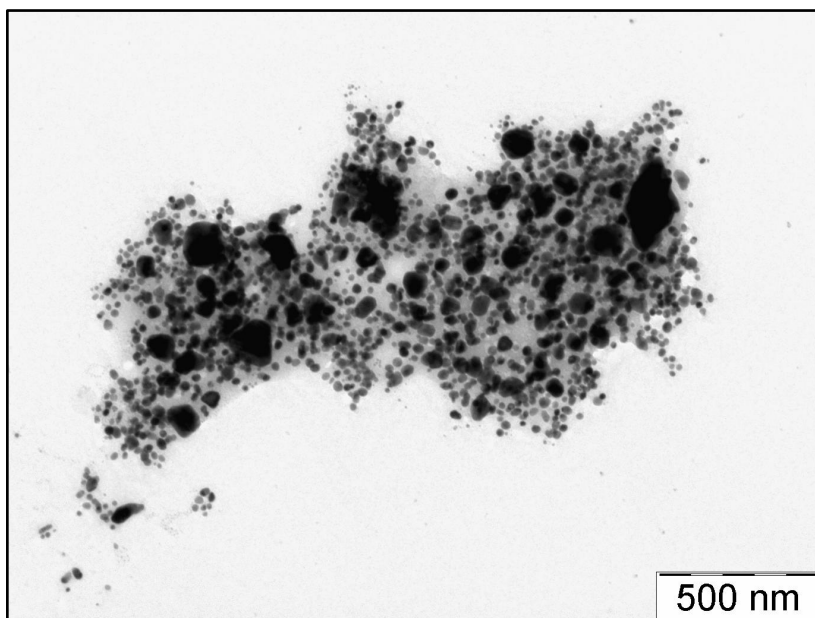
	pH	Celková hmotnost kompozitu	Obsah Ag v kompozitu	Obsah Ag v 1 g kompozitu
SiO <sub>2</sub> připravený ve vodném prostředí	5	0,9 mg	0,0812 mg	90,22 mg
	7	0,4 mg	0,0105 mg	26,25 mg
SiO <sub>2</sub> připravený ve vodném roztoku 0,5 hm.% citronanu draselného	5	0,7 mg	0,0198 mg	28,29 mg
	7	0,6 mg	0,0537 mg	89,50 mg

Z výše uvedené tabulky je patrný vliv pH na obsah Ag v kompozitu. Tento vliv byl odlišný pro čistě vodné prostředí a vodný roztoku citronanu. Nejvíce stříbra obsahoval kompozit složený z částic oxidu křemičitého připravených ve vodném prostředí při pH 5. U částic oxidu křemičitého připravených v prostředí 0,5 hm.% vodného roztoku citronanu draselného byl obsah stříbra v kompozitu menší při pH 5, ale obsah stříbra je srovnatelný pro kompozit připravený z oxidu křemičitého připraveného ve vodném prostředí při pH 7.

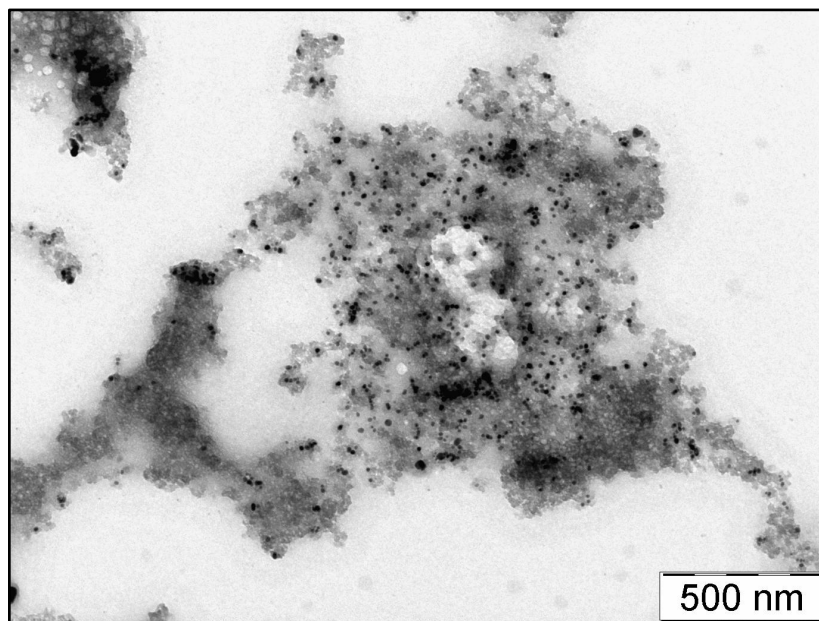
A naopak, obsah stříbra v kompozitu připraveném z oxidu křemičitého připraveného v roztoku citronanu při pH 7 je srovnatelný s obsahem Ag v obdobném kompozitu připraveném z oxidu křemičitého připraveného ve vodném prostředí při pH 5.



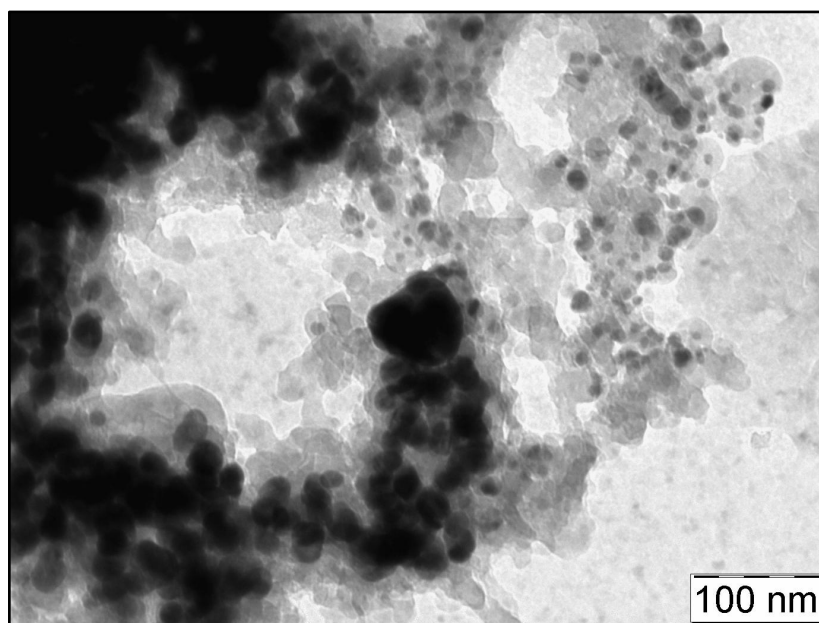
**Obrázek 16:** TEM snímek kompozitu stříbra s koloidním oxidem křemičitým připraveným ve vodném roztoku citronanu draselného při pH 5



**Obrázek 17:** TEM snímek kompozitu stříbra s koloidním oxidem křemičitým připraveným ve vodném prostředí při pH 5



**Obrázek 18:** TEM snímek kompozitu stříbra s koloidním oxidem křemičitým připraveným ve vodném roztoku citronanu draselného při pH 7



**Obrázek 19:** TEM snímek kompozitu stříbra s koloidním oxidem křemičitým připraveným ve vodném prostředí pH 7



### 8.3.2. Kompozity oxidu křemičitého se stříbrem, kdy bylo stříbro vyredukováno samostatně

Velikost a polydisperzita předem připravených nanočástic stříbra byla změřena na DLS. Byly také pořízeny TEM snímky kompozitů. Výsledky jsou shrnuty v tabulce číslo 6 a 7 a obrázcích 20-23.

**Tabulka č. 6:** Velikost a polydisperzita připravených nanočástic stříbra změřených na základě DLS

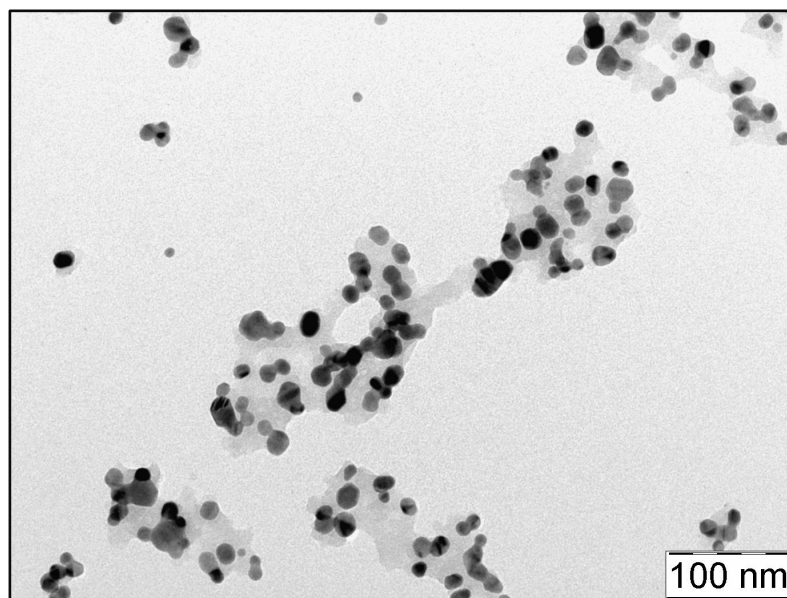
	Velikost částic	Polydisperzita
1. měření	30,2 nm	0,305
2. měření	29,8 nm	0,311
3. měření	30,0 nm	0,295

**Tabulka č. 7:** Tabulka shrnuje hmotnosti celkově připravených kompozitů v 25 ml a obsah stříbra

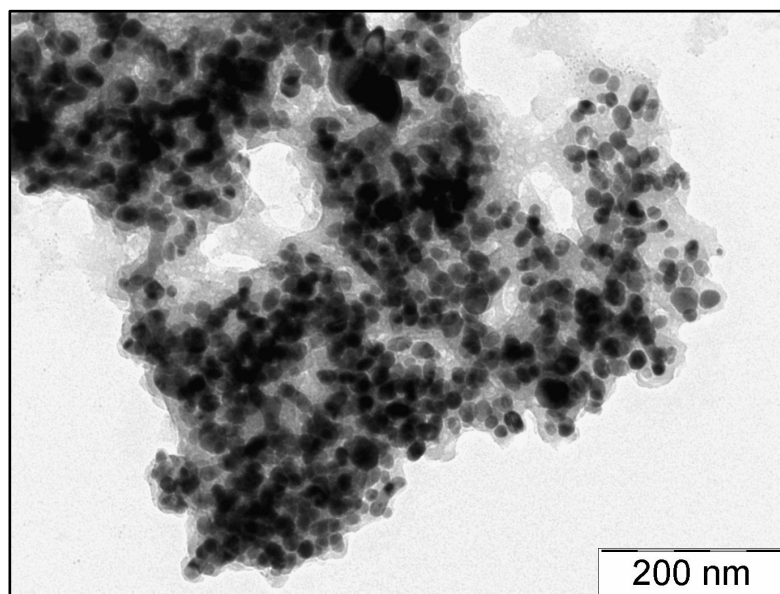
	pH	Celková hmotnost kompozitu	Obsah Ag v kompozitu	Obsah Ag v 1 g kompozitu
SiO <sub>2</sub> připravený ve vodném prostředí	5	0,6 mg	0,0481 mg	80,16 mg
	7	0,4 mg	0,0205 mg	52,25 mg
SiO <sub>2</sub> připravený ve vodném roztoku citronanu draselného	5	1 mg	0,0090 mg	9,00 mg
	7	0,2 mg	0,0067 mg	33,50 mg

Z výše uvedené tabulky je zřejmé, že pH disperzního prostředí koloidního oxidu křemičitého mělo vliv na obsah stříbra v kompozitu. Obsah stříbra v kompozitech sledoval obdobné trendy jako v předchozím případě a byl největší pro kompozit připravený z částic oxidu křemičitého připravených ve vodě při pH 5. Vliv přítomnosti citrátového aniontu se v tomto postupu projevil velmi negativně a výsledné obsahy stříbra v kompozitu dosahovaly jen třetinové úrovně oproti kompozitům připraveným přímou redukcí Ag<sup>+</sup> v přítomnosti částic oxidu křemičitého.

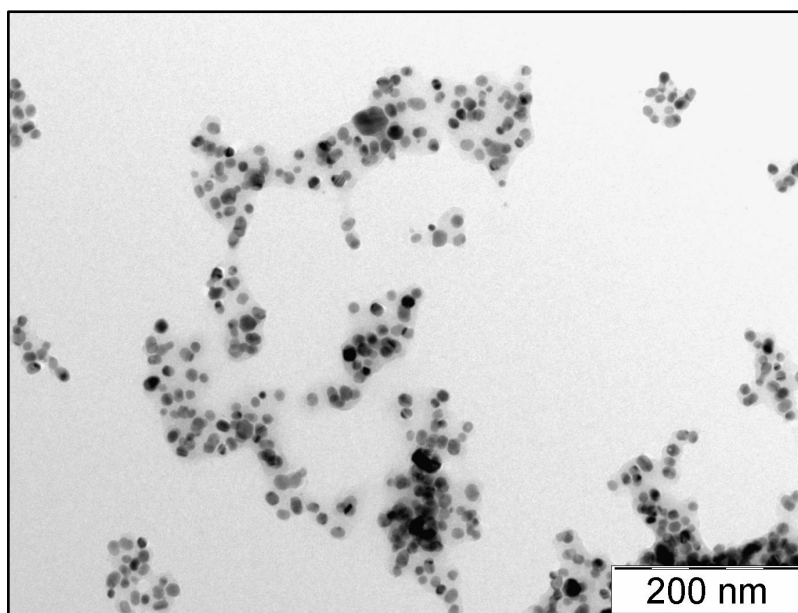
To lze vysvětlit faktem, že adsorpce citrátového aniontu na povrchu částic oxidu křemičitého zvyšuje jejich negativní povrchový náboj a tak dochází k odpuzování se stejně nabitými nanočásticemi stříbra a znesnadnění jejich adsorpce oproti případu, kdy byly částice oxidu křemičitého byly připraveny v čisté vodě.



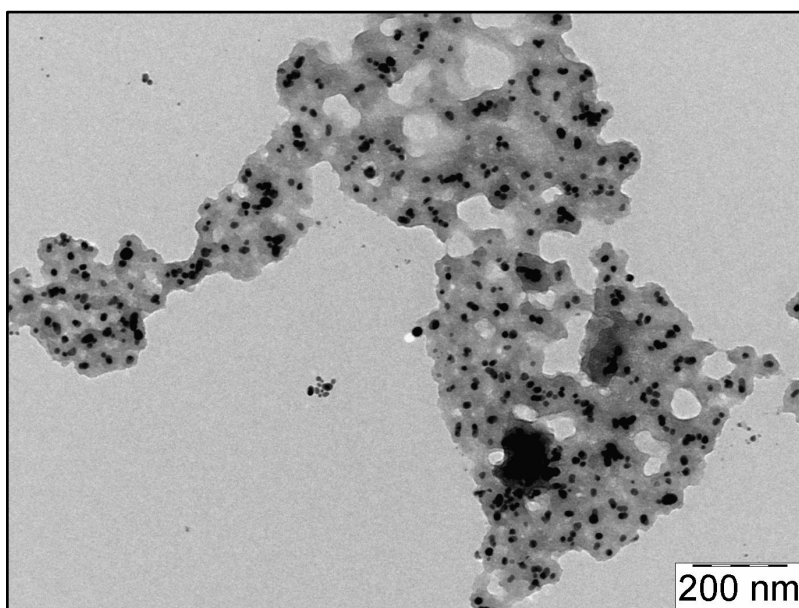
**Obrázek 20:** TEM snímek kompozitu stříbra s koloidním oxidem křemičitým připraveným ve vodném roztoku citronanu draselného při pH 5



**Obrázek 21:** TEM snímek kompozitu stříbra s koloidním oxidem křemičitým připraveným ve vodném prostředí při pH 5



**Obrázek 22:** TEM snímek kompozitu stříbra s koloidním oxidem křemičitým připraveným ve vodném roztoku citronanu draselného při pH 7

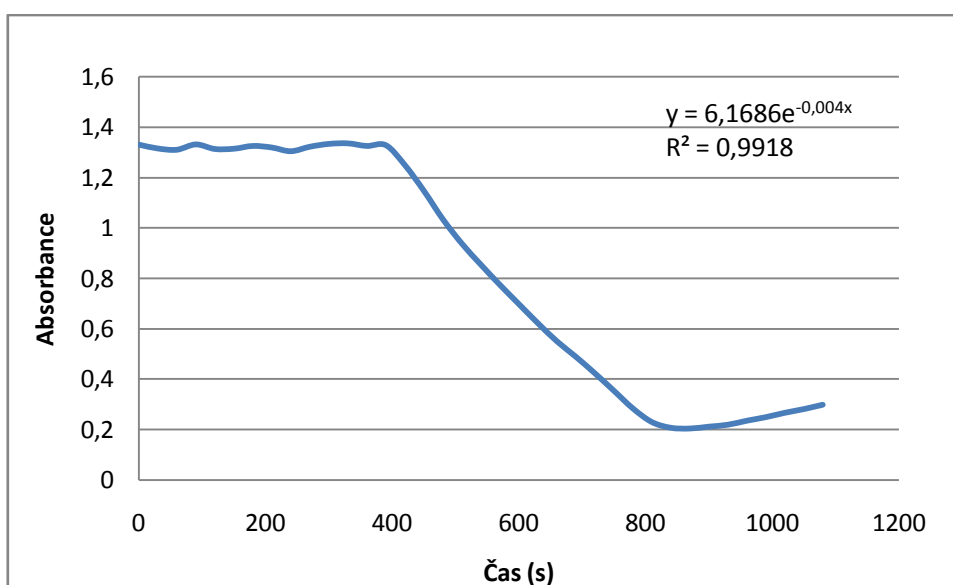


**Obrázek 23:** TEM snímek kompozitu stříbra s koloidním oxidem křemičitým připraveným ve vodném prostředí pH 7

## 9. Studium katalytické aktivity kompozitu nanoAg/SiO<sub>2</sub>

Pro kompozit připravený z koloidních částic oxidu křemičitého ve vodném prostředí při pH 7, kdy nanočástice stříbra byly vyredukovány samostatně, byla stanovena jejich katalytická aktivita. Během experimentu došlo k redukci 4-nitrofenolu tetrahydroboritanem sodným na bezbarvý 4-aminofenol ve vodném prostředí za alkalických podmínek a laboratorní teploty. Průběh reakce byl sledován pomocí UV-VIS spektrofotometrie. Výsledek je v obrázku číslo 24.

**Obrázek 24:** Závislost absorbance na čase



Z kinetické křivky je možno pozorovat, že reakce začala probíhat zhruba po 390 sekundách. Pokles absorbance poukazuje na snižování koncentrace 4- nitrofenolu, který se redukoval na 4-aminofenol díky přítomnosti katalyzátoru. Bylo také provedeno měření se slepým vzorkem za stejných podmínek, ale bez katalyzátoru nanoAg/SiO<sub>2</sub>. Bez katalyzátoru reakce neběžela. Rychlá část redukce byla vyhodnocena aproximativně za využití modelu kinetiky prvního řádu, i když je mechanismus celé reakce podle tvaru kinetické křivky evidentně komplikovanější. Na základě této aproximace byla určena hodnota rychlostní konstanty na 0,004 s<sup>-1</sup>.

## ZÁVĚR

V této bakalářské práci byla studována hydrolytická příprava koloidních částic oxidu křemičitého (resp. jeho hydratované formy) vycházející z hydrolyzy křemičitanu sodného. Byl sledován vliv disperzního prostředí a pH na vznik a velikost částic. Připravené koloidní částice byly také použity pro přípravu kompozitů s nanočásticemi stříbra. Kompozity se stříbrem byly připraveny borohydridovou redukční metodou buď přímou redukcí v disperzi oxidu křemičitého, nebo byly nanočástice stříbra vyredukovány samostatně a kompozit byl připraven v dalším kroku na základě adsorpce těchto nanočástic na částicích oxidu křemičitého. Připravený nanokompozit byl také testován jako katalyzátor pro redukcí 4-nitrofenolu na 4-aminofenol ve vodném prostředí za alkalických podmínek.

Velikosti částic a velikostní distribuce částic oxidu křemičitého byly určovány za pomoci dynamického rozptylu světla (DLS) a difrakce světla. Byly rovněž pořízeny snímky koloidních částic oxidu křemičitého a kompozitů oxidu křemičitého se stříbrem za využití transmisního elektronového mikroskopu a rastrovacího konfokálního mikroskopu. Obsah stříbra v kompozitech byl stanoven pomocí AAS. Katalytická aktivita byla stanovena za použití UV-VIS spektrofotometrie.

Koloidní částice připravené jednorázovou úpravou pH tvořily gel již během hydrolyzy. Velikost částic závisela na pH, protože v obou prostředích při pH 7 byla velikost částic menší než při pH 5. Koloidní částice připravené kontinuální úpravou pH tvořily gel až po 24 hodinách. Vliv pH na celý proces přípravy se projevoval tak, že ve vodném prostředí s rostoucím pH klesala velikost částic. V prostředí citronanu byla závislost na pH přesně opačná - s rostoucím pH naopak rostla velikost částic.

Kompozity se stříbrem připravené redukční metodou přímo v disperzi oxidu křemičitého vykazovaly odlišné vlivy pH v závislosti na disperzních prostředích. U částic oxidu křemičitého připravených v prostředí citronanu byl obsah stříbra v kompozitu menší při pH 5, ale obsah stříbra je srovnatelný pro kompozit připravený z oxidu křemičitého připraveného ve vodném prostředí při pH 7.

Obsah stříbra v kompozitu připraveném z oxidu křemičitého připraveného v roztoku citronanu při pH 7 byl srovnatelný s obsahem stříbra v obdobném kompozitu připraveném z oxidu křemičitého připraveného ve vodném prostředí při pH 5. Pokud byly nanočástice stříbra vyredukovány samostatně a poté došlo ke smíchání s koloidní disperzí oxidu křemičitého a adsorpci nanočástic stříbra, byly pozorovány obdobné trendy. Vliv přítomnosti citrátového aniontu se v tomto postupu projevil negativně, protože výsledné obsahy stříbra v kompozitu byly velmi malé. U obou metod obsahoval nejvíce stříbra kompozit připravený z koloidních částic oxidu křemičitého připravených ve vodném prostředí při pH 5.

U vzorku, kde byl kompozit připraven z koloidních částic oxidu křemičitého ve vodném prostředí při pH 7 a adsorpci nanočástic stříbra, byla stanovena katalytická aktivita. Vzorek se projevil jako katalyticky aktivní s výrazným autokatalytickým průběhem modelové reakce – redukce 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným ve vodném prostředí.

## SUMMARY

The preparation of colloidal silica particles by hydrolytic methods was studied. The influence of dispersion medium and pH (5 and 7) on the particle size was tested. Disperse medium was formed by demineralized water or solution of potassium citrate. The colloidal particles were also used for preparation of composites with silver nanoparticles by reduction method. Firstly, preparation of silver nanoparticles was performed in the colloidal silica dispersion. Secondly, preparation of silver particles was performed separately and then silica colloids were mixed with silver nanoparticles. The composite was tested as catalyst for the reduction of 4-nitrophenol in aqueous medium under alkaline conditions.

Particle size and size distribution of the silica particles were determined by dynamic light scattering (DLS) and diffraction of light. Images of colloidal silica particles and silica composites with silver were determined by transmission electron microscope and scanning confocal microscope. The content of silver in the composites was defined by atomic absorption spectrometry (AAS). The catalytic activity of composite was determined by UV-VIS spectrophotometer.

The colloidal particles prepared by direct adjustment of pH formed gel during hydrolysis. Particle size depended on pH, because at pH 7 particles had smaller size than at pH 5 in both disperse media. The colloidal particles prepared by continuous adjustment of the pH, formed gel after 24 hours. Primary particle size decreased with decreasing pH in aqueous citrate medium. On the contrary, primary particle size decreased with increasing pH in aqueous media.

The composites with silver were prepared by two different methods. In both methods, similar trends were observed. The composites of silica with silver in aqueous medium at pH 5 contained the most silver in both disperse media. The catalytic activity was studied. Composite prepared from colloidal silica particles in aqueous medium at pH 7, was shown as catalytically active.

## SEZNAM LITERATURY

- [1] I. A. Rahman, V. Padavettan, *J. Nanometer.*, vol. 2012, 1–15, 2012.
- [2] J. Hošek, *Úvod do nanotechnologie*, Praha : ČVUT, 2011.
- [3] L. Kvítek; A. Panáček, *Základy koloidní chemie*, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007.
- [4] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1988.
- [5] L. Bartovská, M. Šišková: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Praha: VŠCHT v Praze, 2005.
- [6] K. Komers, *Základy koloidní chemie*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996.
- [7] J. Pouchlý, *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, Praha: VŠCHT v Praze, 2008.
- [8] L. Kvítek, *Metody studia koloidních soustav*, Olomouc: Prozatímní učební text, 2006.
- [9] E. Ščukin, A. V. Percov; E. A. Amelinová: *Koloidní chemie*, Praha: Academia, 1990.
- [10] A. Goel, *Colloidal Chemistry*, New Delhi: Discovery Publishing House, 2006.
- [11] O. Fischer a kolektiv, *Fyzikální chemie*, Praha: SPN, 1983.
- [12] H. B. Weiser, *Inorganic Colloid Chemistry*, New York: John Wiley and Sons, Inc., 1933.
- [13] R. Brdička, *Základy fyzikální chemie*, Praha: Academia, 1977.
- [14] J. Novák, *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*, Praha: VŠCHT v Praze, 2008.
- [15] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, New York: Marcel Dekker, 1997.
- [16] P. Ghosh, *Colloid And Interface Science*, New Delhi: Phi Learning, 2009.
- [17] J. Kameníček, *Anorganická chemie*, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009.
- [18] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie prvků-první svazek*, Praha: Informatorium, 1993.
- [19] C. Housecroft, E. A. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2005.



- [20] F. Ursík, *Anorganická chemie nekovů*, Praha: VŠCHT, 2001.
- [21] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganická chemie*, Praha: Academia, 1973.
- [22] H. Remy, *Anorganická chemie-I.díl*, Praha: SNTL, 1971.
- [23] H. E. Bergna, W. O. Roberts, *Colloidal silica: Fundamentals And Applications*, FL: CRC Taylor, 2006.
- [24] Z. C. Huang Ke-zhi, Xiong Yan, Gong Yun, *J. Wuhan Univ. Technol.*, 19 (2), 7–10, 2004.
- [25] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 69 (26), 62–69, 1968.
- [26] H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Chem. Rev.*, 108 (9), 3893–3957, 2008.
- [27] C. Y. Jung, J. S. Kim, T. S. Chang, S. T. Kim, H. J. Lim, S. M. Koo, *Langmuir*, 26 (8), 5456–5461, 2010.
- [28] F. Li, X. Yu, H. Pan, M. Wang, X. Xin, *Sol. Sci.*, vol. 2, 767–772, 2000.
- [29] H. Gao, J. Yang, *Mod. App. Sci.*, 4 (9), 152–156, 2010.
- [30] R. Landsiedel, L. Ma-Hock, A. Kroll, D. Hahn, J. Schnekenburger, K. Wiench, W. Wohlleben, *Adv. Mater.*, 22 (24), 2601–2627, 2010.
- [31] L. K. Adams, D. Y. Lyon, P. J. J. Alvarez, *Water Res.*, 40 (19), 3527–3532, 2006.
- [32] H. Nishimori, M. Kondoh, K. Isoda, S. I. Tsunoda, Y. Tsutsumi, K. Yagi, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 72 (3), 496–501, 2009.
- [33] <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf> (citováno 16. 3. 2014)
- [34] M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, A. Takahara, *Langmuir*, 21 (16), 7299–7302, 2005.
- [35] B. W. Jo, C. H. Kim, G. Tae, J. B. Park, *Constr. Buil. Mater.*, 21(6), 1351–1355, 2007.
- [36] Q. Chaudhry, L. Castle, *Trends Food Sci. Tech*, 22 (11), 595–603, 2011.
- [37] J. M. Bertholet, *Composite materials: Mechanical behavior and structural analysis*, New York: Springer, 1999.
- [38] J. M. Lee, D. W. Kim, T. H. Kim, S. G. Oh, *Mater. Lett.*, 61 (7), 1558–1562, 2007.
- [39] Z. Deng, M. Chen, L. Wu, *J. Phys. Chem. C*, 11692–11698, 111 (31), 2007.
- [40] Y. H. Kim, D. K. Lee, H. G. Cha, C. W. Kim, Y. C. Kang, Y. S. Kang, *J. Psych. Chem. B*, 110 (49), 24923–8, 2006.