

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Stabilizace nanočástic stříbra pomocí přírodních  
vysokomolekulárních látek**

**Diplomová práce**

Autor: Silvie Pelánová

Studijní program: N1407 Chemie

Studijní obor: Učitelství chemie pro SŠ – Učitelství biologie pro SŠ

Vedoucí práce: RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

Forma studia: prezenční

## Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací na téma Stabilizace nanočástic stříbra pomocí přírodních vysokomolekulárních látek zpracovala samostatně pod vedením RNDr. Aleše Panáčka, Ph.D. a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci .....

.....

Silvie Pelánová

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu diplomové práce RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D., za odborné vedení, připomínky, cenné rady a trpělivost při zpracovávání diplomové práce.

## Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora	Bc. Silvie Pelánová
Název práce	Stabilizace nanočástic stříbra pomocí přírodních vysokomolekulárních látek
Typ práce	Diplomová
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2010
Abstrakt	<p>Koloidní disperze obsahují částice o velikosti v rozsahu 1 - 1000 nm. Díky těmto rozměrům respektive díky velké ploše fázového rozhraní mezi disperzním prostředím a disperzním podílem vykazují koloidní částice stříbra řadu ojedinělých vlastností. Agregací koloidní částice ztrácí svůj rozměr a tedy i své ojedinělé vlastnosti, a proto je potřeba částice proti agregaci stabilizovat.</p> <p>Cílem předložené diplomové práce bylo studium agregátní stability koloidních částic stříbra vybranými vysokomolekulárními látkami. Koloidní částice stříbra připravené redukcí diaminstříbrného komplexu maltózou v alkalickém prostředí byly stabilizovány kaseinem, želatinou, alginátem sodným a 2-hydroxyethylcelulózou.</p> <p>Agregátní stabilita koloidních částic stříbra stabilizované i nestabilizované disperze byla ověřována na základě dat získaných z elektrolytické koagulace vodnými roztoky PDDA, <math>\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> a <math>\text{NaCl}</math>. Z elektrolytické koagulace koloidní disperze stříbra byly získány hodnoty kritické koagulační koncentrace (CCC).</p> <p>Získaná data a hodnoty CCC prokázaly posílení agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované kaseinem a želatinou. V případě alginátu a 2-hydroxyethylcelulózy nebylo prokázáno zvýšení agregátní stability koloidní disperze stříbra.</p>
Klíčová slova	koloidní částice stříbra, agregátní stabilita, stabilizace, kritická koagulační koncentrace,
Počet stran	82
Jazyk	Český

## Bibliographical identification

Autor's first name and surname Bc. Silvie Pelánová

Title Stabilization of Silver Nanoparticles by Natural Highmolecular Substances

Type of thesis Master

Department Department of Physical Chemistry

Supervisor RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

The year of presentation 2010

Abstract Colloidal dispersions contain particles ranging in size from 1 to 1000 nm. Due to these sizes, or the large area of the phase interface between the dispersion environment and the dispersion part, the colloidal silver particles have a number of unique properties. However, they lose their sizes along with their unique properties by aggregation, therefore they must be stabilized against aggregation.

The goal of the presented thesis was to study the aggregate stability of colloidal silver particles and their stabilization by selected high-molecular substances. The colloidal silver particles, prepared by the reduction of silver diamine complex by maltose in the alkaline environment, were stabilized by casein, gelatine, alginate and 2-hydroxyethylcellulose.

The aggregate stability of colloidal silver particles in the stabilized and non-stabilized dispersion was verified on the basis of data acquired of electrolytic coagulation by PDDA, NaCl and CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O aqueous solutions. The values of critical coagulation concentration (CCC) were acquired of the electrolytic coagulation of colloidal silver dispersion.

The data and the CCC values acquired prove that the aggregate stability was enhanced when the colloidal silver dispersion was stabilized by casein and gelatine. In case of alginate and 2-hydroxyethylcellulose an increase in the aggregate stability of colloidal silver dispersion was not proved.

Keywords Colloidal silver particles, aggregate stability, stabilization, critical coagulation concentration

Number of pages 82

Language Czech

ÚVOD.....	9
TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1. DISPERSNÍ SOUSTAVY.....	10
1.1 Charakteristika a rozdělení disperzních soustav .....	10
1.2 Koloidně disperzní soustavy .....	10
1.2.1 Lyofobní koloidy .....	12
1.2.2 Lyofilní koloidy .....	13
1.2.3 Asociativní (micelární) koloidy .....	14
1.3 Kinetické vlastnosti .....	15
1.3.1 Tepelný pohyb disperzních částic .....	16
1.4 Reologické vlastnosti.....	17
1.4.1 Viskozita koloidně disperzních systémů s kapalným disperzním prostředím	17
1.5 Optické vlastnosti .....	18
1.5.1 Rozptyl světla .....	18
1.6 Elektrické vlastnosti.....	19
1.6.1 Elektrická dvojrstva .....	19
1.7 Stabilita koloidů.....	22
1.7.1 Křivka interakční energie .....	22
1.7.2 Elektrostatická stabilizace .....	24
1.7.3 Vliv elektrolytu na stabilitu koloidních soustav .....	24
1.7.4 Sterická stabilizace.....	27
2. KOLOIDNÍ ČÁSTICE STŘÍBRA .....	30
2.1 Příprava koloidních částic stříbra .....	30
2.2 Stabilizace koloidních částic stříbra .....	32
2.3 Použití koloidních částic stříbra .....	35
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	37
3. LABORATORNÍ VYBAVENÍ .....	37

3.1 Chemikálie .....	37
3.2 Přístroje .....	37
4 PŘIPRAVA KOLOIDNÍHO STŘÍBRA .....	38
4.1 Postup přípravy koloidního stříbra .....	38
4.2 Stabilizace koloidních částic stříbra .....	39
4.3 Studium stabilizace nanočástic stříbra .....	39
5. VÝSLEDKY A DISKUZE .....	42
5.1 Studium agregátní stability nestabilizované disperze koloidních částic stříbra ....	42
5.1.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA .....	42
5.1.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	45
5.1.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl .....	47
5.2 Studium agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované želatinou.....	51
5.2.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA .....	51
5.2.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	54
5.2.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl .....	56
5.3 Studium agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované kaseinem .....	59
5.3.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA .....	59
5.3.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	61
5.3.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl .....	63
5.4 Studium agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované alginátem sodným.....	65
5.4.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA .....	65
5.4.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	68
5.4.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl .....	70
5.5 Studium agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované 2-hydroxyethyl celulózou .....	72
5.5.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA .....	72
5.5.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	74

5.5.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl .....	75
ZÁVĚR .....	78
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	80



# ÚVOD

Koloidní chemie je v současné době významným samostatným vědním oborem, který se neustále rozvíjí. Vlastností koloidních částic se v posledních několika letech velmi intenzivně využívá v mnoha technologických oborech. První zmínky o používání a přípravě koloidních částic jsou zaznamenány již z dob starého Egypta. První vědecké studie však pocházejí z 19. století, kdy v druhé polovině 19. století prováděl výzkum s koloidními materiály Michael Faraday a toto období je považováno za období položení základů koloidní chemie. [1]

Koloidní systémy díky malým rozměrům částic a velké plochy fázového rozhraní vykazují řadu ojedinělých vlastností, jako jsou vlastnosti kinetické, optické, reologické a elektrické. Tyto vlastnosti jim umožňují využití v Ramanově povrchem zesílené spektroskopii, jako senzorů nebo katalyzátorů. V současné době je intenzivně zkoumána antibakteriální aktivita koloidních částic stříbra v důsledku rezistence bakterií vůči antibiotikům. [2]

Koloidní částice jsou z hlediska stability agregátně nestabilní – jsou velmi citlivé na přítomnost různých látek, především elektrolytů. Pokud dojde k agregaci koloidních částic, dojde také ke ztrátě jejich významných vlastností, jako jsou např. optické vlastnosti nebo antibakteriální aktivita. Proto jsou v současné době také zkoumány možnosti stabilizace koloidních částic stříbra zabraňující jejich koagulaci. Koloidní částice mohou být stabilizovány stericky polymerními látkami a neionickými surfaktanty nebo elektrostaticky použitím ionických surfaktantů.

Předložená diplomová práce se zabývá studiem stabilizace nanočástic stříbra přírodními vysokomolekulárními látkami. Ke stabilizaci byly vybrány přírodní látky ze skupiny bílkovin – kasein a želatina, a látky ze skupiny polysacharidů – alginát sodný a 2-hydroxyethyl celuloza. Cílem diplomové práce je prozkoumat agregátní stabilitu připravených koloidních disperzí stabilizovaných přírodními vysokomolekulárními látkami a zjistit jejich kritické koagulační koncentrace.

# TEORETICKÁ ČÁST

## 1. DISPERZNÍ SOUSTAVY

### 1.1 Charakteristika a rozdělení disperzních soustav

Disperzní soustavy jsou soustavy tvořené spojitým disperzním prostředím, v němž je ve formě částic rozptýlena disperzní fáze (disperzní podíl). Částice disperzní fáze mohou být různě velké. Jemnost, s jakou je disperzní podíl rozptýlen v disperzním prostředí, udává stupeň disperzity, což je převrácená hodnota velikosti průměru částic. Podle stupně disperzity rozdělujeme disperzní soustavy na analytické, koloidní a hrubé disperzní soustavy. Jednotlivé soustavy nejsou od sebe odděleny ostrou hranicí. [3]

Tabulka č. 1: Členění disperzních soustav podle stupně disperzity. [1]

disperzní soustava	velikost dispergovaných částic
analytická disperze	$d < 10^{-9} \text{ m}$
koloidní disperze	$10^{-9} \text{ m} < d < 10^{-6} \text{ m}$
hrubá disperze	$d > 10^{-6} \text{ m}$

Disperzní soustavy lze členit i podle dalších kritérií, jako jsou počet fází v systému, tvar částic, skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu.

### 1.2 Koloidně disperzní soustavy

Koloidně disperzní soustavy vykazují řadu ojedinělých vlastností, které vycházejí z rozměrů koloidních částic, resp. z jejich velké plochy fázového rozhraní mezi

disperzním podílem a disperzním prostředím. Koloidní disperze obsahují částice s rozměrem přibližně od 1 nm do 1000 nm. [3]

Koloidní soustavy, ve kterých jsou přítomny částice různých velikostí, jsou soustavy polydisperzní. Tyto soustavy jsou charakterizovány tzv. distribuční funkcí, která rozděluje částice podle velikosti do několika tříd. Výsledkem této funkce je distribuční křivka. Soustavy, ve kterých se vyskytují stejně velké částice, jsou vzácné a jsou označovány jako monodisperzní. [3]

Koloidní soustavy rozdělujeme podle několika kritérií na skupiny s podobnými vlastnostmi. Na základě skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí rozdělujeme koloidní disperze podle následující tabulky: [3]

Tabulka č. 2: Členění koloidně disperzní soustavy podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí

disperzní prostředí	disperzní fáze	koloidní soustavy
plynné	plynný	netvoří
	kapalný	aerosoly
	pevný	aerosoly
kapalné	plynný	pěny
	kapalný	emulze
	pevný	lyosoly
pevné	plynný	tuhé pěny
	kapalný	tuhé emulze
	pevný	tuhé soly

Podle vlastností fázového rozhraní mezi kapalným disperzním prostředím a pevným disperzním podílem dělíme koloidní soustavy na lyofilní, lyofobní a asociativní. [3]

### 1.2.1 Lyofobní koloidy

Lyofobní koloidy jsou heterogenní disperzní systémy s ostrým fázovým rozhráním. Disperzní podíl a disperzní prostředí představují dvě různé fáze. Tyto koloidy jsou nestabilní a snadno u nich dochází ke koagulaci a následné sedimentaci. Tento děj je ireversibilní, protože destabilizovaný systém není možné převést zpět na koloidní formu. Lyofobní koloidy jsou tvořeny především látkami anorganické povahy (Ag, Au, S, AgI, Fe(OH)<sub>3</sub>). [1;3]

Z hlediska velikosti částic leží koloidní systémy mezi pravými roztoky a hrubými disperzemi, proto lze tyto systémy připravit dvěma cestami. Zmenšováním větších částic dispergačními metodami, nebo naopak stmelováním menších částic analytických disperzí kondenzačními metodami. V obou případech musí být přítomny látky zabraňující koagulaci a flokulaci. [1]

Podle způsobu, kterým disperze vzniká, dělíme dispergační metody na mechanické, chemické, elektrochemické a na dispergace ultrazvukem. [1]

Při mechanickém rozměňování jsou hrubé částice drceny tlakem, úderem nebo jsou roztírány. K těmto účelům jsou používány kulové mlýny, koloidní mlýny nebo stroje na tření. Vzniklé částice jsou nestabilní a mají tendenci koagulovat nebo flokulovat. Proto je k disperznímu prostředí přidáván stabilizátor, který vytváří bariéru a zpomaluje nebo zabraňuje koagulaci. [1]

Rozměňování pomocí ultrazvuku se používá u látek s malou pevností. Ultrazvukové vlny vyvolávají v látkách periodické stlačování a roztahování látky, což vede k narušení tuhé fáze a rozpadu na koloidní částice. Při této metodě vznikají disperzní soustavy o vyšším stupni disperzity. [1]

Metody elektrické jsou založeny na elektrickém rozprašování kovu, jehož podstatou je odtrhávání částic z elektrod vlivem elektrického oblouku mezi elektrodami. Při této metodě není třeba přidávat stabilizátor, protože vzniká sám během reakce. Funkci stabilizátoru mají malá množství oxidů těchto kovů, vznikající při elektrickém rozprašování kovu. [1]

Lyosoly je možné připravit pochodem, při kterém je sraženina vzniklá koagulací převedena zpět na sol, tzv. peptizací. Peptizaci lze provádět buď promýváním sraženiny vodou nebo přidáním peptizátoru (látky adsorbující se na povrchu částic a stabilizující koloidní soustavu). [3]

Kondenzační metody přípravy koloidních roztoků jsou založeny na kondenzaci malých částic za vzniku částic koloidních. Ke vzniku koloidních částic kondenzací je potřeba, aby byl systém přesycený. Toho lze dosáhnout změnou fyzikálně chemických podmínek (změnou teploty, tlaku nebo změnou složení rozpouštědla) nebo chemickými reakcemi, při kterých je rozpuštěná látka přeměněna na látku jinou, v daném disperzním prostředí nerozpustnou. [1]

### 1.2.2 Lyofilní koloidy

Lyofilní koloidy jsou homogenní koloidní systémy, u kterých fázové rozhraní není vymezeno tak ostře. Disperzní prostředí a disperzní podíl vytváří jednu fázi. K těmto roztokům není třeba přidávat stabilizátor, jsou stabilizovány účinkem interakce elektrických vrstev a solvatace. Solvatace je děj, při kterém si koloidní částice k sobě poutá molekuly rozpouštědla a vytváří solvatační obal. Při slabé solvataci jsou koloidní částice citlivé k přidavku elektrolytu a koagulují. Pokud je solvatace silná, částice jsou odolné proti koagulaci v přítomnosti elektrolytu. Částice mohou být zbaveny solvatační vrstvy přidávkou desolvatačního činidla nebo tzv. vysolováním. Je to pochod, při kterém je k roztoku přidáno velké množství elektrolytu, jehož ionty soutěží s makromolekulou o hydratační vodu. [1;3]

Tyto koloidy jsou schopny samovolného vzniku pouhým rozpouštěním. Jedná se o pravé roztoky vysokomolekulárních látek označovaných jako molekulární koloidy. Po destabilizaci je možné tyto roztoky vrátit do koloidní formy, proto je můžeme označovat i jako reversibilní koloidy. [3]

Disperzní částice lyofilních koloidů netvoří shluky malých částic, ale jedná se o jednotlivé molekuly velkých rozměrů. Látky tvořené molekulami o molární hmotnosti 10 – 15 kg/mol se nazývají vysokomolekulární. Vysokomolekulární látky mohou mít

povahu anorganických nebo organických látek. Do skupiny anorganických vysokomolekulárních látek řadíme lineární polymery (amorfní síra, selen), síťovité polymery (grafit, mastek) a trojrozměrné polymery (diamant, křemík). Do skupiny organických vysokomolekulárních látek řadíme přírodní vysokomolekulární látky (bílkoviny, vyšší polysacharidy), deriváty přírodních látek (deriváty celulózy, bílkovin) a syntetické vysokomolekulární látky (nylon, silon, fenolformaldehydové pryskyřice). [1]

Molekuly vysokomolekulárních elektrolytů obsahují ve své molekule funkční skupiny, které mohou být různé povahy. Tyto elektrolyty mohou v roztoku disociovat a nést tedy elektrický náboj. Pokud jsou v roztoku disociovány polyelektrolyty nesoucí kyselou skupinu ( $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ), makromolekula bude mít záporný povrchový náboj. Bude-li disociovat polyelektrolyt se zásaditou funkční skupinou ( $-\text{NH}_3^+$ ), makromolekula bude mít kladný povrchový náboj. Při disociaci amfoterního polyelektrolytu nesoucího jak kyselou, tak i zásaditou funkční skupinu bude znaménko povrchového náboje záviset na pH prostředí. V kyselé oblasti pH disociují zásadité skupiny a povrchový náboj makromolekul je kladný. V zásadité oblasti pH disociují kyselé skupiny a povrchový náboj je záporný. [3]

Lyofilní koloidy jsou agregátně i kineticky vysoce stálé. Jedinou oblastí, ve které ztrácejí svoji vysokou stabilitu, je oblast izoelektrického bodu. V této oblasti disociuje stejný počet kyselých a zásaditých funkčních skupin v amfoterní molekule, nedochází k vytvoření elektrické dvojvrstvy a makromolekula je elektroneutrální. [3]

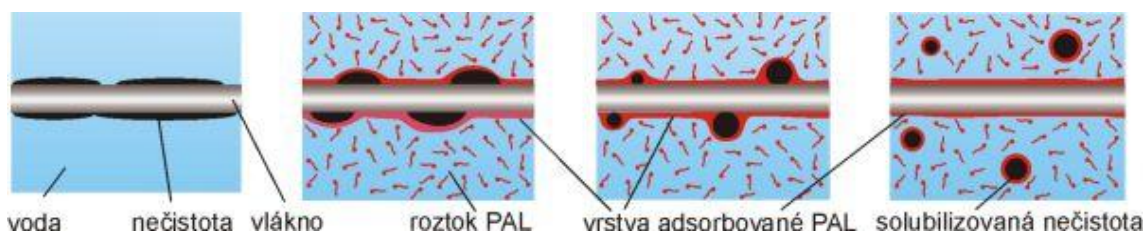
### 1.2.3 Asociativní (micelární) koloidy

Zvláštním případem koloidních soustav jsou asociativní koloidy, pro které je charakteristická tvorba micel. Micely vznikají asociací amfifilních molekul povrchově aktivních látek (PAL). Amfifilní molekula je tvořena hydrofilní polární skupinou ( $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) a hydrofobním uhlovodíkovým řetězcem. Tyto systémy jsou termodynamicky stabilní. Nemají pevně definované fázové rozhraní, protože u nich dochází k neustálé výměně PAL mezi micelou a disperzním prostředím. Micela je tedy

dynamický útvar. V současné době mají nejširší uplatnění organické povrchově aktivní látky. [3]

Vznik micely je dán tzv. kritickou micelární koncentrací (CMC – critical micelar concentration). PAL musí mít tedy větší rozpustnost, než je CMC, jinak nemůže dojít k tvorbě micely. U PAL, které této koncentrace nedosahují, je potřeba je zahřát na tzv. Krafftovu teplotu  $T_k$ , při které PAL dosahují CMC a vytvářejí micely. [3]

Významnou vlastností asociativních koloidů je solubilizace. Je to pochod, při kterém jsou PAL schopné rozpouštět látky, které jsou jinak v disperzním prostředí nerozpustné. Solubilizace je v praxi využíváno při tzv. detergenci. PAL látky se adsorbují na povrch znečištěné látky a na povrch přilínající nečistoty a tím sníží povrchové napětí mezi nečistotou a roztokem. Nečistoty se sbalí, uvolní se z povrchu a přecházejí do roztoku uzavřené v micelle mezi PAL. [3]



Obr. č. 1: Průběh odlučování nečistoty z textilního vlákna působením detergentu [4]

### 1.3 Kinetické vlastnosti

Kinetické vlastnosti disperzních systému jsou dány tepelným pohybem disperzních částic, jehož intenzita záleží nejen na teplotě, ale především také na velikosti a tvaru částic. [5]

### 1.3.1 Tepelný pohyb disperzních částic

Molekuly disperzního prostředí obklopující koloidní částice se pohybují tepelným pohybem. Při tomto pohybu narážejí na koloidní částice a uvádějí je do pohybu. Nárazy na koloidní částice jsou náhodné, proto se částice posunují v prostoru o náhodnou dráhu v náhodném směru. Částice vykonávají chaotický pohyb nazývaný Brownův pohyb. Čím vyšší je teplota a částice mají menší rozměry, tím je jejich pohyb intenzivnější. Brownův pohyb se projevuje především v difúzi, sedimentaci a také má vliv na stabilitu koloidních soustav. [1;3]

### 1.3.2 Difúze, sedimentace, osmóza, osmotický tlak

V soustavách s koncentračním gradientem dochází v důsledku pohybu částic k samovolnému vyrovnávání koncentrací difúzí. Koloidní částice se snaží rovnoměrně rozptýlit v celém objemu soustavy. U velkých částic proti tomuto působí gravitační síly a částice sedimentují. Kinetická stálost je závislá na poměru rychlosti difúze a sedimentace. Vlivem difúze působící proti sedimentaci jsou částice pod 100 nm kineticky stálé – udržují se v celém objemu disperzní fáze. [3]

Při vyrovnávání různých koncentrací přes semipermeabilní membránu nastává děj zvaný osmóza. Přes tuto membránu projdou pouze částice rozpouštědla, protože částice větších rozměrů neprojdou přes otvory v semipermeabilní membráně. Tlak, který působí proti osmóze, se nazývá osmotický tlak. Osmózy lze využít ke stanovení hmotnosti a velikosti dispergovaných částic, k určení molární hmotnosti makromolekulárních látek, tvořících disperzní podíl a k separaci koloidů od nízkomolekulárních látek. [3]



## 1.4 Reologické vlastnosti

Reologie se zabývá tokem a deformací hmoty vlivem působení vnějších mechanických sil.

Rozlišujeme tři typy chování hmoty:

- Elastické chování – deformace vymizí po odstranění vnějších sil
- Viskózní chování – deformace zůstává zachována po odstranění vnějších sil
- Viskoelastické chování – odezva hmoty na působící vnější síly závisí na době působení

Pro řadu koloidně disperzních systémů je charakteristické koloidně disperzní chování. Reologické chování koloidně disperzních soustav je závislé na koncentraci, velikosti a tvaru částic a na interakcích mezi částicemi a částicemi a disperzním prostředím. [1;3]

### 1.4.1 Viskozita koloidně disperzních systémů s kapalným disperzním prostředím

Látku, která při sebemenším působení síly teče, považujeme za kapalinu. Proti toku kapaliny působí síly, které označujeme jako vnitřní tření neboli viskozita. Kapaliny, jejichž chování se řídí Newtonovým zákonem viskozního toku,

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx}, \quad (1)$$

kde  $\eta$  je dynamický viskozní koeficient [Pa.s],  $S$  je plocha vrstvy, na kterou působí síla  $F$  a  $\frac{dv}{dx}$  je gradient rychlosti, se nazývají newtonovské. Mezi tyto kapaliny patří

běžné čisté kapaliny a pravé roztoky. Kapaliny, u nichž je dynamická viskozita závislá na rychlosti proudění, se neřídí Newtonovým zákonem. Mezi tyto kapaliny patří koloidní roztoky, emulze nebo suspenze. Tyto kapaliny se chovají jako nenewtonovské. [3]

## 1.5 Optické vlastnosti

K význačným vlastnostem disperzních soustav patří jejich optické vlastnosti. Při průchodu paprsku disperzním prostředím dochází k zeslabení jeho intenzity v důsledku pravé absorpce a rozptylu. Velikost efektů závisí na charakteru disperzní soustavy. U analytických disperzí převládá pravá absorpce, zatímco u koloidních soustav převládá rozptyl světla. [1]

### 1.5.1 Rozptyl světla

Klasická teorie rozptylu světla byla popsána Rayleigtem na základě elektromagnetické teorie světla. Světelný paprsek představující elektromagnetické záření při průchodu hmotným prostředím vyvolává polarizaci molekul. Při polarizaci molekul se vytvářejí indukované dipóly a každá z těchto molekul se stává zdrojem záření o téže vlnové délce. Rayleightova teorie je omezena pouze na malé kulové částice nevykazující vlastní absorpci světla a dostatečně od sebe vzdálené. [1;3]

Rozptyl světla je jev, při kterém je kvantum přijaté energie zpětně emitováno ve formě světelné energie. Při průchodu primárního paprsku soustavou je intenzita prošlého paprsku nižší než intenzita paprsku vstupujícího. Proto jsou koloidní disperze v tenkých vrstvách obvykle v procházejícím světle čiré. V tlustých vrstvách se objevuje jemný zákal pozorovatelný pouhým okem. [1]

Při bočním pozorování průchodu úzkého svazku paprsků koloidní disperzí se svazek paprsku jeví jako světelný kužel tzv. Tyndallův kužel. Na principu rozptylu záření

pracuje ultramikroskop, ve kterém nejsou přímo pozorovány částice, ale světlo rozptýlené koloidními částicemi. Tento jev pozorovatelný ultramikroskopem je nazýváám jako Tyndallův jev. [1;3]

Použijeme-li jako zdroj záření koherentní světlo (laser), dojde po jeho interakci s koloidními částicemi k interferenci rozptýleného záření. Částice se pohybují difúzním pohybem, který způsobuje kolísání intenzity rozptýleného záření v čase okolo průměrné hodnoty. Jedná se o tzv. dynamický rozptyl světla (DLS – Dynamic Light Scattering). Na principu dynamického rozptylu světla pracuje řada přístrojů umožňující stanovit velikostní distribuci částic. [1;3]

## **1.6 Elektrické vlastnosti**

Elektrické vlastnosti koloidních systémů jsou ovlivňovány elektrickým nábojem, který vzniká v oblasti fázového rozhraní. Náboj na povrchu částic může vznikat disociací iontů z povrchu pevné látky a stejně tak může náboj vznikat selektivní adsorpcí jednotlivých iontů z roztoku. Pevné látky uvolňují ionty, pokud jsou ponořeny do roztoku s vysokou permitivitou. Tímto rozpouštědlem může být voda nebo jiná polární rozpouštědla. V roztoku s nízkou permitivitou, jako jsou nepolární rozpouštědla, nedochází k disociaci. Vzniklý náboj na fázovém rozhraní má vliv na stabilitu koloidů, které při rozptýlení ve vodném prostředí získávají náboj. [6]

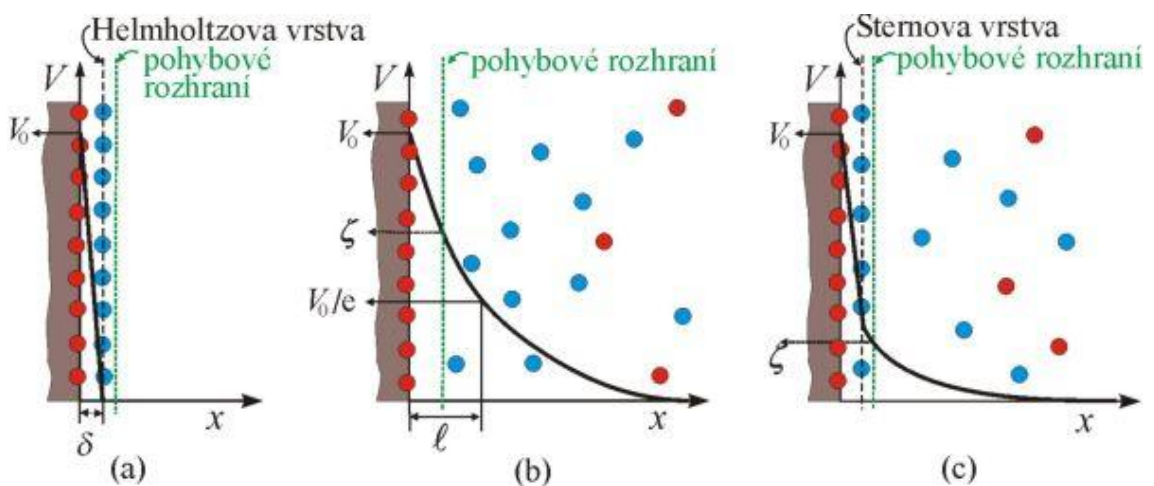
### **1.6.1 Elektrická dvojvrstva**

Nabitý povrch při styku s roztokem k sobě přitahuje protiionty, a vytváří tak útvar složený ze dvou vrstev opačně nabitých iontů, tzv. elektrickou dvojvrstvou. Elektrická dvojvrstva byla popsána na základě několika různých modelů. [1;3]

První pojetí elektrické dvojvrstvy bylo popsáno Helmholtzem, který chápal elektrickou dvojvrstvu jako uniformně nabitý povrch, přitahující k sobě opačně nabité ionty. Tyto protiionty jsou považovány za bodové náboje. [7]

Helmholtzův model byl doplněn Gouyem a Chapmanem. Ve skutečnosti je situace složitější, protože je z povrchu částice disociována větší hustota iontů. Mezi disociovanými ionty působí odpuzivé síly. Zároveň odtržením iontů se při povrchu generuje elektrické pole, díky kterému jsou ionty přitahovány silnějšími přitažlivými silami. Proti těmto silám působí tepelný pohyb iontů, který je příčinou rozptýlení protiiontů v prostoru a zabraňuje tak jejich shromažďování na fázovém rozhraní. Tyto ionty rozptýlené v prostoru vytváří difúzní dvojvrstvu. [6;7;8]

Stern v popisu elektrické dvojvrstvy zvažoval i konečné rozměry iontů a jejich specifické neelektrické interakce. Podle Sterna je vnější vrstva iontů vázána k vnitřní vrstvě elektrostatickými a adsorpčními silami. Těsně přiléhající vrstva protiiontů je vázána především adsorpčními silami a je označována jako tzv. Sternova vrstva, která společně s ionty vázanými na povrchu částice tvoří kompaktní vrstvu. Protiionty ve větší vzdálenosti od částice jsou vázány elektrostatickými silami a tvoří difúzní vrstvu. [3;7]



Obr. č. 2: Modely elektrické dvojvrstvy [4]

- a) Helmholtzův model   b) Gouyův – Chapmanův model   c) Sternův model

Při pohybu částice s elektrickou dvojvrstvou vůči roztoku dochází k rozdělení elektrické dvojvrstvy na dvě části. Jedna část je tvořena kompaktní vrstvou, která ulpívá na povrchu částice a pohybuje se s ní. Druhá část je tvořena difúzní vrstvou, která se na tuhou látku neváže, ale pohybuje se s kapalinou. Rozhraní, které odděluje tyto části, se nazývá jako pohybové rozhraní. Na tomto rozhraní se ustavuje elektrokinetický neboli zeta potenciál. Hodnota tohoto potenciálu je závislá na pohyblivosti částic, nikoliv na jejich velikosti. K jeho měření je využíváno elektrokinetických jevů. [3]

Šířka elektrické dvojvrstvy je označována jako Debyeho šířka  $\kappa^{-1}$ . Debyeho šířka má vliv na stabilitu koloidní disperze a určuje míru snížení povrchového potenciálu se vzdáleností od povrchu při elektrolytické koagulaci. Na hodnotu Debyeho šířky má vliv koncentrace elektrolytu a typ iontu. [7]

Při pohybu elektricky nabitých částic disperzní fáze vůči roztoku nastávají elektrokinetické jevy. Mezi tyto jevy řadíme elektroforézu, elektroosmózu, sedimentační potenciál a proudový potenciál. Tyto jevy mají velký význam pro studium elektrických vlastností fázového rozhraní, především pro stanovení hodnot elektrokinetického potenciálu. [3]

Je-li disperzní systém umístěn do vnějšího elektrického pole, dochází jeho vlivem k pohybu částic s elektrickou dvojvrstvou směrem k elektrodám. Nastává děj zvaný elektroforéza. Využívá se k separaci koloidních částic, zejména biologicky významných makromolekul. [3]

Elektroosmóza je jev, při kterém vlivem stejnosměrného elektrického proudu protéká kapilárou kapalina a na stěně kapiláry dochází k vytvoření elektrické dvojvrstvy. Elektroosmózy je využíváno k odvodňování práškových materiálů či k vysušování porézních materiálů, využití nachází také v analytické chemii ke kvantitativnímu a kvalitativnímu stanovení chemických látek. [3]

Proudový potenciál vzniká při ustanovení rozdílných potenciálů mezi oběma konci kapiláry v důsledku působení mechanických sil při protékání elektrolytu kapilárou.

Sedimentační potenciál vzniká mezi elektrodami umístěnými v různé výšce sloupce v důsledku sedimentace elektricky nabitých částic. [3]

## 1.7 Stabilita koloidů

Stabilitou heterogenních systémů se rozumí schopnost systému bránit se dějům, které vedou ke změně jejich struktury, stupně disperzity nebo ke změně rozdělení částic podle rozměrů.

Pojem stabilita má dva odlišné významy v kontextu s koloidními disperzemi. Rozlišujeme stabilitu kinetickou a agregátní. Kinetická stabilita představuje stabilitu, při které částice nesedimentují. Agregátně stabilní soustava odolává procesům vedoucím k agregaci částic. Koloidní systémy z hlediska stability řadíme mezi agregátně nestabilní. V koloidních systémech je disperzní podíl rozptýlen na malé částice s velkou plochou fázového rozhraní a s velkou mezifázovou energií. [1]

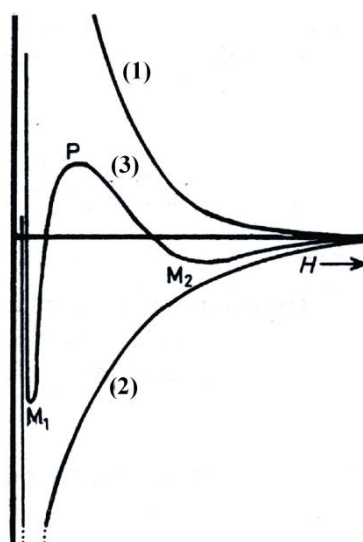
### 1.7.1 Křivka interakční energie

Mezi koloidními částicemi pohybujícími se v disperzním prostředí působí síly přitažlivé a odpuzivé. Výsledkem lineární kombinace příspěvků přitažlivých a odpuzivých sil dvou vzájemně se vzdalujících částic je tzv. křivka interakční energie. Hlavními částmi této křivky jsou primární minimum  $M_1$ , sekundární minimum  $M_2$  a primární maximum  $P$ .

V primárním minimu  $M_1$  působí přitažlivé síly, které jsou větší než síly odpuzivé, a proto se částice po přiblížení na určitou vzdálenost spojují. Spojení částic v primárním minimu je ireversibilní. V tomto minimu se soustava nachází ve stavu s nejnižší energií. K tomu, aby se částice spojily a soustava se dostala do stavu s nejnižší energií, je nutno překonat energetickou bariéru dodáním aktivační energie.

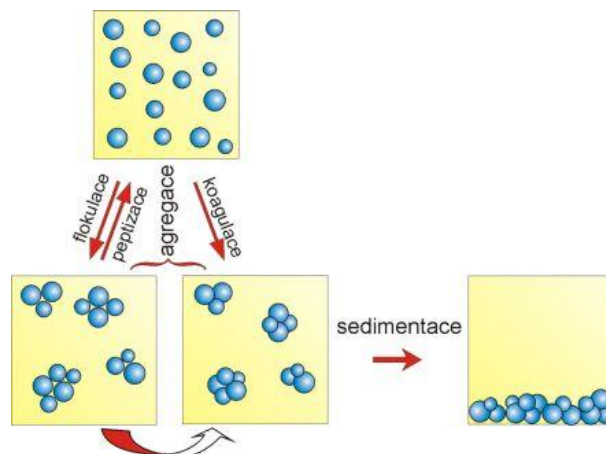
V primárním maximu  $P$  působí jako dominantní síly elektrostatické interakce, díky kterým částice odolávají těsnému přiblížování a nedochází k jejich spojování. V této oblasti je koloidní soustava stabilní.

V sekundárním minimu  $M_2$  dochází k poklesu interakční energie působením přitažlivých sil, které jsou o něco větší než síly odpudivé. V tomto případě je možné částice převést zpět na částice koloidní velikosti zředěním roztoku elektrolytu. Tato reakce je tedy reversibilní. [3;6;7]



Obr. č. 3: Křivka interakční energie (3) v závislosti na rostoucí vzdálenosti částic  $H$ , (1) křivka odpudivých sil, (2) křivka přitažlivých sil [3]

Obecným předpokladem pro stabilitu koloidních soustav je dostatečná bariéra, která udržuje koloidní systémy v metastabilní poloze tj. v poloze s určitou povrchovou energií. Pokud tato bariéra chybí, mohou nastat pochody, které vedou ke spojování částic, a tím ke snižování energie. Tyto pochody obecně nazýváme agregací. Při agregaci mohou nastat dva případy shlukování částic. Pokud mezi částicemi působí silné přitažlivé síly, povrchy částic se dostanou do těsné blízkosti a koagulují. V koagulátech jsou částice poutány silnými přitažlivými silami a většinou není možné převést je zpět na koloidní částice. Pokud mezi částicemi působí přitažlivé síly na velké vzdálenosti, částice nepřijdou do těsného kontaktu a mluvíme o flokulaci. Ve flokulátech jsou částice poutány slabými přitažlivými silami a je možné je převést zpět na koloidní částice. Agregaci je možno zabránit elektrostickou nebo stérickou stabilizací. [3;6;7]



Obr. č. 4: Agregace disperzních částic [4]

### 1.7.2 Elektrostatická stabilizace

Při elektrostatické stabilizaci je koloidní soustava stabilizována pomocí elektrické dvojvrstvy. Pokud se dvě stejně nabitě koloidní částice budou přibližovat k sobě, začnou se jejich difúzní vrstvy prostupovat a dojde ke změně hustoty iontů kolem každého povrchu. V určité vzdálenosti to následně vede ke zvětšení energie a repulzních sil mezi povrchy. Odmítivé elektrostatické síly mezi jednotlivými nabitými částmi brání koagulaci a stabilizují koloidní disperzi. Pokud repulzní síly chybí v disperzi, působí přitažlivé van der Waalsovy síly, které způsobují kolize částic. Při srážkách mohou částice k sobě přilnout, vytvořit větší agregáty a systém koagulovat. [6]

### 1.7.3 Vliv elektrolytu na stabilitu koloidních soustav

Koagulace lyofobních soustav po přidavku elektrolytu k disperzi byla pozorována v roce 1856 Faradayem. Pozdější studie Schulze a Hardyho vedly k obecnému předpokladu, že flokulace je řízena povahou iontu přidávaného elektrolytu, který nese opačný náboj než je náboj na povrchu částice, a za daných podmínek silně závisí na vaznosti protiiontu. Přibližná míra elektrolytu vedoucího k flokulaci lyofobního solu je tzv. kritická koagulační koncentrace, což je minimální koncentrace elektrolytu, která



povede k rychlé tvorbě flokulátů. Hodnota CCC je silně závislá na vaznosti, která je empiricky známá jako Schulze Hardyho zákon. Podle tohoto zákona je koagulace částic po přidavku elektrolytu nepřímo úměrná šesté mocnině náboje protiiontu z: [7;8]

$$CCC \propto \frac{1}{z^6}, \quad (3)$$

Koagulací způsobenou přidavkem elektrolytu se zabývali Derjagin a Landau a později nezávisle na nich Verwey a Overbeek. Podle počátečním písmen jmen autorů byla pojmenována teorie koagulace elektrolytů – DLVO teorie. V této teorii je popsána koagulace koloidních částic účinkem elektrolytů při uvažování přitažlivých mezimolekulových sil a odpuzivých sil povrchově nabitých částic. Přidavkem elektrolytu k soustavě elektrostaticky stabilizované dochází ke stlačení elektrické dvojvrstvy a ke snížení hodnoty povrchového náboje. Povrchový náboj je zodpovědný za povrchový potenciál částice, který je měřen jako tzv. zeta potenciál, jehož hodnota je jen nepatrně menší. Pokud dojde ke snížení hodnoty tohoto potenciálu, částice se k sobě mohou přiblížit a následně spojit. Aby došlo k destabilizaci koloidních částic, je nutno překonat bariéru, kterou je zde elektrická dvojvrstva. K porušení elektrické dvojvrstvy a agregaci částic dochází, pokud koncentrace elektrolytu překročí tzv. koagulační práh nebo dosáhne-li kritické koagulační koncentrace (CCC). [3;6;7]

Na základě předpokladu DLVO teorie je hodnota CCC založena na protihodnotě odpuzivých elektrostatických sil a přitažlivých sil. Tento předpoklad může být vyjádřen rovnicí:

$$CCC = \frac{87 \times 10^{-40}}{z^6 A^2}, \quad (2)$$

kde z je hodnota náboje přidaného elektrolytu a A je Hamakerova konstanta v joulech pro CCC v mol/l. Poměr CCC pro jednomocné, dvojmocné a trojmocné ionty je zhruba v poměru 1 : 0,013 : 0,0016. [7;8;9]

Přídavkem indiferentního elektrolytu, který neobsahuje ion určující potenciál, dochází ke snížení rozsahu repulzní složky a k redukcí maxima křivky potenciální energie. Hodnota maxima se může blížit nule a v tomto případě zde není bariéra a částice mohou přijít do těsného kontaktu zásluhou disperzních sil. Tyto ionty jsou adsorbovány ve Sternově vrstvě. Indiferentní elektrolyty mohou obsahovat ionty s různou schopností adsorpce. [10]

U elektrolytů, které obsahují ionty, které se specificky adsorbují ve Sternově vrstvě, je adsorpce závislá na velikosti absorpčního potenciálu, tedy na polarizovatelnosti a hydrataci iontů elektrolytu. Pokud mají ionty elektrolytu stejný náboj jako protiionty dvojvrstvy, pak u kationtů s jejich rostoucím rozměrem roste jejich polarizovatelnost a klesá jejich hydratace a tím vzrůstá i jejich schopnost adsorpce. Anionty s menším rozměrem jsou více hydratovány a mají menší adsorpční schopnost. Čím vyšší je adsorpce, tím prudčeji je snižován jejich povrchový a  $\zeta$  potenciál. [7,10]

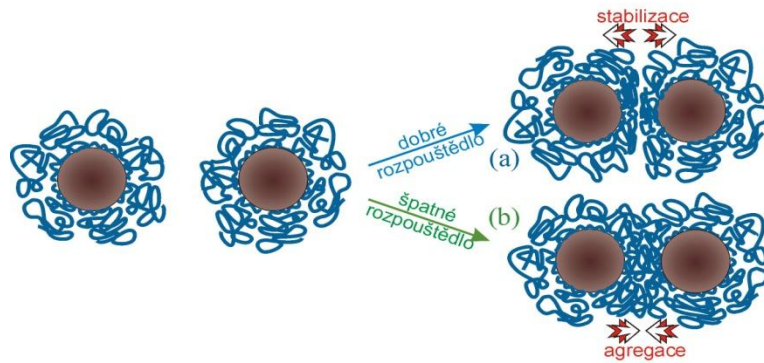
Pokud obsahuje elektrolyt specificky se adsorbující ionty s odlišným nábojem vzhledem k náboji protiiontů elektrické dvojvrstvy, může dojít k „přepólování“ elektrické dvojvrstvy v důsledku „nadekvivalentví“ adsorpce iontů. [10]

Pokud elektrolyt obsahuje ion, který má malou adsorpční schopnost, je jeho vliv na elektrickou dvojvrstvu dán poměrem velikosti nábojů protiiontů výchozí dvojvrstvy a přidaného elektrolytu v závislosti na jeho náboji. Pokud máme elektrolyt, který obsahuje ionty stejné s protiionty elektrické dvojvrstvy, dojde ke stlačení této dvojvrstvy tím více, čím je vyšší koncentrace elektrolytu, což má za následek snížení zeta potenciálu. Pokud přidáme elektrolyt, který má odlišné ionty od protiiontů, ale má stejný náboj, dojde ke stlačení elektrické dvojvrstvy, snížení zeta potenciálu, ale také k výměně iontů v elektrolytu a protiiontů v elektrické dvojvrstvě. Pokud je přidáván elektrolyt s odlišným nábojem má na stlačení elektrické dvojvrstvy vliv velikost náboje elektrolytu. Pokud je tento iont větší než protiionty elektrické dvojvrstvy, je tato vrstva stlačena. V opačném případě je difúzní část elektrické dvojvrstvy ovlivněna velmi málo. [10]

#### 1.7.4 Sterická stabilizace

Při sterické stabilizaci je koloidní částice stabilizována přidavkem vhodných látek, jako jsou povrchově aktivní látky a polymery obsahující ukotvující skupinu a stabilizující řetězec. Ukotvující skupina je obvykle nerozpustná v disperzním mediu a má silnou afinitu k povrchu částic. Stabilizující řetězec musí mít silnou afinitu k mediu, aby tvořil ochrannou vrstvu okolo částice. Sterická stabilizace závisí na interakcích mezi částicemi a na rozpouštědle, na tloušťce naadsorbované vrstvy, zda je polymer reversibilně naadsorbován nebo ireversibilně naroubován na povrchu částice. [11]

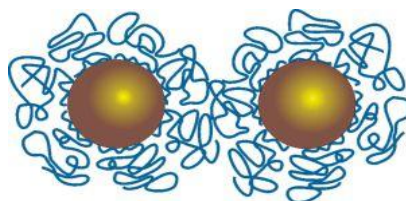
Polymery tvoří nahodilá klubka v důsledku Brownova pohybu. Ve zředěných roztocích jsou makromolekulární klubka od sebe dostatečně vzdálena a jsou obklopena jen molekulami rozpouštědla. Pokud jsou interakce segment – segment polymeru v rovnováze s interakcí segment – rozpouštědlo, systém je v tzv. theta stavu. Pokud jsou upřednostňovány kontakty mezi molekulami rozpouštědla a makromolekulou, je toto prostředí dobrým rozpouštědlem pro polymer. Koncentrace polymeru se v oblasti mezi částicemi zvyšuje a molekuly roztoku jsou vypuzovány. Adsorpční vrstvy se brání vzájemnému pronikání a vyvíjejí odpor proti stlačování. Tím je zabráněno dalšímu přibližování částic a koagulaci. Tento jev je označován jako sterická stabilizace. Pokud jsou upřednostňovány kontakty mezi jednotlivými makromolekulami, je toto prostředí špatným rozpouštědlem pro polymer. V tomto případě dochází k samovolnému pronikání adsorpčních vrstev a ke shlukování částic. V koncentrovanějších roztocích přichází do styku mnoho makromolekulárních segmentů, které jsou propleteny a vlivem mezimolekulárních sil dochází k jejich asociaci. [1;11]



Obr. č. 5: Vliv přítomnosti silně adsorbovaných polymerů na stabilitu lyofobních solů

Stékání dvou částic a) v dobrém rozpouštědle b) ve špatném rozpouštědle [4]

Pokud jsou polymery slabě adsorbovány na povrch částic nebo pokud se volně vyskytují v roztoku, mohou sloužit jako koagulační činidla. V některých případech mohou být konce polymerních řetězců adsorbovány na separované částice a tvořit polymerní můstky, díky kterým jsou částice přitahovány k sobě. Jedná se o tzv. můstkovou flokulaci. Pokud polymer přidaný k disperzi je na povrch částice adsorbován slabě nebo pokud není adsorbován vůbec, v případě přiblížení dvou částic k sobě je vypuzován z prostoru mezi částicemi. Částice jsou spojovány působením přitažlivých sil a jde o tzv. depleční flokulaci. Spojení mezi částicemi zabraňuje proniknutí polymeru do prostoru mezi nimi a pracuje jako osmotická membrána, která je propustná pouze pro rozpouštědlo. Tokem rozpouštědla do prostoru mezi částicemi se zvyšuje osmotický tlak, který vyvolává difúzi rozpouštědla z prostoru mezi částicemi, čímž je zde jeho množství redukováno. [8;11]



Obr. č. 6: Sterická stabilizace vrstvou adsorbovaných makromolekul [4]

Stericky stabilizované částice mají mnoho výhod oproti částicím stabilizovaným elektrostaticky. Stericky stabilizované částice nejsou citlivé k přidavku elektrolytů. Sterická stabilizace je účinná ve vodném i v nevodném prostředí i při jakékoliv koncentraci částic. U koloidních částic stabilizovaných polymery může dojít k flokulaci částic, která je však reversibilní. [11]

## 2. KOLOIDNÍ ČÁSTICE STŘÍBRA

### 2.1 Příprava koloidních částic stříbra

K přípravě koloidních částic stříbra jsou používány metody kondenzační, při kterých se z jednoduchých molekul nebo atomů formují částice koloidní velikosti, nebo metody dispergační, při kterých jsou větší částice hrubé disperze rozrušeny a vznikají koloidní částice. Dispergační metody jsou k přípravě nanočástic užívány méně často. V praxi je nejčastěji užívána dispergace v elektrickém oblouku nebo laserová ablace. Mnohem důležitější roli přípravy koloidních částic stříbra hrají metody kondenzační. Tyto metody mohou být rozděleny podle principu užití na metody fyzikální a metody chemické. [2]

Laserová ablace neboli rozměňování stříbrného materiálu makroskopických rozměrů (např. folie) je jednou z fyzikálních metod přípravy velmi čistých koloidních částic stříbra řádově v desítkách nanometrů – 30 až 40 nm. Velikost částic závisí na vlnové délce, intenzitě použitého záření, době záření, přítomnosti surfaktantu a chloridů a na rozpouštědle. [2]

Koloidní částice stříbra mohou být připravovány redukcí řadou anorganických a organických činidel. Při redukcí anorganickými látkami je častým redukčním činidlem tetrahydridoboritan sodný –  $\text{NaBH}_4$ . Reducí vodného roztoku  $\text{AgNO}_3$  roztokem  $\text{NaBH}_4$  za stálého míchání jsou formovány částice o velikosti několika nanometrů a s úzkou velikostní distribucí. Modifikací tohoto procesu můžeme připravit částice o větší velikosti. V první fázi jsou připraveny malé částice redukcí  $\text{NaBH}_4$ , které jsou použity jako zárodečná centra ve druhé fázi, kde jsou tyto částice redukovány slabším redukčním činidlem např. kyselinou askorbovou. Částice dosahují velikosti několika desítek nanometrů. [2]

Z organických činidel je běžně používán citrát sodný. Reducí citrátem sodným vznikají poměrně větší částice (60 – 80 nm) o větší polydisperzitě a menší stabilitě

než při redukci  $\text{NaBH}_4$ . Následným zahříváním směsi připravíme částice o průměrné velikosti 27 nm.

Tetrahydridoboritan sodný a citrát sodný nejsou jedinými redukčními činidly používanými k přípravě nanočástic stříbra. Redukčním činidlem při přípravě koloidních částic může být i kyselina askorbová ve vodném roztoku v přítomnosti stabilizátoru. Pokud jako stabilizátor použijeme vinylalkohol nebo N-vinyl pyrrolidon, připravíme částice o velikosti 3 až 7 nm. [2]

Koloidní částice mohou být připravovány redukcí roztoku dusičnanu stříbrného resorcinolem v alkalickém prostředí. Připravené částice dosahují velikosti  $7 \pm 0,5$  nm a jsou stabilní. Resorcinol neslouží pouze jako redukční činidlo, ale zároveň obaluje částice stříbra a slouží jako stabilizátor. [12]

Jako další redukční činidla je možno uvést hydrazin, vodík, peroxid vodíku, formaldehyd a jeho deriváty, některé monosacharidy atd.

Přípravu nanočástic stříbra s řízenou velikostí jednostupňovým procesem představuje Tollensův proces. Tento proces je založen na redukci komplexu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  za vzniku tzv. "stříbrného zrcátka". V závislosti na počáteční koncentraci látek se vytváří buď stříbrný film obsahující částice o velikosti 60 – 180 nm, nebo stabilní hydrosol s částicemi o velikosti 20 – 50 nm. [13]

Modifikovaným Tollensovým procesem se připravují částice o velikosti 45 – 380 nm. Klíčovými parametry přípravy nanočástic tímto procesem jsou různé koncentrace amoniaku v reakční směsi a použití redukčního činidla. K redukci jsou používány monosacharidy xyloza (5-uhlíkatá aldoza), glukóza (6-uhlíkatá aldoza), fruktoza (6-uhlíkatá ketoz) a disacharid maltoza. S rostoucí koncentrací vodného roztoku  $\text{NH}_3$  v reakční směsi při redukci xylosou byly připraveny částice s průměrnou velikostí 54 – 372 nm, při redukci glukosou 57 – 336 nm, při redukci fruktozou 161 - 380 nm a při redukci maltozou 47 – 352 nm. [14]

Vedle anorganických a organických redukčních činidel může být k přípravě koloidních částic stříbra redukcí používán ultrazvuk, UV záření a  $\gamma$  záření.

Ultrazvuk je schopný rozkládat molekuly vody za vzniku vodíkových a hydroxylových radikálů. Tyto radikály v přítomnosti vhodných aditiv tvoří organické radikály, které se

chovají jako redukční činidla. Koloidní částice připravené pomocí ultrazvuku dosahují velikosti  $13 \pm 3$  nm. [2]

Redukce UV zářením se užívá při přípravě Ag nanočástic fotochemickými metodami. Při fotochemické redukci je v reakční směsi přítomna stříbrná sůl, stabilizátor a organická látka, která po interakci s UV zářením poskytuje radikál redukující stříbrný iont. Prekurzorem pro tvorbu organických radikálů může být 2-propanol poskytující po ozáření ketylový radikál se silnými redukčními účinky. Jako fotosenzitivní činidlo může být dále použit acetofenon, benzofenon nebo kyselina askorbová. V přítomnosti stabilizátoru vznikají částice s úzkou velikostní distribucí částic o velikost 7nm. Ke stabilizaci jsou používány polymerní látky (polyethyleneimine, polyakrylát sodný a PVP). [2]

Radiolýza je založená na ozařování roztoku stříbrné soli bez přídavku aditiv vysokoenergetickým  $\gamma$  zářením. Při tomto ozařování vzniká hydratovaný elektron nebo atom vodíku, který je schopen redukovat stříbrný iont. Zároveň probíhá tvorba hydroxylového radikálu, který reoxiduje stříbrné částice, a tím je proces redukce zpomalen. Výsledkem je tvorba velmi malých částic stříbra. I v tomto případě může být prekurzorem radikálu 2-propanol. [2]

## 2.2 Stabilizace koloidních částic stříbra

Stabilita nanočástic stříbra může být zajištěna pomocí dvou mechanismů. První mechanismus je založen na sterickém odpuzování, které je projevem stabilizujícího efektu v přítomnosti naadsorbovaných polymerních látek a neionických surfaktantů. Stabilizující efekt je závislý na tloušťce naadsorbovaných látek. V případě polymerních látek závisí nejen na délce řetězce, ale také na způsobu adsorpce. Ke sterické stabilizaci jsou obvykle užívány polyetylen glykol (PEG), poly(vinylalkoholy) (PVA), poly(vinylpyrolidony) (PVP), polyakrylaminy a polyuretany. Neionické surfaktanty jsou vázány na povrch koloidních částic stříbra kompaktněji a zajišťují tak poměrně vysoký stabilizující efekt. Velmi často užívanými neionickými surfaktanty jsou Brij, Tween a Triton X-100. Druhý mechanismus stabilizace koloidních částic stříbra je



založen na elektrostatickém odpuzování. Elektrostatickou ochranu nanočástic stříbra zajišťují ionické surfaktanty zvýšením povrchového náboje disperzního podílu. Z anionických surfaktantů je používán sodium dodecil sulfát (SDS) a z kationických surfaktantů cetyltrimetylamonium chlorid nebo bromid (CTAC, CTAB). [9]

Mezi nejlepší stabilizátory nanočástic stříbra patří anionický surfaktant SDS. Mechanismus organizace molekul SDS na povrchu nanočástic stříbra popsal Chen a další. Podle nich jsou hydrofilní části molekul surfaktantu adsorbovány na povrch nanočástic stříbra a hydrofobní řetězce orientované směrem ven tvoří první vrstvu. Protivrstva je orientována opačným způsobem. Stabilizace pomocí SDS je zajištěna dvojím způsobem, a to elektrostaticky zvýšením zeta potenciálu a stericky. [9]

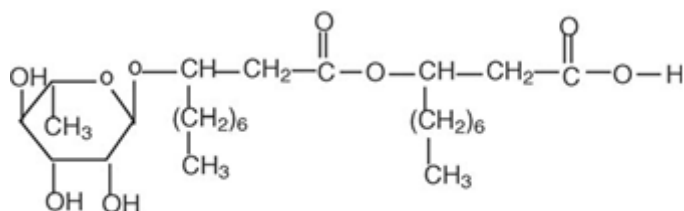
Silný stabilizační účinek vykazuje také neionický surfaktant Tween 80. Částice jsou v tomto případě stabilizovány pouze stericky, nikoli elektrostaticky jako v případě SDS. Tween 80 je naadsorbován na povrch částice stejným způsobem jak je popsáno u SDS. Slabé stabilizační účinky potom vykazují neionické surfaktanty skupiny Brij. [9]

Dobry stabilizační účinek také vykazuje surfaktant bis(2-ethylhexyl) sulfosukcinát sodný (AOT), který je silně adsorbován na povrch stříbrných částic přes sulfo skupiny AOT molekul. Částice jsou stabilní po dobu několika měsíců. [15]

Ze skupiny polymerních látek byly použity ke stabilizaci polymery skupiny PEG a PVP. Stabilizační účinek polymerních látek adsorbovaných na povrchu částice je dán tloušťkou adsorpční vrstvy a délkou polymerních řetězců. Polymery skupiny PVP jsou vázány na povrch nanočástic stříbra silnějšími vazbami přes atom dusíku, kdežto polymery skupiny PEG jsou vázány slabšími silami přes kyslíkový atom. Nanočástice stabilizované polymery skupiny PVP jsou tedy stabilnější než nanočástice stabilizované polymery skupiny PEG. Ve skupině PEG vykazují nejlepší stabilizační účinek polymery s nízkou molekulární hmotností, které vytvářejí kompaktnější vrstvu na povrchu částic. [9]

Koloidní částice stříbra připravené redukcí stříbrné soli polysilany, které byly připraveny hydrosilační reakcí mezi poly(n-hexylsilanem) a thienylovou skupinou vinyl/allylsilanových prekurzorů, dosahují velikosti  $8,4 \pm 0,7$  nm. Stabilizační efekt koloidních částic stříbra je zde zajištěn donor – akceptorovou interakcí mezi thienylovou skupinou a povrchem kovové nanočástice po dobu tří měsíců. [16]

Z přírodních látek byl ke stabilizaci reverzních micel nanočástic stříbra použit rhamnolipid. Při použití tohoto stabilizátoru vznikají částice s úzkou velikostní distribucí o velikosti 2-8 nm. Rhamnolipid vytváří okolo částice stérickou zábranu, díky které jsou částice stabilní po dobu dvou měsíců. [17]



Obr. č. 7: Struktura Rhamnolipidu [17]

Další přírodní látkou používanou ke stabilizaci nanočástic je roztok škrobu, který zároveň slouží i jako redukční činidlo při přípravě nanočástic stříbra. Takto připravené a stabilizované částice dosahují průměrné velikosti v rozmezí 10 – 34 nm. Nanočástice stříbra jsou uchyceny uvnitř helikálního amylázového řetězce a jsou stabilní po dobu 3 měsíců. [18]

Jako redukční činidlo a zároveň i stabilizátor je možno použít polymer arabská guma. Při vhodné koncentraci roztoku stříbrné soli a arabské gummy byly připraveny částice o velikosti 5 nm. Arabská guma je tvořena vysokomolekulárními glykoproteiny a nízkomolekulárními polysacharidy s velkým množstvím hydroxylových a karboxylových skupin v řetězci. Redukční proces probíhá pomocí hydroxylových skupin (poly)ethylen glykolu. Částice jsou stabilizovány jak stericky, tak elektrostaticky po dobu 5 měsíců. Na stabilizaci nanočástic stříbra se podílejí polymerní řetězce naadsorbované na povrchu částic a polymerní síť tvořené uvnitř polymerních řetězců. Tyto síť jsou tvořeny vodíkovými vazbami vznikajícími inter a intramolekulární asociací polymerních řetězců arabské gummy a obklopují nanočástici. [19]

Ke stabilizaci nanočástic stříbra byly použity i isomerní nenasycené dikarboxylové soli kyseliny fumarové a maleinové. Částice stabilizované maleinovým iontem dosahují velikosti od 15 – 40 nm a jsou stabilní po dobu 2 – 3 měsíců. Částice stabilizované fumarátovým iontem dosahují větší velikosti v rozsahu od 45 – 95 nm a zůstávají nezměněny po dobu 2 – 3 měsíců. Maleinový anion stabilizuje nanočástice

pomocí obou karboxylových skupin na rozdíl od fumarátového aniontu, který stabilizuje částice pouze pomocí jedné karboxylové skupiny. Jeden fumarátový iont tak může stabilizovat dva atomy Ag, a proto částice stabilizované touto trans formou jsou větší. [20]

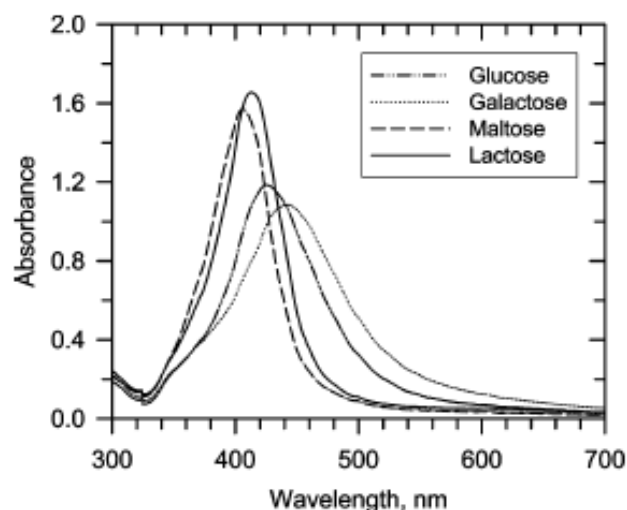
Koloidní částice mohou být stabilizovány přidavkem vodného roztoku fruktózy k roztoku koloidních částic stříbra. Při hydrotermální reakci se vytvoří kolem Ag nanočástic uhlíkový obal. V závislosti na koncentraci fruktózy byly připraveny částice o velikosti 10 – 40 nm. Menší částice mají nepravidelný tvar a větší polydisperzitu v důsledku neúplné karbonizace. U větších částic je obal karbonizován více, což má za následek více kulovité a monodisperzní částice. [21]

### **2.3 Použití koloidních částic stříbra**

Použití koloidních částic stříbra vychází z jejich specifických elektrochemických, optických, katalytických a magnetických vlastností. Tyto vlastnosti jim umožňují najít uplatnění v řadě oblastí jako katalyzátory, sensory, v SERS a v lékařství. [2]

Katalytické vlastnosti koloidních částic stříbra vycházejí z jejich velkého povrchu a povrchové energie. Jsou využívány jako oxidační katalyzátory při přípravě ethyleoxidu z etylenu nebo jako redukční katalyzátory nitrosloúčenin. [2]

Využití nacházejí i jako senzory v závislosti na jejich optických vlastnostech. Při interakci světelného záření s povrchem koloidních částic dochází ke kolektivní oscilaci vodivostních elektronů a k vytvoření silného absorpčního pásu povrchového plazmonu. Umístění absorpčního maxima a tvar pásu závisí na velikosti a tvaru částic, na stupni jejich vzájemných interakcí a na umístění vnějšího dielektrického prostředí. Absorpční maximum povrchového plazmonu je velice citlivé ke změnám chemického prostředí koloidní částice, při kterých dochází k posunu nebo změnám tvaru absorpčního maxima. [2]



Obr. č. 8: Absorpční spektra koloidních částic stříbra s různou velikostí připravených redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  glukozou, galaktozou, maltozou a laktózou. [9]

Koloidní částice stříbra nacházejí uplatnění i v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii (SERS). SERS je velmi citlivá analytická metoda používaná k detekci molekul adsorbovaných na vhodný materiál, kterým může být stříbro koloidní velikosti. Při adsorpci molekul na povrch koloidních částic dochází k zesílení Ramanova signálu. Vysoce efektivního zesílení dosahují pouze částice určité velikosti, tzv. „hot particles“, jejichž optimální velikost je závislá na vlnové délce použitého laseru. [2]

Z důvodu rostoucí rezistence mikroorganismů k antibiotikům je v současné době zkoumána antibakteriální aktivita nanočástic stříbra. Antibakteriální aktivita se objevuje už při velmi nízkých koncentracích stříbra, které není toxické vůči lidským buňkám. Mechanismus antibakteriálního účinku spočívá v navázání stříbrných iontů na SH skupiny proteinů v membráně bakterie. Výsledkem této vazby je inaktivace proteinů účastnících se metabolických procesů s následným usmrcením buňky. Antibakteriální aktivita koloidních částic stříbra je závislá na velikosti částic, z nichž optimálních účinků dosahují nejmenší částice o velikosti 1 – 10 nm. [13]

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 3. LABORATORNÍ VYBAVENÍ

### 3.1 Chemikálie

K přípravě koloidní disperze stříbra byly použity:  $\text{AgNO}_3$  (Tamda, p.a), NaOH (Lach-Ner, p.a), vodný roztok  $\text{NH}_3$  (Lach-Ner, 25–27 % p.a) a maltóza (Riedel-de-Haën, p.a).

Ke stabilizaci připravené koloidní disperze byly použity následující chemikálie: kasein (Sigma-Aldrich, 98 % p.a), želatina (LOBA FEINCHEMIE, p.a), alginát sodný (Sigma-Aldrich, p.a) a 2-hydroxyethyl celuloza (Sigma-Aldrich, p.a).

Připravené roztoky byly koagulovány těmito elektrolyty:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Lach-Ner, p.a), NaCl (Lachema, p.a) a PDDA (Sigma-Aldrich, 20 % p.a).

### 3.2 Přístroje

K měření průměrné velikosti a zeta potenciálu koloidních částic stříbra byl použit Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Co., USA). Absorpční spektra byla získána pomocí spektrofotometru Specord S600. Snímky koloidních částic byly pořízeny transmisním elektronovým mikroskopem JEM 2010 (Jeol, Japan).

## **4 PŘÍPRAVA KOLOIDNÍHO STŘÍBRA**

### **4.1 Postup přípravy koloidního stříbra**

## **4.2 Stabilizace koloidních částic stříbra**

## **4.3 Studium stabilizace nanočástic stříbra**







## **5. VÝSLEDKY A DISKUZE**

### **5.1 Studium agregátní stability nestabilizované disperze koloidních částic stříbra**

#### **5.1.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA**





### 5.1.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



### 5.1.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl









## **5.2 Studium agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované želatinou**

### 5.2.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA





### 5.2.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



### 5.2.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl







## **5.3 Studium agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované kaseinem**

### 5.3.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA



### 5.3.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



### 5.3.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl





## **5.4 Studium agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované alginátem sodným**

### 5.4.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA





#### 5.4.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



### 5.4.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl



## **5.5 Studium agregátní stability koloidní disperze stříbra stabilizované 2-hydroxyethyl celulozou**

### 5.5.1 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem PDDA





### 5.5.2 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### 5.5.3 Koagulace koloidních částic stříbra roztokem NaCl





# ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo studium agregátní stability stabilizované koloidní disperze přírodními vysokomolekulárními látkami a zjištění kritických koagulačních koncentrací.

Koloidní částice byly připraveny modifikovaným Tollensovým procesem, při kterém byl komplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  redukován roztokem maltozy v alkalickém prostředí. Připravené koloidní částice byly stabilizovány bílkovinami kaseinem a želatinou a polysacharidy alginátem a 2-hydroxyethyl celulozou s konečnou koncentrací v roztoku 0,01 %. Stabilizační účinky připravených systémů byly zjišťovány ze změn v průměrné velikosti částic, z absorpčních spekter a ze zjištěných kritických koagulačních koncentrací při elektrolytické koagulaci. Koloidní systémy byly koagulovány pomocí PDDA, NaCl a  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

V případě koagulace nestabilizovaného koloidu všemi uvedenými elektrolyty, byly koloidní disperze destabilizovány, byly určeny hodnoty kritických koagulačních koncentrací a popsány mechanismy agregace při CCC na základě TEM snímků. Mechanismus koagulace elektrolyty PDDA  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  probíhal stejným způsobem, který spočíval v přitahování kladně nabitě polymerní částice PDDA a vápenatých iontů záporně nabitými koloidními částicemi stříbra, čímž docházelo k postupné neutralizaci záporného náboje koloidních částic stříbra. Koloidní částice se k sobě mohly přiblížit na vzdálenost jen několika nanometrů a při CCC, kdy částice ztratily svůj původní náboj, vytvořily agregáty o velikosti stovek nanometrů. Při koagulaci roztokem NaCl probíhal mechanismus jiným způsobem, který spočíval v rekrystalizaci koloidních částic stříbra ve větší útvary působením vysoké koncentrace chloridových aniontů.

Ze získaných dat při studiu agregátní stability koloidní disperze stabilizované uvedenými přírodními látkami vyplývá, že bílkoviny kasein a želatina podávají uspokojivé stabilizační účinky na rozdíl od použitých polysacharidů, které neprokázaly významnější posílení agregátní stability, naopak v některých případech byl proces koagulace urychlen. Pouze v případě koagulace disperze stabilizované 0,01 % alginátem při koagulaci roztokem PDDA byl zaznamenán menší stabilizační účinek. U

použitých polysacharidů byly zjištěny hodnoty CCC, které byly porovnány s hodnotami CCC nestabilizované koloidní disperze, a na základě tohoto porovnání bylo usouzeno na agregátní nestabilitu koloidní disperze stabilizované polysacharidy. Tyto výsledky byly doloženy snímky z TEM. V případě stabilizace kaseinem a želatinou nebyly zjišťovány hodnoty CCC, protože pokles absorpčního maxima a mírný nárůst průměrné velikosti částic byl způsoben srážením bílkoviny, nikoli agregací částic.

Můžeme tedy říci, že přírodní vysokomolekulární látek kasein a želatina o koncentraci 0,01 % mohou být použity jako vhodné látky ke stabilizaci koloidní disperze.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1) BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. 244 s.
- 2) PRUCEK, Robert; KVÍTEK, Libor; JAN, Hrbáč. Silver colloids : methods of preparation and utilization. *Chemica* 43. 1.9.2004, 43, s. 59-67.
- 3) KVÍTEK, Libor; PANÁČEK, Aleš. *Základy koloidní chemie*. Olomouc : Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. 70 s.
- 4) BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Co je co v povrchové a koloidní chemii : výkladový slovník* [online]. Praha : Vydavatelství VŠCHT , 2005 [cit. 2010-04-24]. Dostupné z WWW: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/ebook.help.htm](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm)>.
- 5) JULIUS, Pouchlý. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 1998. 198 s.
- 6) PASHLEY, Richard M.; KARAMAN, Marilyn E. *Applied colloid and surface chemistry*. West Sussex : Wiley, 2004. 200 s.
- 7) GOODWIN, Jim. *Colloids and interfaces with surfactants and polymer*. West Sussex : Wiley, 2004. 296 s.
- 8) EVERETT, D.H. *Basic principles of COLLOID SCIENCE*. London : The Royal Society of Chemistry, 1988. 243 s. ISBN 0-85186-443-0. [kniha]
- 9) KVÍTEK, Libor; PANÁČEK, Aleš; SOUKUPOVÁ, Jana. Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs). *The Journal of physic chemistry*. 2008, 112, s. 5825-5834.
- 10) ŠČUKIN, E.D.; PERCOV, A.V.; AMELINOVÁ, E.A. *Koloidní chemie*. Praha : Academia, 1990. 488 s.
- 11) TAKEO, Makoto. *Disperse systems*. : Wiley VCH, 1999. 328 s.
- 12) PANIGRAHI, Sudipa , et al. Self-Assembly of Silver Nanoparticles : Synthesis, Stabilization, Optical Properties, and Application in Surface-Enhanced Raman Scattering. *The Journal of physic chemistry*. 2006, 110, s. 13436-13444.
- 13) PANÁČEK, Aleš, et al. Silver Colloid Nanoparticles : Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *J. Phys. Chem. B*. 19.6.2006, 110, 33, s. 16248-16253.



- 14) KVÍTEK, Libor; PRUCEK, Robert; PANÁČEK, Aleš. The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis. *Journal of Materials Chemistry*. 2005, 15, s. 1099-1105.
- 15) ZHANG, Wanzhong; QIAO, Xueliang; CHEN, Jianguo. Synthesis and characterization of silver nanoparticles in AOT microemulsion system. *Chemical Physics*. 2006, 330, s. 495-500.
- 16) SHANKAR, Ravi; SHAHI, Vandana. Chemical modification of poly(n-hexylsilane) : Synthesis of functional polysilanes bearing thienyl groups on the appended sila-alkyl side chains and their application in the generation and stabilization of silver nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2008, 693, s. 307-315.
- 17) XIE, Yingwei ; YE, Ruqiang ; LIU, Honglai . Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant. *Science direct*. 2006, 279, s. 175-178.
- 18) VIGNESHWARAN, N. , et al. A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch. *Science direct*. 2006, 341, s. 2012-2018.
- 19) MURALI MOHAN, Y., et al. Preparation of Acacia-Stabilized Silver Nanoparticles : A Green Approach. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 106, s. 3375-3381.
- 20) SARKAR, Priyanka, et al. Synthesis and photophysical study of silver nanoparticles stabilized by unsaturated dicarboxylates. *Journal of Luminescence*. 2009, 129, s. 704-709.
- 21) HECKEL, John C.; FARHAN, Fatimah F.; CHUMANOV, George. The effect of fructose derived carbon shells on the plasmon resonance and stability of silver nanoparticles. *Colloid and Polymer Science*. 2008, 286, s. 1545-1552.
- 22) JENSEN, Traci , et al. Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters. *Journal of Cluster Science*. 1999, 10, 5, s. 295-317.
- 23) AMENDOLA, Vincenzo; BAKR, Osman M.; STELLACCI, Francesco. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method : Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly. *Plasmonics*. 22.12.2009, 5, s. 85-97.
- 24) CHOI, Byung-hee, et al. Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films. *Nanotechnology*. 12.1.2007, 18, s.

- 25) BLAŽEK, Petr. *STUDIUM REDUKČNÍ PŘÍPRAVY NANOČÁSTIC STŘÍBRA*. Olomouc, 2008. 81 s. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- 26) Leng, W. N.; Woo, H. Y.; Vak, D.; Bazan, G. C.; Kelley, A. M. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37, (1-3), 132-141.
- 27) (Robert Pucek, Aleš Panáček, Ariana Fargašová et. Al, Re-crystallization of silver nanoparticles in highly concentrated NaCl environment – a simple way towards commercial utilization of surface enhanced IR-visible Raman spectroscopy – doposud nepublikované výsledky).
- 28) AKBULUT, Mustafa , et al. Flow-Induced Conformational Changes in Gelatin Structure and Colloidal Stabilization. *Langmuir*. 14.5. 2008, 24, s. 9636-9641.
- 29) [http://www.niroinc.com/food\\_chemical/spray\\_drying\\_gelatin.asp](http://www.niroinc.com/food_chemical/spray_drying_gelatin.asp)
- 30) CHANOKPHAT, Phadungath. Casein micelle structure : a concise review. *Songklanarin J. Sci. Technol.* 2005, 27, s. 201-212.
- 31) GUO, C., et al. Casein precipitation equilibria in the presence of calcium ions and phosphates. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2003, 29, s. 297-307.
- 32) LIU, Yusheng, et al. Preparation of high stable silver nanoparticle dispersion by usings odium algináte as a stabilizer under gamma radiation. *Radiation PhysicsandChemistry*. 20.1.2009, 78, s. 251-255celulosa
- 33) <http://www.lookchem.com/2-HYDROXYETHYL-CELLULOSE/>