

**Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava**  
**Centrum nanotechnologií**

**Příprava a vlastnosti nanostruktur  
po řízeném vakuovém vymrazování**

Preparation and properties of nanostructures after controlled  
vacuum freeze drying

Student:	Taťána Fenclová
Vedoucí bakalářské práce:	doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Datum zadání bakalářské práce:	21. října 2013
Datum odevzdání bakalářské práce:	15. května 2014

## Zadání bakalářské práce

Student: **Tat'ána Fenclová**  
Studijní program: B3942 Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie  
Téma: **Příprava a vlastnosti nanostruktur po řízeném vakuovém vymrazování**  
**Preparation and properties of nanostructures after controlled vacuum freeze drying**

### Zásady pro vypracování:

Motivace: Základní výzkum mechanismu a geometrie vzájemné aglomerace dispergovaných nanočástic na sublimačním rozhraní led - vakuum.

Praktické cíle práce: Mapování oblasti použitelnosti metody přípravy nanostruktur řízeným vakuovým vymrazováním z hlediska teploty sublimačního rozhraní, hloubky vakua a dalších fyzikálních parametrů.

### Zadání dílčích úkolů:

1. Prostudovat příslušnou tematiku závěrečné práce v zadané odborné literatuře.
2. Seznámit se s DLVO teorií vazeb mezi nanočásticemi.
3. Experimentálně připravit soubor nanostruktur pro různé režimy vakuového vymrazování.
4. Měřit vybrané fyzikální parametry připravených nanostruktur a pokus o interpretaci výsledků v rámci aplikace modelu DLVO.

Motivation: Basic research on the mechanism and geometry mutual agglomeration of nanoparticles dispersed on the ice sublimation interface - a vacuum.

Practical objectives: Mapping the applicability of the method of preparation of nanostructures controlled vacuum freeze for temperature sublimation interface, vacuum depth, and other physical parameters.

### Entering subtasks:

1. Study relevant themes thesis in the specified literature.
2. Get acquainted with DLVO theory links between nanoparticles.
3. Experimentally prepare a set of nanostructures for various modes of vacuum freeze drying.
4. Measurement of selected physical parameters prepared nanostructures.

### Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham: Nanomaterials Chemistry, Wiley (2007).
- [2] P. Ghosh: DLVO Theory and Non-DLVO Forces, NPTEL- Chemical Engineering-Interfacial Engineering Module 3, Lecture 5, <http://www.nptel.iitm.ac.in/courses/103103033/module3/lecture5.pdf>
- [3] L. Pátý: Vakuová technika, Skripta ČVUT, 1990.
- [4] M. Hosokava, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama: Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier 2008.
- [5] I.D. Morrison, S. Ross: Colloidal dispersions, Wiley Interscience 2002.
- [6] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter: Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, New York 1989.
- [7] Tfy-3.363 Introduction to soft matter physics, Colloidal interactions and the DLVO theory, <http://tfy.tkk.fi/kurssit/Tfy-3.363/lectures/lecture06a.pdf>.

[8] Z. Adamczyk, P. Werofiski: Application of the DLVO theory for particle deposition problems, Advances in Colloid and Interface Science 83 (1999) 137-226.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.**

Datum zadání: 21.10.2013

Datum odevzdání: 15.05.2014



---

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.  
*vedoucí katedry*



---

prof. Ing. Petr Noskivič, CSc.  
*prorektor pro studium*



Prohlašuji, že:

- jsem byla seznámena, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15. 5. 2014

Podpis: 

Jméno a příjmení studenta:

Taťána Fenclová

Adresa trvalého pobytu studenta:

Brigádnická 15, 713 00, Ostrava

### **Prohlášení bakaláře**

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne *15. 5. 2014* .....

Podpis *Emilie Tatárková* .....

*Chtěla bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce doc. RNDr. Richardu Dvorskému, Ph.D. za pomoc a ochotu při zpracovávání bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Daliborovi Matýskovi, Mgr. Markétě Pomiklové a Ing. Soně Študentové za pomoc při zpracování experimentálních dat.*

## **Anotace**

Práce se zabývá problematikou přípravy lamelárních struktur pomocí řízeného vakuového vymrazování. V teoretické části je rozebrána problematika sušících metod materiálu a jejich vliv na strukturu sušeného materiálu, vlastnosti kapalných disperzí, mezimolekulové síly v kapalném a plynném prostředí a energetické bilance během sublimace. V praktické části jsou shrnuty výsledky analýzy připravených kapalných disperzí pomocí DLS a výsledky charakterizace vzniklých lamelárních struktur pomocí SEM a TEM. Počet stran: 67

Vzor citace: FENCLOVÁ, Taťána. *Příprava a vlastnosti nanostruktur po řízeném vakuovém vymrazování*. Ostrava, 2014. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

## **Annotation**

The work is about a preparation of lamellar structures using controlled vacuum freeze-drying. The theoretical part analyzes the problem of drying methods, materials and their influence on the structure of the dried material, properties of liquid dispersions, intermolecular forces in the liquid and gas and energetic balance during sublimation. In the practical section summarizes the results of the analysis prepared liquid dispersions using a DLS characterization results generated lamellar structure using SEM and TEM. Number of pages: 67

Citation: FENCLOVÁ, Taťána. *Preparation and properties of nanostructures after controlled vacuum freeze drying*. Ostrava, 2014. Bachelor thesis. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Supervisor doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

## OBSAH

Úvod .....	9
1 Metody vysušování materiálů .....	10
1.1 Termální odpařování kapaliny .....	10
1.2 Superkritické vysušování .....	15
1.3 Vakuové vymrazování – lyofilizace .....	17
2 Kapalinové disperze nanočástic .....	19
2.1 Vlastnosti a chování nanočástic v kapalinové disperzi .....	21
2.2 DLVO teorie interakce mezi nanočásticemi .....	25
3 Řízená mrazová sublimace nanodisperzí .....	27
3.1 Energetická bilance interakcí nanočástic v kapalně disperzi .....	27
3.2 Energetická bilance interakcí nanočástic na sublimačním rozhraní zamražené disperze .....	27
3.3 Řízení interakcí nanočástic na sublimačním rozhraní a jejich samoorganizace .....	28
4 Experimentální příprava lamelárních nanostruktur .....	29
4.1 Příprava a charakterizace série vodných disperzí nanočástic křemíku pro experiment .....	35
4.2 Experimentální příprava série lamelárních křemíkových nanostruktur .....	38
4.3 Teoretická a experimentální (BET) analýza míry směštnání nanočástic v lamelárních křemíkových nanostrukturách .....	59
Diskuze a závěr .....	62
Reference .....	63
Seznam označení a zkratk .....	67



## ÚVOD

Motivací práce bylo připravit z nanočásticové vodné disperze sorpční materiál s vysokým měrným povrchem. Takový materiál má široké využití při oddělování látek, které se na tento materiál naváží. Při řízené vakuové sublimaci zamrazené vodné disperze probíhá samoorganizace nanočástic, což je samouspořádávání se částic do lamelárních struktur. Tyto struktury mají právě díky vhodnému samouspořádání malých částic velký specifický povrch. Proto jsou tyto látky velmi dobrými sorbenty a katalyzátory, protože rychlost a rozsah chemické reakce záleží právě na tomto specifickém povrchu. Adsorpce je pohlcení látky nebo molekuly na povrch adsorbentu pomocí silového působení, které je větší než působení molekul v daném plynu nebo kapalině. Adsorbenty se používají pro odstranění nežádoucích látek z plynné nebo kapalně fáze. Nežádoucí látky se naváží na povrch adsorbentu.

Cílem této bakalářské práce je příprava nanostruktur řízeným vymrazováním při zvolených parametrech kapalinové disperze, ze které byly připraveny. Popsat a vysvětlit vznik těchto struktur pomocí působení mezimolekulových sil v kapalně disperzi, ale také v této disperzi po jejím zmrazení a sublimaci. Sledovanou vlastností kapalinových disperzí byla koncentrace dispergovaných částic a její vliv na morfologii výsledných samoorganizovaných nanostruktur. Předpokládali jsme, že u méně koncentrovaných disperzí bude uspořádanost nanostruktur vyšší a se zvyšováním se koncentrace nanočástic bude klesat. Morfologii připravených nanostruktur sledovat pomocí SEM, TEM a BET.

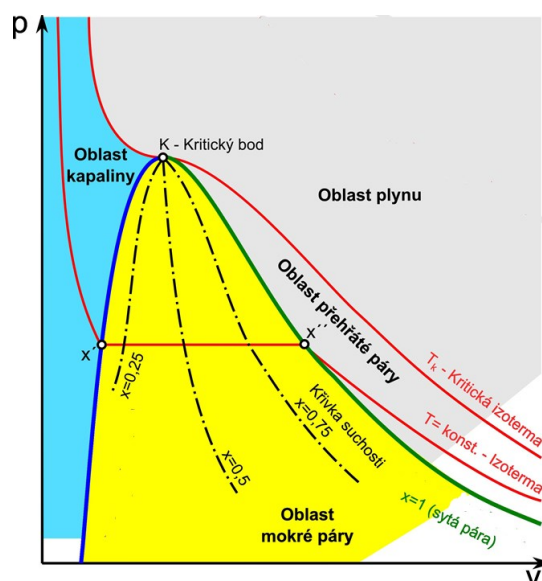
# 1 METODY VYSUŠOVÁNÍ MATERIÁLŮ

Sušení je fyzikální děj, pomocí kterého snižujeme obsah vody nebo jiné kapaliny v látkách a neměníme přitom chemické složení látek. Proces odstraňování vody můžeme využívat u pevných, kapalných i plynných látek, ale nejčastěji ho využíváme u látek pevných.

Vlhkost v materiálu představuje nežádoucí příměs, která může ovlivnit fyzikální vlastnosti, stabilitu a chemické reakce. Odstranit vlhkost můžeme různými mechanismy. Jako odpařování označujeme děj, při kterém se páry kapaliny odvádí do sušícího prostředí při teplotě nižší, než je teplota varu kapaliny za daného tlaku. Hnací síla odpařování je difuze vyvolaná rozdílem parciálních tlaků. Sušení při teplotě stejné nebo vyšší než je teplota varu kapaliny za daného tlaku, je vypařování. Páry kapaliny se do sušícího prostředí odvádějí prouděním, které vyvolávají rozdíly absolutních tlaků. Sušení za podmínek, při kterých je vlhkost v pevném skupenství a přechází z něj přímo do plynného pomocí sublimace, se nazývá lyofilizace. Lyofilizace se využívá u materiálů citlivých na vysoké teploty nebo se strukturou, která by se při vypařování mohla zborstit [1].

## 1.1 Termální odpařování kapaliny

Vypařování je proces přechodu látky ze skupenství kapalného do skupenství plynného, tedy v páru dané látky. Tento proces probíhá u kondenzovaných látek při každé teplotě. Ale protože k němu dochází jen na vnějším povrchu, je většinou pozvolný. Výjimkou je var kapaliny, kdy tlak nasycené páry při dané teplotě převyšuje totální tlak v kapalině a fázový povrch kapaliny se výrazně zvýší tvorbou varových bublin. Kapalina při vypařování přijímá teplo z okolí a na volném povrchu, který je ve styku se vzduchem nebo jiným plynem, se vytváří pára. Ta difunduje do plynného prostředí a rychlost tohoto procesu závisí na rozdílu tlaku páry nad kapalinou a okolního plynu. Tlak páry nad kapalinou je v běžných podmínkách vždy nižší než tlak okolního plynu a čím větší je jejich rozdíl, tím pomaleji pára difunduje do okolního hustšího plynu [2].



Obr. 1 Fázový diagram vypařování [3].

Na obr. 1 jsou izotermy, které znázorňují přechod látky z kapalně fáze do fáze plynné. V oblasti kapaliny je nutné pro začátek vypařování při konstantní teplotě snižovat tlak. Dále už dochází k izotermickému přechodu kapaliny v mokrou páru, kde dochází k izobarické změně objemu a zvyšování obsahu syté páry v páře mokré. Množství syté páry v kapkách kapaliny ukazují křivky suchosti. „Izobarická izoterma“ pokračuje do oblasti přehřáté páry, kde popisuje izotermický přechod syté páry v páru přehřátou.

Při zvýšení teploty na hodnotu, kdy se tlak její syté páry rovná totálnímu tlaku uvnitř kapaliny, přejde vypařování ve var. Závislost bodu varu na okolním tlaku a teplotě kapaliny můžeme vyjádřit Clausius-Clapeyronovou rovnicí [4]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V_{l \rightarrow g}}, \quad (1)$$

kde  $L$  je skupenské teplo vypařování  $l \rightarrow g$  a  $\Delta V_{l \rightarrow g}$  je změna objemu látky při vypařování (liquidus  $\rightarrow$  gasus).

#### *Mechanismus odpařování molekul kapaliny*

Mezimolekulové síly působí mezi základními stavebními částicemi látky, jako jsou atomy, ionty nebo molekuly. Interakčními silami na sebe působí každé dvě molekuly a tyto síly závisí na druhu molekul a na jejich vzájemné vzdálenosti. Interakční síly dělíme na odpudivé a přitažlivé. Všechny síly mezi molekulami jsou tvořeny elektrickými silami. Po

přiblížení dvou molekul mezi sebou působí elektronové obaly i jádra, která jsou těmito obaly obklopena. Pokud máme pouze molekuly bez náboje, tak mohou nastat čtyři druhy interakcí:

- Interakce mezi permanentními dipólovými momenty
- Interakce mezi permanentním dipólovým momentem jedné molekuly a indukovaným dipólovým momentem v druhé molekule
- Interakce mezi atomy a molekulami bez dipólového momentu, která je možná pouze u vzácných plynů, nebo jim podobných molekul.
- Interakce překryvové, kdy první tři interakce jsou přitažlivé a čtvrtá je odpuzivá. Tyto interakce vyvolávají van der Waalsovy síly [5].

Důvodem vzniku odpuzivých sil je vzájemné elektrostatické odpuzování molekul. Zatím co přitažlivé síly mají původ v rozložení elektronových hustot mezi oběma molekulami a v jejich oscilacích, kohezní síly udržují svým působením kondenzovaný stav kapaliny, ale zároveň nezabraňují posuvnému pohybu molekul nebo jiných částic, z nichž je kapalina tvořena.

Struktura kapaliny se skládá z velmi malých skupin molekul - clusterů a v každém clusteru jsou molekuly relativně pravidelně uspořádány [6]. Doba života individuálních clusterů je omezená, ale jejich koncentrace v kapalině je díky dynamické rovnováze při dané teplotě stálá. Jednotlivé skupiny molekul jsou však rozloženy nepravidelně a rozděleny od sebe navzájem oblastmi, kde se molekuly pohybují chaoticky. Toto uspořádání označujeme jako krátkodosahové (Short Range Order) na rozdíl od dalekodosahového uspořádání (Long Range Order) u krystalů pevných látek [6]. Vnější projevem tohoto uspořádání je tekutost kapalin.

Molekuly kapaliny konají kolem své rovnovážné polohy anharmonické tepelné kmity se střední frekvencí řádově  $10^{12}$  Hz, tato frekvence se minimálně liší od střední frekvence kmitů atomu v krystalu [6]. K těmto kmitům dochází pouze v takové míře, kterou povolí působení okolních molekul.

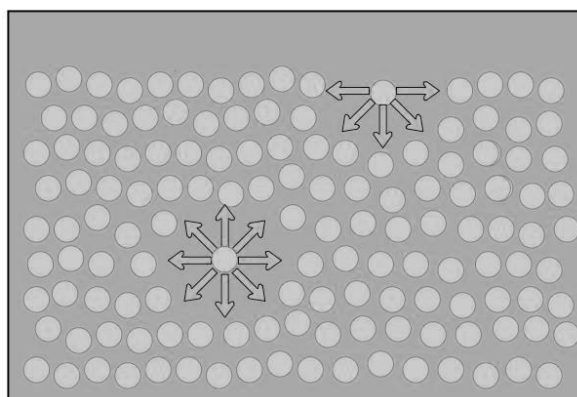
K vypaření molekuly dojde, když molekula na povrchu kapaliny dostane takovou energii, při které je schopna překonat přitažlivé síly mezi molekulami a uvolnit se z kapaliny. Proto vypařování je tím intenzivnější, čím vyšší je teplota kapaliny [6].

### *Rychlost vypařování*

Kapaliny se vypařují za každé teploty, ale s teplotou kapaliny se rychlost vypařování zvyšuje, protože je závislá na tlaku nasycených par a s tímto tlakem roste. Dále rychlost vypařování ovlivňuje také velikost volného povrchu kapaliny, čím větší má kapalina volný povrch, tím rychlejší je vypařování. Plyn nad kapalinou také ovlivňuje vypařování nejen rychlostí pohybu částic nad volným povrchem kapaliny, které pomáhají odnášet částice uvolněné z kapaliny, ale také svým tlakem. Pokud bude tlak nižší, dosáhne kapalina varu při nižší teplotě a naopak. Tlak sytých par se vyrovná tlaku okolí a teplo dodané kapalině bude nižší. Proto voda ve vysokých horách, kde je atmosférický tlak nižší může vařit už při 70°C, zatímco v Pappinově hrnci varu dosáhneme při zvýšeném tlaku až při teplotě 110°C. Každá látka má jinou teplotu varu, proto jsou důležité i vlastnosti látky, která se vypařuje. Teplota varu a s tím i množství tepla, které musíme dodat látce, aby molekuly dostaly dostatečnou energii a uvolnily se, závisí na velikosti přitažlivých sil mezi částicemi kapaliny.

### *Heterogenní směsi*

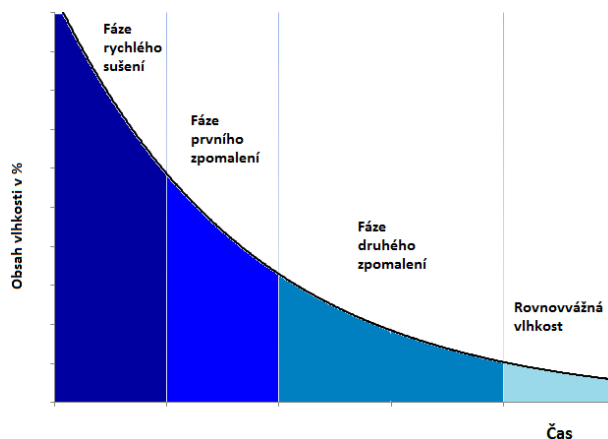
Heterogenní směs je systém, ve kterém můžeme rozlišit minimálně dvě rozdílné fáze oddělené fázovým rozhraním. Vlastnosti heterogenního systému se mění skokem právě na fázovém rozhraní, které výrazně ovlivňují chování celé soustavy. Jestliže máme makroskopické rozměry obou fází, pak množství molekul v objemu je větší než množství molekul na fázovém rozhraní. A čím je objem menší, tím se množství molekul na fázovém rozhraní zvyšuje. Vzhledem k interakcím molekul na mezifázovém rozhraní s molekulami sousedící fáze je zřejmé, že tyto molekuly budou mít odlišné vlastnosti než molekuly v objemu směsi, protože velikost sil působících na fázovém rozhraní je odlišná od sil působících mezi molekulami stejného systému. Molekuly v objemu jsou vázány větší silou v kapalině než molekuly na fázovém rozhraní, protože na ně v objemu působí přitažlivou silou více molekul.



Obr. 2 Působení mezi molekulami v kapalině [7].

Tyto rozdíly se pak projevují ve specifickém chování mikroheterogenních systémů. U mikroheterogenních (koloidních) systémů jsou částice velmi malé a proto je fázové rozhraní velké, díky malým částicím v tomto systému. Při vypařování se odlišné silové působení na fázovém rozhraní projeví odlišným množstvím tepla nutným pro uvolnění molekuly ze směsi. Proto rychlost vypařování závisí na počtu molekul na mezifázovém rozhraní, s kterým je k vypaření potřeba méně energie. Čím více je těchto molekul, čehož můžeme docílit snížením objemu systému, tím vyšší bude rychlost vypařování [8].

Průběh sušení můžeme graficky znázornit jako závislost obsahu vlhkosti v látce na čase sušení. Tato závislost není lineární. Na začátku není potřeba pro odstranění vlhkosti tolik energie a obsah vlhkosti klesá rychle a tuto fázi nazýváme rychlé sušení. Poté je potřeba odstranit absorpčně vázanou a kapilární vlhkost a rychlost sušení se snižuje a tyto fáze nazýváme fázemi prvního a druhého zpomalení. Poslední krok sušení je vyrovnání parciálních tlaků par nad sušeným materiálem a par v sušicím prostředí a obsah vlhkosti přechází do rovnovážného stavu.



Obr. 3 Průběh sušení v jeho fázích.

Rychlost sušení nejprve stoupá, protože se materiál přizpůsobuje podmínkám sušení. Později se rychlost téměř ustálí a úbytek vlhkosti je úměrný času. Nakonec se rychlost prudce klesá, protože odstraňujeme vlhkost vázanou uvnitř materiálu velkými silami. Pro překonání těchto sil a transport molekul vody na povrch je zapotřebí velké energie.

Vysušit látku do nulového obsahu vlhkosti je velmi energeticky i časově náročné. Z ekonomického hlediska tedy látky vysušujeme jen do takového obsahu vlhkosti, kdy vlhkost nevádí používání a uchovávání látky a tuto vlhkost nazýváme reziduální vlhkost. K vyjádření tohoto obsahu se zavedl pojem limitní obsah vlhkosti ve vysušené látce, při kterém považujeme látku za vysušenou, a obvykle nepřesahuje 1% [1].

U sušení můžeme rozlišit dva případy podle množství rozpouštědla. První je případ s přebytkem rozpouštědla, například kapalinová disperze. V tomto případě se vypařováním rozpouštědla do povrchové vrstvy dostává stále více částic, které se shromažďují na povrchu kapaliny. Po určité době je částic na povrchu tolik, že na částice neblíže kádince začne větší silou působit kádinka než zbytek molekul kapaliny a částice zůstávají na stěnách kádinky. Tyto částice se těžce oddělují od stěn kádinky. Druhým případem je porézní materiál obsahující kapalinu. Jedná se o pevnou látku s póry zaplněnými kapalinou. Při tomto vypařování se póry, s úbytkem kapaliny z pórů, zužují kvůli přitažlivým silám mezi molekulami pevné látky a struktura pórovitého materiálu se během vysušování zničí.

## 1.2 Superkritické vysušování

Superkritické vysušování je proces, kdy využíváme vlastností superkritických kapalin k odstranění vody z materiálu. Odstranění vody vychází z kapalně oblasti přes superkritickou oblast do oblasti plynu. Touto cestou se vyhneme křivce vypařování a tím i vlastnostem s ní

spojeným. Superkritická přeměna kapaliny v plyn bude provedena za nepřítomnosti povrchového napětí. Tedy se nám v materiálu neporuší struktura. V materiálu na sebe během termálního vysoušení s postupným úbytkem kapaliny působí molekuly protějších stěn a přibližují se k sobě, až pór zanikne nebo bude poškozen. U superkritického vysoušení toto povrchové napětí není a látka je odstraněna v podobě superkritické kapalina, která materiálu nedovolí zničení pórů. Při superkritickém vysušování kapalných disperzí je výhodou podobnost superkritických kapalin plynům a tedy absence mezifázového rozhraní. Proto během vysoušení dochází jen k zahušťování disperze, tím k zvyšování koncentrace disperzního podílu, ale nanočástice se neshromažďují na mezifázovém rozhraní jako u vysoušení termálního. Proto superkritickým vysoušením zabráníme shlukování těchto částic.

Superkritické tekutiny mají odlišné vlastnosti. Jejich hustotu můžeme srovnávat s hustotou kapalin a díky tomu vedou teplo jako kapaliny. Ale zároveň se superkritické kapaliny mohou měnit svůj objem jako plyny, proto je můžeme stlačovat a rozpínat. Superkritické tekutiny často mohou rozpouštět látky, které jejich kapalná verze nerozpustí. Jsou nekonečně stlačitelné v kritickém bodě, a proto vykazují vzrůst hustoty směrem dolů vzhledem k tomu, že na sebe kapalina působí tlakem. Proto jsou tyto tekutiny hustší ve spodní části než ve vrchní [9].

Superkritické sušení se také nazývá:

- Superkritická extrakce (SCE)

Superkritická extrakce je izolační metoda, která kombinuje fyzikální a chemické vlastnosti superkritických tekutin. Tyto vlastnosti usnadňují difuzi a umožňují rychlou a kvantitativní separaci. Nejčastěji se jako rozpouštědlo používá oxid uhličitý, protože je dostupný v požadované čistotě a množství, a jeho cena je nízká. Využití superkritické extrakce je ve farmacii (extrakce přírodních produktů, odstraňování zbytku rozpouštědel), potravinářství (extrakce chmele, snižování obsahu tuku, cholesterolu, kofeinu - čaj, káva), petrochemii (regenerace lubrikantů a olejů) aj [10].



- sušení ke kritickému bodu (CPD)

Při tomto sušení není zjevný rozdíl mezi kapalným a plynným stavem média, povrchové napětí mezi nimi je nulové a této vlastnosti se využívá při vysoušení biologických vzorků, aby se zabránilo poškozením způsobených povrchovým napětím. V biologických vzorcích se odstraňuje převážně voda, ale její kritický bod je  $+347\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $22,15\text{ MPa}$  a způsobil by tepelné poškození vzorku. Proto se k odstranění vody ze vzorku používá oxid uhličitý, jehož kritický bod je  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $7,081\text{ MPa}$ , ale ten není mísitelný s vodou a proto se jako pomocná kapalina používá aceton. Na  $\text{CO}_2$ .

### 1.3 Vakuové vymrazování – lyofilizace

Lyofilizace je metoda, u které využíváme sublimaci vody mrazem k vysušení vzorku. Toto vysušení je šetrné a využívá se především u produktů citlivých na teplo. Proces lyofilizace rozdělujeme do tří dílčích kroků- mrazení, primární sušení a sekundární sušení. V prvním kroku je roztok ochlazován na teplotu  $-15^{\circ}\text{C}$  až  $-50^{\circ}\text{C}$ . Konečná teplota, na kterou je materiál zmrazen, ovlivňuje účinnost vymrazování. V průběhu ochlazování se nejprve začnou tvořit krystaly čisté vody, čímž dochází k zvyšování koncentrace nezmrznuté části roztoku. Zvyšuje se také viskozita vzorku a směs tuhne v celém svém objemu. Ale i po tomto zmrazení zůstane ve vzorku velmi malé procento molekul vody, které nezmrznou. Tyto molekuly rozpouštědla označujeme jako vázanou nebo absorbovanou vodu. Materiál můžeme mrazit odlišnou rychlostí a ta také ovlivní velikost krystalků a tím vzhled lyofilizátu. Rychlým mražením vznikají menší krystaly ledu, které pomohou zachovat strukturu vzorku, a vzorek se lépe pozoruje pod mikroskopem, ale špatně se po něm provádí lyofilizace. Pomalým mražením vznikají velké krystaly ledu, a proto vniká méně kanálků v matrici, které by omezovaly průběh lyofilizace.

Produkty k lyofilizaci se skládají z velké části z vody, která je používaná jako rozpouštědlo, a dále z rozpuštěné nebo dispergované látky. Většina vzorku určených k lyofilizaci jsou eutentické, to jsou reakční směsi látek, které mrznou na odlišné teplotě než okolní voda. Mražení probíhá do dosažení eutentické teploty. Eutentická teplota je nejnižší teplota, při které najednou existuje kapalná i pevná fáze za daného tlaku. Dalším snížením teploty veškerý materiál zamrzne a vzniká pouze pevná fáze [11].

Amorfni látky nemají eutentickou teplotu, ale tzv. kritický bod. Teplota se snižuje o 10 až 20°C pod tuto teplotu, aby led přednostně sublimoval místo tání.

Další fází lyofilizace je primární sušení. Nastává po zmrazení veškerého materiálu tím, že postupným snižováním tlaku nad materiálem dochází k sublimaci ledu. Při stejné teplotě evakuujeme sušicí komoru, dokud nedojde k protnutí sublimační křivky na fázovém diagramu a led nezačne sublimovat. Hodnota vakua se pohybuje obvykle kolem desítek až jednotek pascalů. Vznikající páry rychle odvádíme od sušeného materiálu do kondenzátoru ledu, abychom nesnižovali hodnotu vakua, a páry znovu ochlazením krystalizují. Vzorek se během sublimace neohřívá, protože energie potřebná k změně skupenství, tzv. latentní teplo, vzorek ochlazuje. Sublimační sušení je poháněno rozdílem v tlacích nad sušeným materiálem a v sušicí komoře. Proces sublimace je energeticky náročný. Skupenská přeměna z pevné fáze na plynnou vyžaduje dodání skupenského tepla sublimace pro daný tlak. Vakuum dosáhneme menšího tepla sublimace, a proto je možné sublimaci vyvolat jen infračerveným zářením okolí. Toto sušení nazýváme tzv. radiační sušení. Hloubka vakua je důležitá, aby zabránila tání a upřednostnila sublimaci. Sušení probíhá vždy od zdroje tepla, tedy v našem případě od povrchu vzorku a hranice mezi a zmrazeným materiálem se posouvá směrem dolů, až se vymrazí veškerá voda ve vzorku. Druhou možností vysoušení je kontaktní sušení, kdy vzorek leží na vyhřívané desce, která dodává teplo potřebné k sublimaci. V tomto případě sušení materiálu probíhá směrem ode dna nádoby, tedy od kontaktu s vyhřívanou deskou. Hranice mezi vysušeným a zmrazeným materiálem se postupně posouvá směrem vzhůru, až dosáhne povrchu materiálu. Při primárním sušení odstraníme z materiálu cca 95% obsažené vody.

Třetí fází lyofilizace je sekundární sušení. V této fázi z materiálu odstraňujeme zbytkovou vlhkost vázanou ve struktuře materiálu. Zatímco tlak v sušicí komoře je stále velmi nízký, teplota se postupně zvyšuje nad 0°C a dochází k tzv. vakuovému sušení. Teplota v komoře se může zvýšit až na 40°C podle materiálu. Na konci třetí fáze je zbytková neboli reziduální vlhkost v materiálu několik procent a velmi často i méně než 1%.

Posledním krokem lyofilizace je vyrovnání tlaku vhnáním suchého filtrovaného nebo inetrního plynu a uzavřením obalu. K poslednímu kroku využíváme plyny jako je dusík nebo argon.

Výhodou sublimace materiálu je šetrné a velmi účinné odstranění vlhkosti z termolabilních materiálů. Lyofilizace je hojně používaná u biologických vzorku, kde díky

podmínkám lyofilizace nedochází ke změnám vyvolaným nežádoucími enzymatickými reakcemi ani rozsáhlé mikrobiální kontaminaci.

Vysušený materiál obsahuje po vysušení velmi malé procento vlhkosti, a pokud je obal hermeticky uzavřen, nemůže dojít k absorpci vzdušné vlhkosti a přípravek je stabilní po několik let i při laboratorní teplotě. Typické pro lyofilizaci je, že se během sublimace objem mění jen minimálně. Vniklý produkt tak má objem srovnatelný s původním roztokem. Díky sublimaci velkého množství malých krystalků vzniká síťová struktura s velkým množstvím pórů, do kterých se při zpětném rozpouštění velmi lehko dostane rozpouštědlo např. voda a dochází k velmi rychlému rozpuštění lyofilizátu [12].

### *Využití*

Lyofilizace se využívá k vysušení materiálů, které by se teplotou sušení mohly poškodit. Výhodami lyofilizace je potlačení chemických změn sušených složek včetně oxidace vzduchem. Snižuje se také ztráta těkavých složek a zachovává se sterilita produktu. Materiál vysušený lyofilizací je disperzní, nedochází u něj ke koagulaci složek ani k aglomeraci jednotlivých částí materiálu. Díky těmto vlastnostem lyofilizátu se používá k uchovávání biotechnologických produktů a biologických materiálů, jako jsou krevní deriváty a infuze. Ve farmacii je nejčastějším využitím lyofilizace odvodnění krevní plasmy a séra, bakteriálních a virových kultur, hormonů, aminokyselin a jiných biologických vzorků. V potravinářství je využívána na výrobu rozpustné kávy a sušeného masa. Dále v restaurátorství u dokumentů poškozených povodněmi [13]. V této práci se budeme zabývat novou aplikací lyofilizace při přípravě lamelárních struktur s velkým měrných povrchem.

## **2 KAPALINOVÉ DISPERZE NANOČÁSTIC**

Slovem disperze označujeme soustavu, která obsahuje alespoň dva druhy hmoty, přičemž jedna hmota je rozptýlena v druhé ve formě částic, ať už více nebo méně jemných. Rozptýlená látka se nazývá disperzní podíl a látka, která ji spojuje, se nazývá disperzní prostředí. Existuje mnoho typů disperzních soustav, které se dají klasifikovat do skupin [14].

Tab.1 Rozdělení disperzí podle skupenství složek [14].

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	DISPERZE	
		koloidní	Hrubé
plynné	plynný	-	-
	kapalný	aerosoly (mlhy)	děšť, mlhy
	tuhý	aerosoly (dýmy)	prach, dýmy
kapalné	plynný	pěny	bubliny, pěny
	kapalný	emulze	Emulze
	tuhý	lyosoly	Suspenze
tuhé	plynný	tuhé pěny	tuhé pěny
	kapalný	tuhé emulze	tuhé emulze
	tuhý	tuhé soly	tuhé směsi, např. eutektika

Velikost částic udává jemnost rozptýlení částic v disperzním prostředí. Nejčastěji bývá udávána lineárním rozměrem nebo hmotností a méně často objemem nebo plochou povrchu částic. Často se také u disperzí používá pojem stupeň disperzity, který udává poměr povrchu dispergovaných částic k jejich objemu.

Disperze můžeme podle velikostí částic rozdělit na disperze hrubé, koloidní a analytické. Částice v hrubých disperzích jsou větší než  $10^{-6}$  m, proto jsou zpozorovatelné okem, mikroskopem nebo jako zákal či neprůhlednost roztoku. Neprocházejí papírem ani membránami, nedifundují a nevyvolávají osmotický tlak. Nevykonávají tepelný pohyb nebo je tento tepelný pohyb velmi slabý, ale podléhají gravitaci a rychle sedimentují. Hrubé disperze vnikají srážením pravých roztoků na částice žádané velikosti nebo z makrofázi dispergováním. Jsou nestálé, samovolně zanikají sedimentací a koagulací. Jsou vždy heterogenní a v porovnání s koloidními disperzemi je velikost plochy jejich fázového rozhraní menší.

Velikost částic koloidních disperzí se pohybuje mezi  $10^{-9}$  m a  $10^{-6}$  m. Částice tedy nejsou viditelné v mikroskopu, ale v ultramikroskopu nebo mikroskopu elektronovém. Kapalné disperze jsou většinou průhledné a výrazně zbarvené. Při osvětlení koloidní roztoky opaleskují, dochází tedy k rozptylu světla a vytvoří se světelný kužel. Částice procházejí filtračním papírem, ale nepropouští je některé membrány. Vykonávají tepelný pohyb, který roste se stupněm disperzity, ale je vždy slabší než u analytických disperzí. Pomalu

sedimentují a difundují. Vyvolávají malý osmotický tlak, který roste se stupněm disperzity, tedy s počtem částic.

Heterogenní koloidy obsahují polymolekulární disperzní částice. Vznikají umělým dispergováním hrubých disperzí nebo srážením pravých roztoků na částice určité velikosti. Disperze jsou nestálé, protože dochází ke koagulaci a sedimentaci.

Velikost částic v analytických disperzích je vždy menší než  $10^{-9}$  m. Částice nejsou viditelné ani v elektronovém mikroskopu a procházejí filtračním papírem i membránami. Vykonávají intenzivní tepelný pohyb, rychle difundují a vzhledem k velkému počtu částic vyvolávají velký osmotický tlak. U analytických disperzí nedochází k sedimentaci, disperzní částice jsou monomolekulární a jsou stálé. Analytické disperze tvoří jednu fázi-jsou homogenní.

Disperze můžeme dělit podle tvaru částic na globulární disperzní systémy, v kterých mají částice ve všech třech prostorových směrech stejné rozměry. Dále fibrilárně disperzní systémy, kde mají částice jeden rozměr výrazně větší než dva zbývající a mají tvar tyčinek nebo vláken. Posledním systémem je lamelární, kde mají částice jeden rozměr k poměru k ostatním téměř zanedbatelný a mají tvar destiček nebo lamel. Tvar ovlivňuje nejvíce mechanické a optické vlastnosti disperzí [15].

Disperze můžeme rozdělit také podle struktury disperzního podílu na systém s disperzním podílem ve formě částic nebo systém s částicemi disperzního podílu vytvářejícími souvislou prostorovou síť, která prostupuje kapalně disperzní prostředí, a takové disperze nazýváme gely. Pokud rozlišíme disperze podle rozdělení velikosti částic, pojmenujeme disperze s částicemi o stejné velikosti monodisperzním systémem. Systém obsahující několik diskretních velikostních frakcí částic je systém paucidisperzní a systém skládající se z mnoha různých velikostí je polydisperzní [14].

## **2.1 Vlastnosti a chování nanočástic v kapalinové disperzi**

Při průchodu světla roztokem uvidíme rozdíl mezi pravým roztokem, kde se nám osvětlená i neosvětlená část jeví stejně, a roztokem s koloidními částicemi, kde se nám zobrazí světelný kužel. Tento kužel je způsoben rozptylem světla na dispergovaných částicích. Pokud jsou částice dostatečně velké, vnímá lidské oko každou částici zvlášť. Pokud jsou částice malé, splývá odražené světlo v difuzně rozptýlené světlo a tento rozptyl označujeme jako Tyndallův jev [16].

### *Brownův pohyb*

Nanočástice v disperzním prostředí se chovají podobně jako molekuly v pravých roztocích a vykonávají chaotický termický pohyb. Vzájemnými srážkami a srážkami s molekulami v disperzním prostředí mění směr i rychlost pohybu.

Kinetická teorie ideálního plynu, zobecněná na koloidní a hrubé disperze, považuje za tzv. fyzikální molekulu každou částici, která je schopná tepelného pohybu. Střední translační kinetická energie každého druhu mikročástic se rovná

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} k \cdot T \quad (2)$$

Tuto energii termálního pohybu částic následně vyjádříme jako energii kinetickou

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \cdot \bar{u}^2 \quad (3)$$

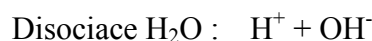
A srovnáním obou rovnic pak získáváme střední rychlost pohybu částice o hmotnosti  $m$  při teplotě  $T$ :

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m}} \quad (4)$$

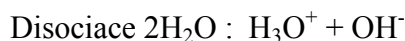
U velkých částic je tedy střední rychlost velmi malá. S teplotou rychlost částic roste. Brownovým pohybem nazýváme pohyb částic v mikroheterogenních koloidních systémech, které je možné pozorovat v mikroskopu a ultramikroskopu. Částice se pohybují různými směry a po velmi složitých trajektoriích z důvodu jejich srážek s velkým počtem molekul, který nebývá stejný ze všech stran [17].

### *pH faktor*

Podle klasické teorie S.A.Arrhenia sloučeniny nazývané kyseliny podléhají ve vodném roztoku disociaci a odštěpují iont  $H^+$  a zásady odštěpují hydroxylový iont  $OH^-$ . Ionty  $H^+$  způsobují kyselé vlastnosti a hydroxylové ionty způsobují zásadité vlastnosti roztoků. Tato teorie představuje z dnešního hlediska zjednodušený zvláštní případ popisující pouze vodné roztoky. Podle Brönstetovy teorie je kyselina látka schopná odštěpovat proton a zásada látka schopná proton vázat. I v čisté vodě dochází k částečné disociaci molekul vody a to podle tohoto vztahu:



Přesnější popis tohoto děje je:



Neboť samostatný proton  $\text{H}^+$  nemůže ve vodním prostředí existovat samostatně.

Guldbergova-Waageova rovnovážná disociační konstanta je rovna

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (5)$$

kde jsou v hranatých závorkách molární koncentrace příslušných iontů. Vztah by byl složitější, protože zde nejde o koncentrace, ale o aktivity příslušných iontů.

Protože hodnota  $[\text{H}_2\text{O}]$  je prakticky konstantní, lze ji zahrnout do konstanty  $K$

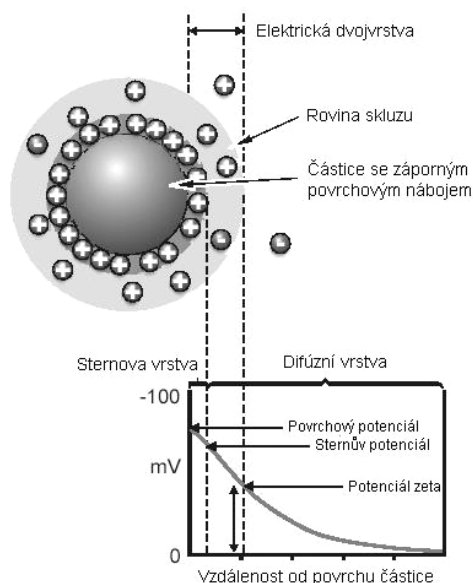
$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (6)$$

Právě obsah iontů ve vodě je důvodem její elektrické vodivosti, ale také častého působení částic mezi sebou [18].

### *Zeta potenciál a stabilita disperzí*

Povrch pevné disperzní částice v koloidní soustavě se při styku s kapalinou většinou elektricky nabíjí. K nabití povrchu dojde adsorpcí iontů z kapalně fáze nebo disociací povrchové vrstvy tuhé fáze a vzniká micela. Micela je složitý útvar např. koloidní částice obsahující anionty, absorbující se na povrchu této částice, udělují částici záporný náboj. Tento záporný náboj částice je kompenzován přebytkem kladných nábojů v roztoku. S tímto souvisí zeta potenciál [16].

Zeta potenciál, který nazýváme také elektrokinetický potenciál, udává velikost elektrostatických sil přitažlivých nebo odpuzivých. Podle hodnoty zeta potenciálu lze určit míru stability koloidních systémů, popřípadě jejich flokulaci, agregaci či disperzi. Podstatou zeta potenciálu je elektrická dvojvrstva, která se skládá ze dvou oblastí s ionty z kapalněho prostředí obklopujícího částici. První vrstva se skládá z iontů s určitým nábojem (na obrázku s kladným nábojem), které jsou silně absorbované na povrch částice. Tuto vrstvu částic nazýváme Sternova vrstva. Vnější vrstva, v které se nachází slabě navázané ionty, je vrstva difuzní. V této vrstvě se nachází pomyslná hranice, která odděluje ionty pevně vázané s částicí a pohybující se s ní jako stabilní subjekt. Ionty vně této hranice jsou na částici sice také vázány, ale vazby nejsou natolik silné a při pohybu částice jsou tyto ionty nahrazovány jinými. Zeta potenciál je potenciálem na této pomyslné hranici, kterou můžeme označit také jako hranici skluzu nebo povrch hydrodynamického smyku.



Obr. 4 Schéma elektrické dvojrstvy a zeta-potenciálu [19].

Velikost zeta potenciálu určuje stabilitu koloidního systému. Pokud všechny budou mít všechny částice silný náboj stejného znaménka, budou mít tendenci se odpuzovat a v systému nenastane shromažďování ani flokulací ani agregací. Pokud jsou však hodnoty zeta potenciálu budou nízké, nebudou se částice dostatečně odpuzovat a udržovat se dál od sebe. Jako hranice stability systému se udává hodnota 30 mV v absolutní hodnotě ( $\pm 30$  mV).

Tab. 2 Vztah stability a zeta potenciálu [20].

potenciál [mV]	stabilita
$\pm 60$ až $\pm 40$	velmi stabilní
$\pm 40$ až $\pm 20$	středně stabilní
$\pm 20$ až $\pm 10$	labilní
$\pm 10$ až $\pm 0$	velmi labilní

Záleží na mnoha faktorech, jako například u vodných disperzí na pH, které by mělo být také definováno a bez kterého nemá zeta potenciál význam určovat. Přidáním kyseliny do kapalné disperze, snížením pH disperze, vznikne kladnější potenciál částic a naopak přidáním zásady, zvýšením pH disperze, vznikne zápornější potenciál. Křivka závislosti zeta potenciálu na pH bude nabývat kladných hodnot při nízkém pH a záporných hodnot při vysokém pH. Mezi těmito hodnotami křivka protne nulovou hodnotu zeta potenciálu, kterou nazýváme izoelektrický bod, v němž je systém nejméně stabilní [21].



Pro chování částic v disperzi je důležitá také velikost částic a rozdíl hustot mezi dispergovanou látkou a disperzním prostředím. Pokud jsou částice menší než jeden mikrometr, je obvykle pro udržení částic v disperzní fázi důležitý Brownův pohyb, zatímco na větší částice působí gravitace, je-li značný rozdíl hustot mezi fázemi. V takovém případě se může pravděpodobnost sedimentace určit z poměru gravitační a Brownovy síly podle rovnice [20]

$$\frac{a^4 \cdot \Delta\rho \cdot g}{k \cdot T} < 1 \quad , \quad (7)$$

kde  $a$  je poloměr částice,  $\Delta\rho$  je rozdíl hustot mezi dispergovanou fází a disperzním prostředím,  $g$  je gravitační zrychlení,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je teplota. Jeli tento poměr větší než 1, lze očekávat sedimentaci určitého stupně podle hodnoty podílu. Pokud je podíl menší než 1, pravděpodobně k sedimentaci docházet nebude a můžeme systém označit za stabilní. Tato rovnice však nebere v úvahu potenciální interakce mezi částicemi. Částice se pohybují v důsledku Brownového pohybu a nepřetržitě se mezi sebou srážejí [20].

## 2.2 DLVO teorie interakce mezi nanočásticemi

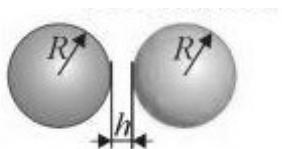
DLVO teorie je nazvaná podle Derjaguina, Landaua, Verweyna a Overbeeka. Tato teorie vysvětluje stabilitu nebo agregaci vodných disperzí a síly působící mezi povrchy částic. Stabilitu disperzí ovlivňují odpudivé síly i síly přitažlivé. Odpudivé jsou elektrostatické síly. Mnoho částic koloidního systému má na svém povrchu skupiny s nábojem, proto dochází k jejich odpuzování. Kolem nabitého povrchu částice se shromažďují opačně nabitě ionty z roztoku a stíní její náboj. Stínění náboje je tím silnější, čím vyšší je koncentrace iontů v roztoku a vliv odpudivých sil se snižuje. Přitahování částic je způsobují van der Waalsovy síly, především Londonovy disperzní síly. Tyto síly působí mezi dispergovanými částicemi i molekulami rozpouštědla. Časté je u koloidních systému převýšení přitažlivých sil nad silami odpudivými a mezi částicemi dochází ke shlukování. Závisí na vzdálenosti povrchů koloidních částic, jestli převáží síly odpudivé a systém bude stabilní nebo přitažlivé a dojde ke koagulaci. [22]. Výsledná interační energie  $u$  je dána součtem elektrostatických sil  $u_{el}$  a přitažlivých sil  $u_{vdw}$  za předpokladu, že mezi molekulami působí pouze síly Londonovy a vzájemné působení mezi molekulami je aditivní:

$$u = u_{el} + u_{vdw} \quad . \quad (8)$$

Mezi dvěma kulovými částicemi je iterační energie rovna

$$u = u_{el}(h, \zeta) - \frac{A}{12\pi \cdot h} R \quad (9)$$

Za podmínky  $R \gg h$ , kde  $R$  je poloměr částice,  $h$  je vzdálenost povrchů částic,  $A$  je Hamakerova konstanta [23].



Obr.5 Interakce mezi kulovými částicemi [23].

Hamakerova konstanta charakterizuje vlastnosti integrujících útvarů, jestli jsou ze stejného materiálu, jsou odděleny vakuem nebo jiným médiem. Hodnota Hamakerovy konstanty je závislá na tvaru částic, mezi kterými popisujeme interakci.

Tab.3 Výpočty Hamakerovy konstanty [24].

Stejný materiál	Různé materiály
<b>Ve vakuu</b>	
$A_{11} = N_1^2 \cdot \pi^2 \cdot C_{11}$	$A_{12} = N_1 \cdot N_2 \cdot \pi^2 \cdot C_{12}$
<b>Odděleny médiem</b>	
$A_{101} = A_{11} + A_{00} - 2A_{10} = (A_{11}^{1/2} - A_{00}^{1/2})^2$	$A_{102} = A_{00} + A_{12} - A_{10} - A_{20}$ $= (A_{00}^{1/2} - A_{22}^{1/2}) \cdot (A_{00}^{1/2} - A_{11}^{1/2})$

$N_1$  a  $N_2$  jsou počty částí v jednotce objemu,  $C_{11}$  a  $C_{12}$  je Londonova konstanta, dolní indexy označují materiály, tedy index 101 označuje dvě stejné částice (1) v médiu (0), index 11 označuje dvě stejné částice (1) ve vakuu, index 00 označuje interakce mezi dvěma částicemi média (0) ve vakuu atd [24]. Je to právě Coulombický repulzní člen v rovnici (10), který v závislosti na  $\zeta$ -potenciálu kompenzuje vazbové síly a zabraňuje flokulaci částic. Dominantní vliv těchto repulzních sil je pozorován při  $\zeta$ -potenciálu nad cca 25 - 30mV.

### 3 ŘÍZENÁ MRAZOVÁ SUBLIMACE NANODISPERZÍ

#### 3.1 Energetická bilance interakcí nanočástic v kapalně disperzi

Energie interakcí nanočástic v kapalném prostředí je závislá na kinetické energii Brownovského tepelného pohybu a jejich interakčním potenciálu, který může za určitých podmínek vytvářet vazby. Energie tepelného pohybu je závislá na teplotě systému a počtu stupňů volnosti, které systém částici nabízí. Pro kapalinu můžeme tedy vyjádřit kinetickou energii Brownovských částic, tedy částic schopných tepelného pohybu vztahem [25]

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT \quad (10)$$

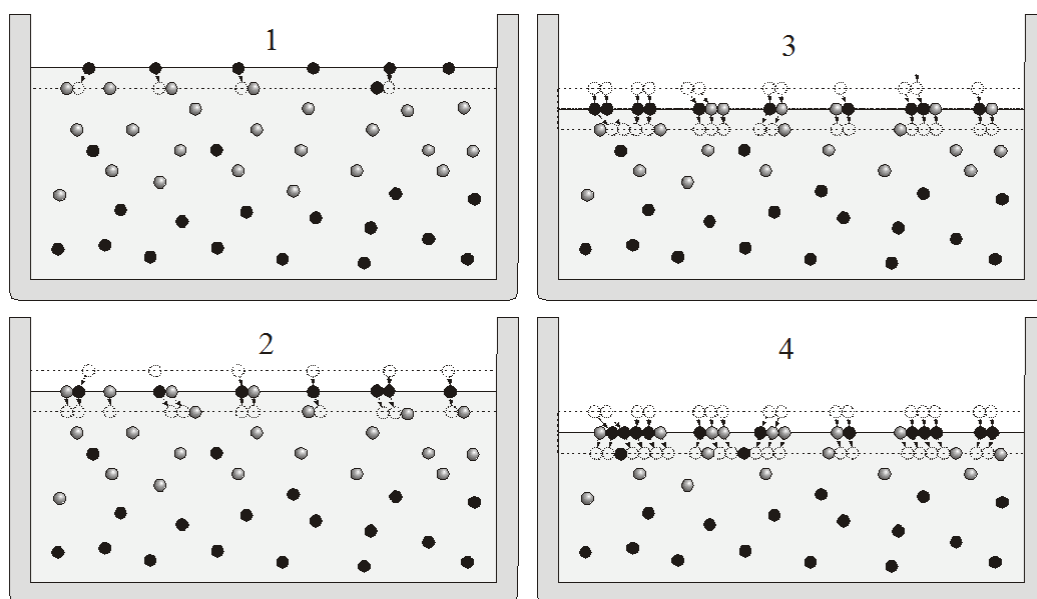
kde  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Je-li pro určitou interakční vzdálenost  $h$  kinetická energie částic rovna energii potenciální, pak je stabilita vazby indiferentní a stav představuje mez rozdělující volné a vázané stavy částic. Při převaze kinetické energie Brownova pohybu je vznik vázaných soustav nanočástic dominantní zejména při fázovém rozhraní kapaliny a pevných stěn nádoby, na které se při klasickém termálním vypařování částice přednostně vážou a vytvářejí relativně kompaktní makroagregáty. Proto je uvedená metoda vysušování pro přípravu suchých nanoprášků nevhodná.

#### 3.2 Energetická bilance interakcí nanočástic na sublimačním rozhraní zamražené disperze

Základním principem přípravy lamelárních nanostruktur je minimalizace kinetické energie ve prospěch energie vazebné. Během sublimace molekul vody do vakua se uvolněné nanočástice drží na sublimačním rozhraní. V těchto podmínkách je Brownův pohyb zcela potlačen a maximální kinetická energie vzájemného pohybu nanočástic je dána pouze rychlostí ústupu sublimačního rozhraní, kterou se částice, fixované v ledu, přibližují k volným částicím na povrchu. Při teplotě  $-40\text{ °C}$  a tlaku  $12\text{ Pa}$  činí maximum této rychlosti cca  $600\text{ nms}^{-1}$  [26]. Takové podmínky pak vedou ke vzniku vazeb, které by při běžném tepelném pohybu nikdy nevznikly. V této situaci vznikají relativně rozsáhlé vázané systémy nanočástic, které jsou však v oblasti nad kritickými rozměry narušovány tlakem sublimujících molekul vody.

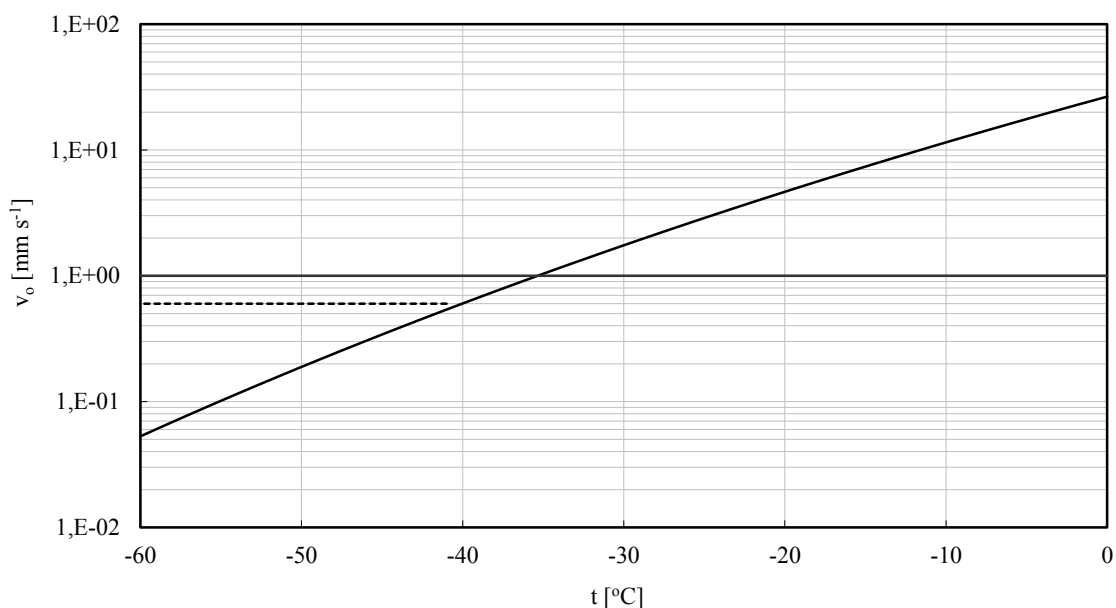
### 3.3 Řízení interakcí nanočástic na sublimačním rozhraní a jejich samoorganizace

Během sublimace molekul vody v páru se nanočástice drží na sublimačním rozhraní led pára. Rychlost sublimačního toku na sublimačním rozhraní závisí na teplotě, hloubce vakua a rychlosti přítoku nanočástic. S teplotou se rychlost sublimace zvětšuje, protože molekuly získávají větší energii a dokáží překonat vazby pevné látky a přejít do plynného stavu. Hloubka vakua má na sublimaci velký vliv, můžeme říci, že vakuum celou sublimaci žene a to tím, že při nízkém tlaku není k sublimaci potřeba tak vysoká teplota. Tím, že je při sublimaci pára stále odváděna ze sublimační komory udržujeme v okolí vzorku stále vysoké vakuum a sublimace je zapříčiněna latentním teplem sublimace. Na koncentraci je rychlost sublimačního toku také závislá, jelikož částice, které se shromažďují a váží v sublimační vrstvě, mohou při vyšších koncentracích zabraňovat uvolňování molekul vodní páry a tedy sublimaci zpomalovat. Velmi malá velikost a hmotnost částic však dovoluje jev, který zpomalení zabraňuje. Tento jev můžeme nazvat „sublimační vítr“, kdy lamela částic na sublimační vrstvě vlaje v proudu molekul vodní páry [27].



Obr. 6 Princip samoorganizace částic na sublimační vrstvě v podobu lamel [27].

Při teplotě  $-40\text{ °C}$  a tlaku  $12\text{ Pa}$  činí maximum této rychlosti cca  $600\text{ nms}^{-1}$  a obecná závislost rychlosti ústupu sublimačního rozhraní



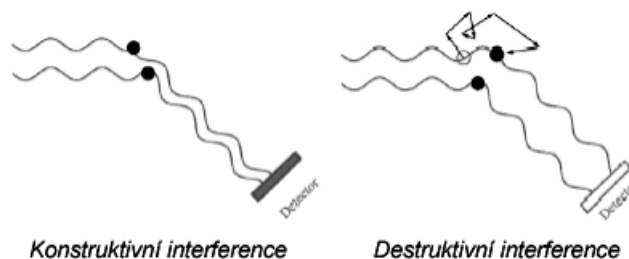
Obr. 7 Závislost rychlosti  $v_0$  ústupu sublimačního rozhraní při tlaku 12 Pa [26].

umožňuje regulaci jak kinetické energie částic, tak intenzity sublimace vhodným nastavením teploty.

#### 4 EXPERIMENTÁLNÍ PŘÍPRAVA LAMELÁRNÍCH NANOSTRUKTUR

##### *DLS měření rozdělení velikosti a zeta potenciál nanočástic*

Rozdělení velikosti částic jsme prováděli přístrojem Zetasizer Nano ZS, který k měření využívá dynamický rozptyl světla (dynamic light scattering – DLS). Metoda je nedestruktivní a princip metody spočívá v měření fluktuací intenzity světla, které bylo rozptýleno molekulami ve vzorku. Při dopadu světla na molekulu se rozptýlí jen část dopadajícího světla a množství rozptýleného světla závisí na rychlosti pohybu molekuly. Kdyby molekula byla stacionární, je množství rozptýleného světla konstantní. Molekuly však v roztoku vzhledem k detektoru difundují Brownovým pohybem, proto dochází k interferencím, které způsobují změnu intenzity. Interference mohou být destruktivní nebo konstruktivní [28].



Obr. 8 Znáornění druhů interference [28].

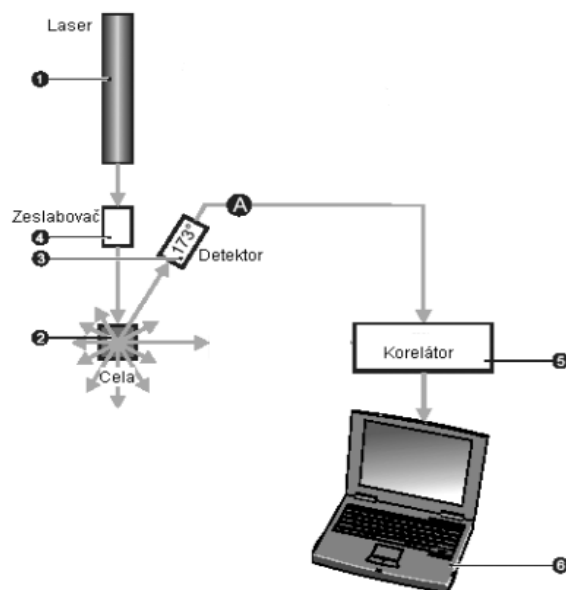
Intenzita světla rozptýleného na molekulách se mění v závislosti na rychlosti, jakou se molekuly pohybují. Čím větší je rychlost pohybu částic, tím rychleji se mění intenzita rozptýleného světla. A rychlost pohybu je závislá právě na velikosti částic. Větší molekuly se pohybují pomaleji a doba relaxace fluktuací je delší než u částic malých, kde fluktuace rychle zanikají.

Okamžitou hodnotu fluktuace intenzity rozptýleného světla v čase popisuje tzv. autokorelační funkce z relaxačního času, který se charakterizuje jako doba návratu funkce k průměrné hodnotě. Poté relaxační čas můžeme převést na difuzní koeficient, z kterého vypočítáme velikost částic pomocí Stokesovy-Einsteinovy rovnice

$$d(H) = \frac{k \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot D} , \tag{11}$$

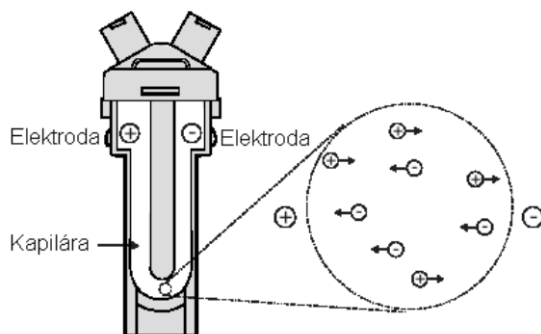
kde  $d(H)$  je hydrodynamický průměr částice,  $D$  je translační difuzní koeficient,  $k$  Boltzmannova konstanta,  $T$  absolutní teplota a  $\eta$  je viskozita disperzního prostředí.

Detekce zpětného rozptylu u Zetasizer Nano ZS je známá jako zpětná detekce, kde se úhel odrazu blíží  $180^\circ$ . Toto měření zmenšuje efekt, který nazýváme mnohonásobný rozptyl, kdy je světlo rozptýlené z jedné částice rozptýleno částicemi jinými. Kontaminující látky ve vzorku, jako jsou například prachové částice, jsou obvykle větší ve srovnání se vzorkem. Tyto velké částice rozptylují většinou světlo směrem dopředu, proto se u měření zpětného rozptylu negativní efekt velkých částic tolik neprojeví [28].



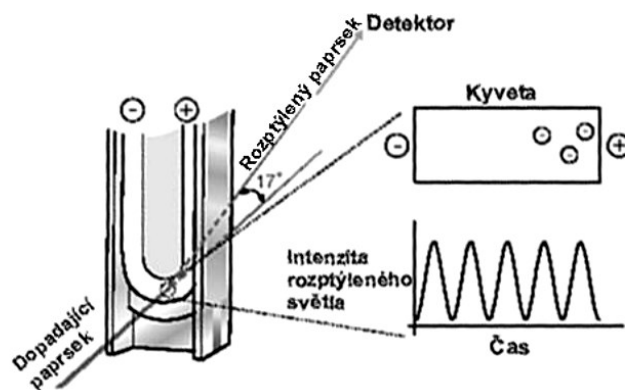
Obr.9 Schéma zetasizer Nano ZS [28].

Při měření zeta potenciálu využíváme rozptylu světla během elektroforézy. Cella využívaná na měření zeta potenciálu má na každém svém konci elektrodu, na které je aplikovaný potenciál. Částice se pohybují směrem k elektrodě s opačným nábojem a jejich rychlost se měří a převádí se na jejich pohyblivost v jednotkách intenzity pole. Technika, která měří rychlost částic, se nazývá laserová Dopplerova velocimetrie (Laser Doppler Velocimetry) [19].



Obr. 10 Elektroforéza v kyvetě při měření zeta potenciálu [19].

Přijímací optika je zaostřena tak, aby přenášela rozptyl částic v kyvetě způsobený elektroforézou. Rozptýlené světlo se kombinuje s referenčním paprskem a z toho získáváme fluktuační intenzity dopadajícího paprsku, která je úměrná rychlosti pohybu částic [19].

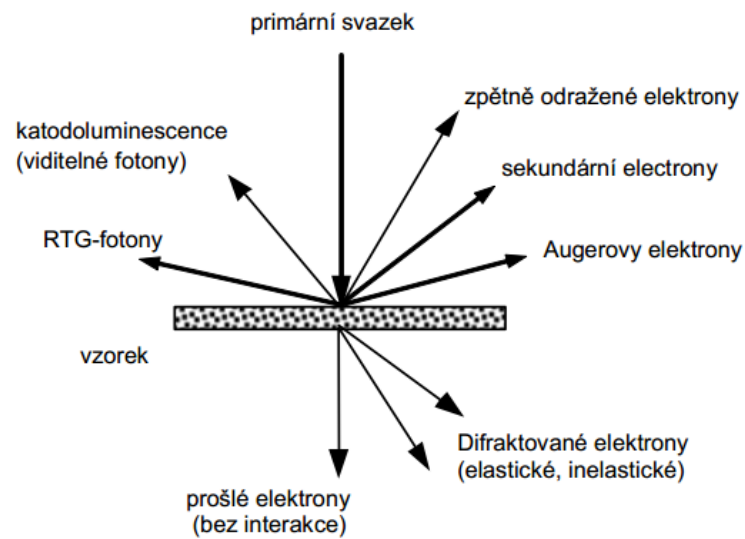


Obr. 11 Přenos rozptylu částic na graf změn intenzity rozptýleného světla v čase [19].

### *Elektronové mikroskopy*

Elektronové mikroskopy využívají ke studování vzorku proud elektronů, který díky vlnové délce  $10^5$  krát kratší než je vlnová délka světla, zobrazí vzorek v mnohem větším rozlišení. Emisi elektronů můžeme zajistit pomocí termoemisního nebo autoemisního zdroje elektronů. Termoemisní zdroj bývá nejčastěji wolframové vlákno nebo krystal  $\text{LaB}_6$ , které jsou pomocí elektrického proudu zahřívány a dochází k úniku elektronů. Autoemisním zdrojem je studené wolframové vlákno vyleptané do hrotu. Elektrony se z něj emitují pomocí elektrického pole a je u něj potřeba hlubokého vakua. Studené zdroje můžeme nazvat také FEG (field emission gun). Zdroj FEG je menší, má vyšší koherenci a chromatičnost záření a výrazně vyšší proudovou hustotu. Elektronové mikroskopy se liší v tom, jestli používají k charakterizaci vzorku elektrony odražené od vzorku nebo elektrony, které vzorkem prošly [29] [30].

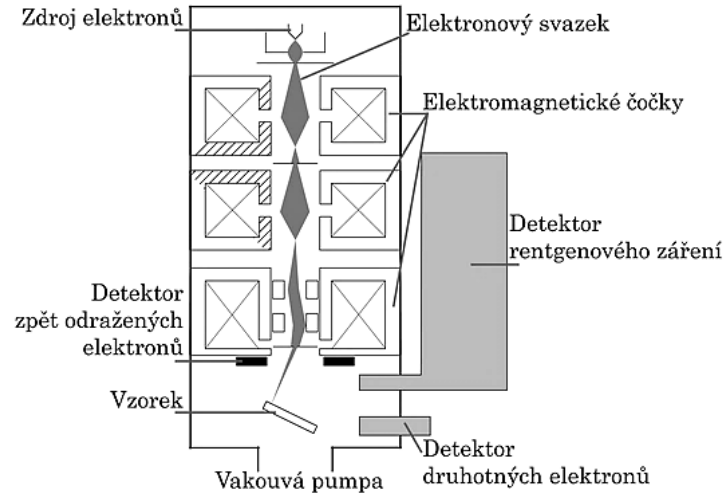




Obr. 12 Interakce elektronového svazku se vzorkem [29]

### *Charakterizace pomocí SEM*

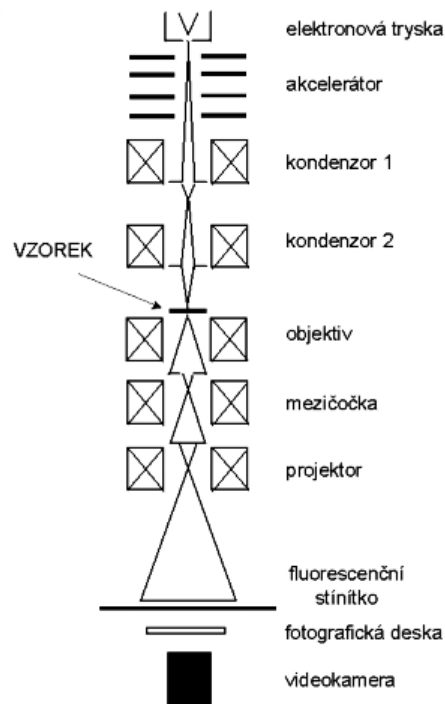
Skenovací elektronový mikroskop k charakterizaci prvku využívá elektrony odražené od vzorku. Můžeme využít zpětně odražených elektronů, u kterých dochází jen k elastickému odrazu nebo sekundárních elektronů, které část své energie ztrácí při interakci se vzorkem. U sekundárních elektronů však můžeme dosáhnout většího zvětšení. K prvkové analýze využíváme charakteristického rentgenového záření, které vzorek vyzáří a měříme ji pomocí EDS (energievě disperzního analyzátoru), kdy výška píku je úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku [30].



Obr. 13 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [34].

### Charakterizace pomocí TEM

Pomocí transmisního elektronového mikroskopu můžeme zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu od několika mikronů až po rozlišení atomu, určit symetrii krystalové mřížky a lokální analýzu chemického složení. Transmisní elektronový mikroskop k zobrazování využívá elektrony, které projdou vzorkem [29].



Obr. 14 Schéma transmisního elektronového mikroskopu [29].

#### **4.1 Příprava a charakterizace série vodných disperzí nanočástic křemíku pro experiment**

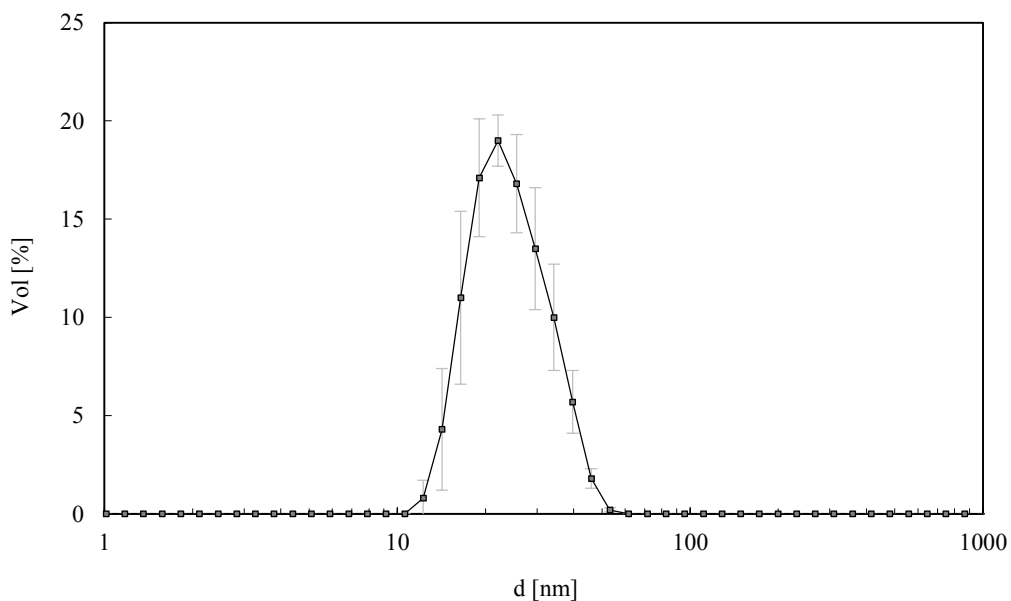
##### *Příprava nanočástic křemíku na WJM*

WJM (water jet mill) je technologie vysokoenergetického kapalinového paprsku, který je využíván k dezintegraci pevného materiálu na nanočástice. V pracovním prostoru WJM jsou částice unášeny kapalnou disperzí a postupně prochází dezintegračními zónami v opakujících se cyklech. Jeden cyklus u WJM obsahuje 3 zóny s odlišným principem dezintegrace. V první zóně probíhá mechanická destrukce částic, kterou způsobuje rychlá změna směru a velikosti smykových napětí při vstupu částic do kavitujícího paprsku. Rychlostní gradient trysky vyvolává u částice rotaci a vztlakovou sílu působící proti trysce, která způsobuje změny smykového namáhání materiálu, čímž dochází k jeho narušení. Druhým mechanismem desintegrace částic je vznik bublin páry při dopadu vodní trysky do kapalinové suspenze částic. Tyto bubliny způsobují náhlý náraz kapaliny na částici a tento náraz je tak silný, že překročí mez pevnosti materiálu. Třetí fází vzniku nanočástic v WJM je přímý dopad větších částic na tvrdý terč z karbidu wolframu a jejich dezintegrace. Velikost částic vyrobených pomocí WJM závisí na tvrdosti materiálu připravenému k top-down metodě, době mletí, tlaku a průměru vodního paprsku [31].

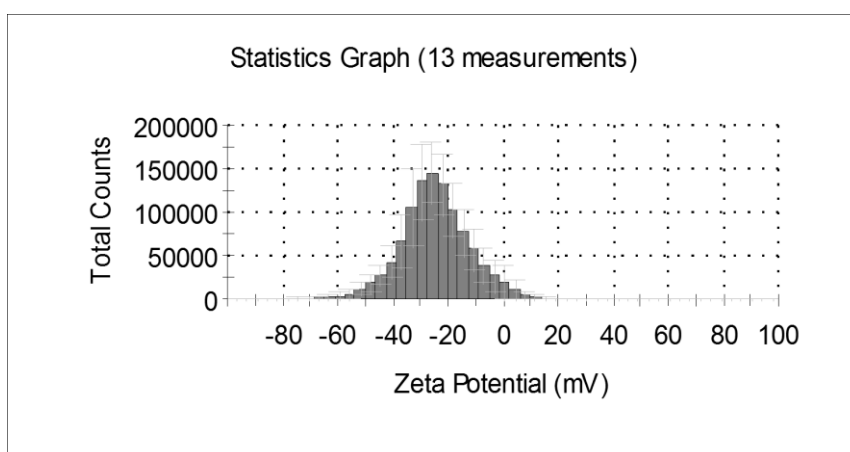
V experimentu jsme pracovali s kapalnou disperzí – nanočástice křemíku v demineralizované vodě.

##### *Příprava a charakterizace kapalných disperzí nanočástic křemíku*

U kapalně disperze nanočástic křemíku jsme provedli měření velikosti částic a zeta potenciálu pomocí přístroje Zetasizer Nano ZS a výsledky jsme zaznamenali do grafu.



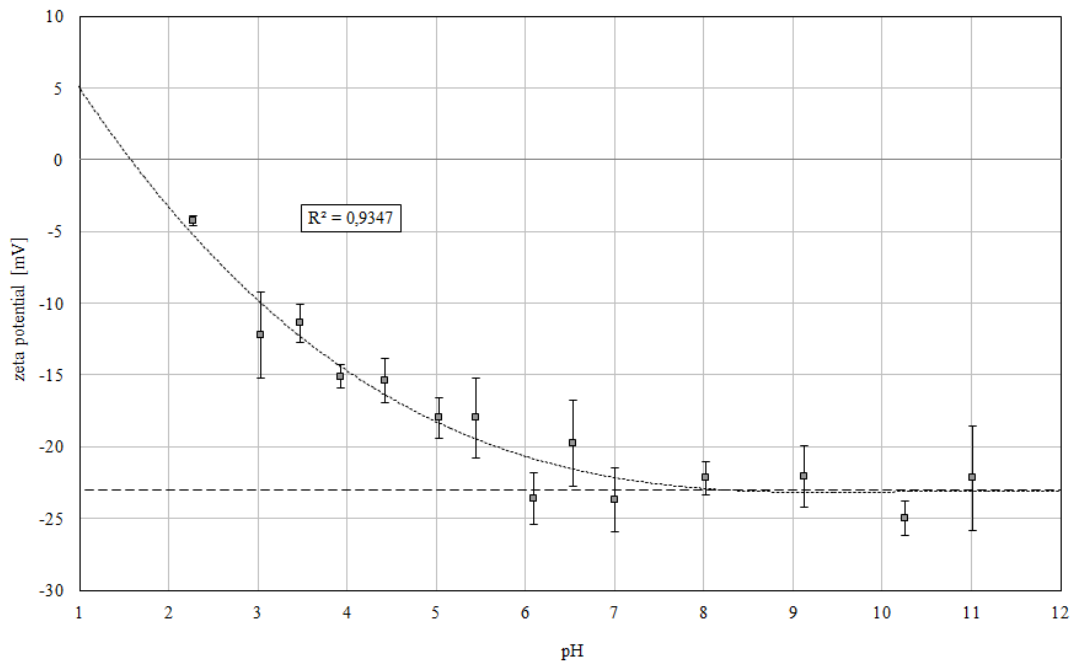
Obr. 15 Výsledek jednoho z měření velikosti nanočástic křemíku v kapalné disperzi se střední velikostí 25 nm.



Obr. 16 Výsledek měření zeta potenciálu při hodnotě pH=7.

Stabilitu roztoku můžeme určit podle hodnot zeta potenciálu, který je závislý na pH, proto jsme vytvořili graf závislosti zeta potenciálu na pH pro naši kapalinovou disperzi. Měření pH

jsme prováděli pomocí Agilent 3200P pH metru a závislost jsme zaznamenali do grafu.



Obr. 17 Graf závislosti zeta potenciálu na pH.

Tab. 4 Hodnoty zeta potenciálu pro určité pH.

pH	$\zeta$	$\delta \zeta$
0		
2,27	-4,27	0,35
3,03	-12,2	3
3,47	-11,4	1,33
3,93	-15,1	0,8
4,42	-15,4	1,56
5,03	-18	1,4
5,45	-18	2,8
6,1	-23,6	1,8
6,53	-19,8	3
7	-23,7	2,19
8,02	-22,2	1,15
9,13	-22,1	2,14
10,26	-25	1,22
11,01	-22,2	3,67
14		

Z tabulky jsme vypočítali také průměrnou hodnotu zeta potenciálu pro pH 7-11. Zeta potenciál nám vyšel 23,04 mV a tuto hodnotu jsme zaznamenali i do grafu přerušovanou čarou.

Z uvedených experimentálních dat jsme určili optimální hodnotu pH, při kterém je maximální coulombická repulze mezi částicemi a tedy i nejmenší pravděpodobnost vzniku agregátů. Tato pH odpovídalo nejnižší hodnotě zeta potenciálu při současném zohlednění požadavku nejmenšího obsahu chemického aditiva pro jeho úpravu. U disperzí můžeme totiž říct, že stabilní disperze je, pokud absolutní hodnota potenciálu je větší než 30 mV. Naše disperze je nejstabilnější při pH 7, kde je zeta potenciál roven -23,7mV. Proto jsme dále pracovali s disperzí o tomto pH. Na základě uvedených podmínek byla připravena základní nanodisperze částic křemíku, kterou jsme použili pro další experimenty.

Pomocí výparné analýzy jsme u této disperze zjistili koncentraci křemíkových nanočástic a připravili jsme pomocí ředění a zahušťování původní disperze 7 stabilních disperzí o různých koncentracích. Koncentrace jsme zaznamenali do tabulky 5.

Tab. 5 Koncentrace roztoků připravených k sublimaci.

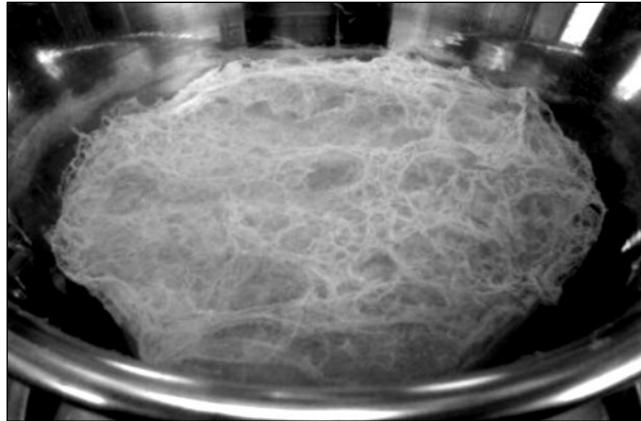
$C(-3) = C/8$ [g · L <sup>-1</sup> ]	$C(-2) = C/4$ [g · L <sup>-1</sup> ]	$C(-1) = C/2$ [g · L <sup>-1</sup> ]	$C(0) = C$ [g · L <sup>-1</sup> ]	$C(1) = 2C$ [g · L <sup>-1</sup> ]	$C(2) = 4C$ [g · L <sup>-1</sup> ]	$C(3) = 8C$ [g · L <sup>-1</sup> ]
0,065	0,130	0,261	<b>0,521</b>	1,042	2,084	4,168

Koncentrace u původní disperze, kterou jsme pojmenovali C(0) je 0,521 g·L<sup>-1</sup>. Ostatní disperze jsme připravili ředěním nebo zahušťováním disperze původní. Disperze označené kladnými čísly jsou disperze zahuštěné pomocí cross flow filtrace koncentrace roste s číslem disperze. Naopak disperze se zápornými čísly byly připraveny ředěním tak, že nižší číslo disperze ukazuje nižší koncentraci.

## 4.2 Experimentální příprava série lamelárních křemíkových nanostruktur

### *Vakuová sublimace molekul vody ze zamrazených disperzí*

Připravené nanodisperze byly nejprve předchlazeny na teplotu blízkou nule a pak velmi rychle zamrzeny na -15 °C. Pomocí lyofilizátoru Thermo Fisher Scientific LL 3000 jsme připravili 7 vzorků lamelárních křemíkových nanostruktur z výchozích kapalinových disperzí dle Tab.5. Na Obr. 18 je zobrazen výsledný produkt nanostruktury z disperze C(0).



Obr. 18 Příklad makroskopického vzhledu vázaných struktur nanočástic Si po řízené vakuové sublimaci molekul vodního disperzního prostředí.

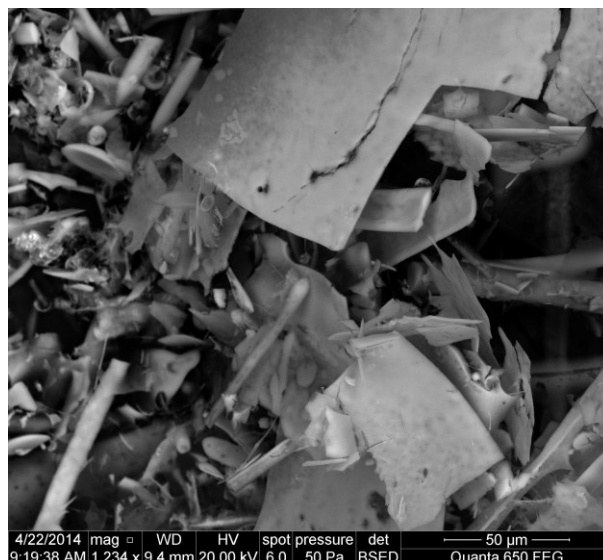
Rychlost sublimace byla řízená hloubkou vakua a teplotou vzorku tak, aby byla stejná u všech sedmi připravených zamrazených vzorků. Tak jsme získali 7 vzorků za stejných fyzikálních podmínek a byly splněny podmínky studia závislosti struktury nanomateriálu pouze na hustotě nanočástic Si disperzního podílu.

#### *Charakterizace lamelárních křemíkových nanostruktur pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM*

Připravené částicové nanostruktury jsme pozorovali pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Quanta 650 FEG v režimu zpětně odražených a sekundárních elektronů a typické prvky pro každou strukturu jsme zaznamenali na obrázek a popsali.

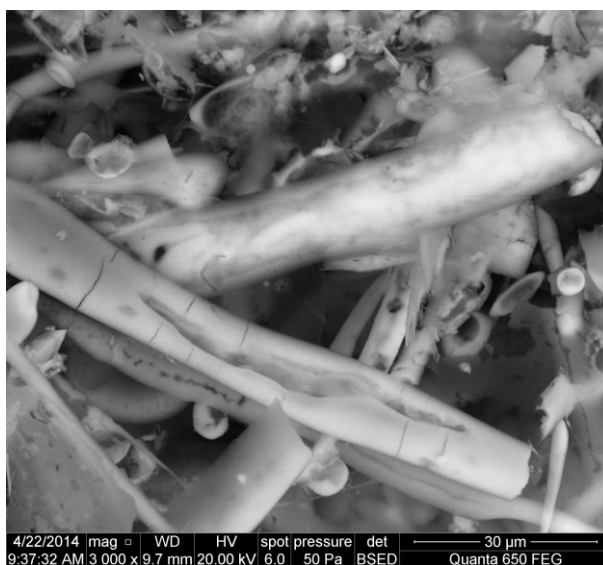
#### *Disperze Si(-3)*

Strukturu s nejmenší koncentrací křemíkových nanočástic označenou jako Si(-3) jsme zaznamenali na následující obrázky.



Obr. 19 Nanostruktura roztoku disperze Si(-3).

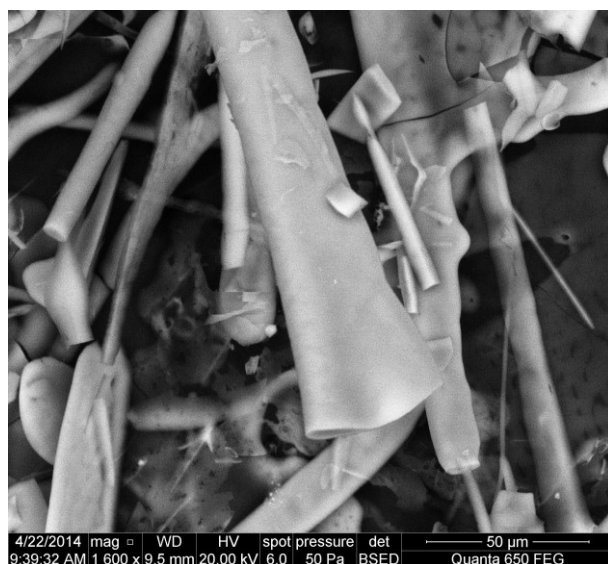
Na obr.14 můžeme vidět všechny struktury obsažené ve vzorku. Vyskytují se tam kuličky, které jsou tvořeny za účelem nejnižší povrchové energie, které tím systém docílí. Velmi tenké lamely, jejichž tloušťku způsobuje malý přísun nanočástic během lyofilizace, díky nízké koncentraci. Vznik trubičky ve struktuře vysvětlujeme pomocí působení molekul v lamela na sublimačním rozhraní. Tato lamela je únikem molekul vody v podobě páry nadnášena a „vlaje“, tím se molekuly mohou dostat dostatečně blízko, až se lamela sroluje a tvoří trubičku a zbytek lamely se roluje dále kolem této trubičky.



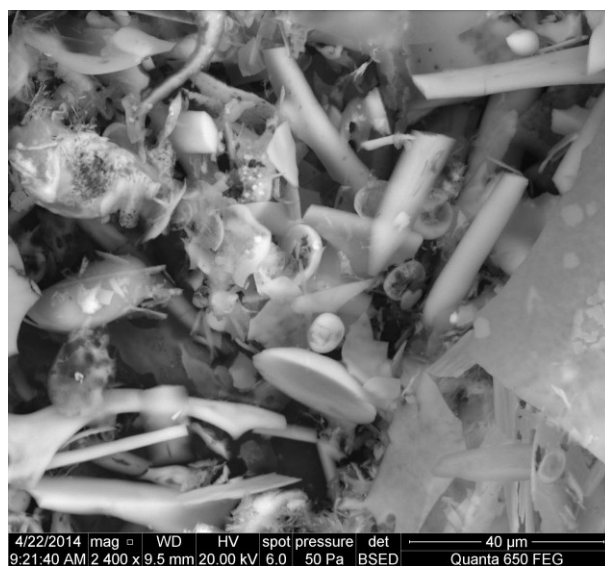
Obr. 20 Nanostruktura disperze Si(-3) zobrazující nedotočenou lamelu v režimu BSED-zpětně odražených elektronů.



Ve vzorku jsme našli případy, kdy se lamely „nedotočily“ (část molekul se nedostala do dostatečně malé vzdálenosti), a tento pohled nám potvrdil toto tvrzení. Tento případ můžeme vidět na obr. 20.

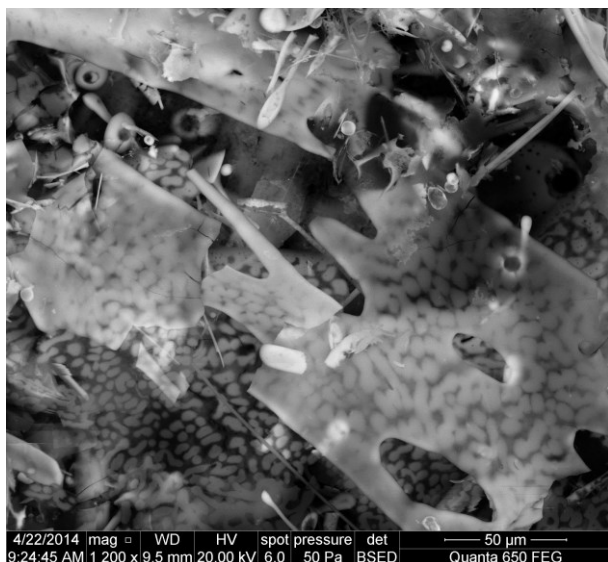


Obr. 21 Nanostruktura disperze Si(-3) zobrazující konec srolované lamely.

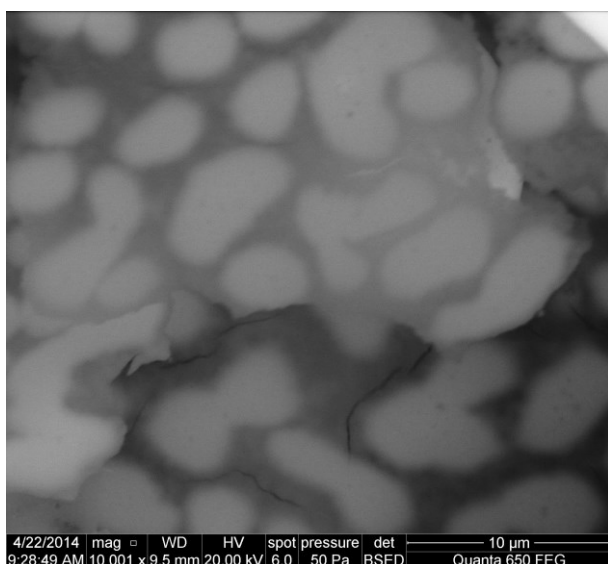


Obr.22 Struktura disperze Si(-3).

Na obr. 22 můžeme vidět příklad kuliček, disků (tvar krvinek), které vznikají přehnutím lamely, proto jsou uvnitř prázdné a jejich povrch je v poměru k objemu značný.



Obr.23 Nanostruktura Si(-3) s nestálou tloušťkou vrstvy.



Obr. 24 Lamela z obr. 23 ve vyšším zvětšení.

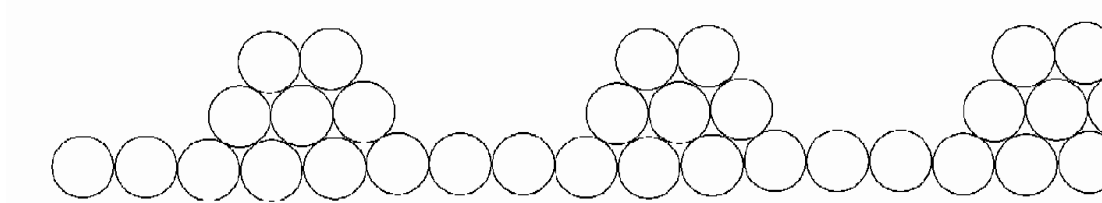
Na obr. 24 můžeme vidět na lamele, které má šířku jedné molekuly (monovrstvě), oblasti s odlišnou tloušťkou a můžeme rozeznat bílé širší oblasti a oblasti tmavší.



Obr. 25 Profil lamely vzorku Si(-3).

Lamelu si představuje jako vrstvu s rozšířenými oblastmi podle obr.25, které vznikají postupným vázáním molekul na jedno místo na vrstvě, kde po navázání první molekuly

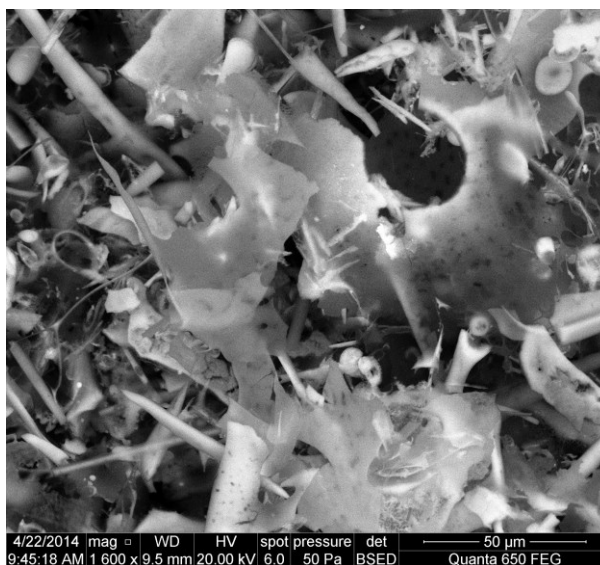
působí na ostatní molekuly největší přitažlivá síla. Tuto strukturu naznačuje obr. 26.



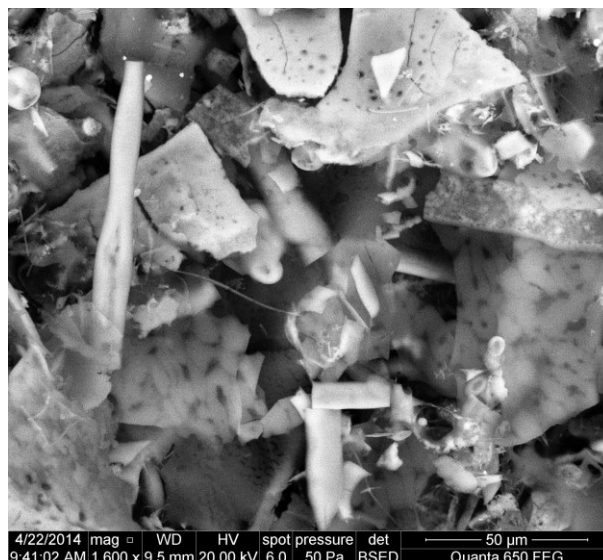
Obr. 26 Struktura molekul v profilu vrstvy.

### *Disperze Si(-2)*

Koncentrace disperze Si(-2) je poloviční oproti předcházející koncentraci. Menší počet částic se projevil hlavně na tloušťkách lamel, které se v pozorovaném vzorku vytvořily. Ve vzorku Si(-2) můžeme najít podle obrázku č. 27 trubičky, kuličky, jejichž vznik probíhá stejně jako u minulého vzorku.



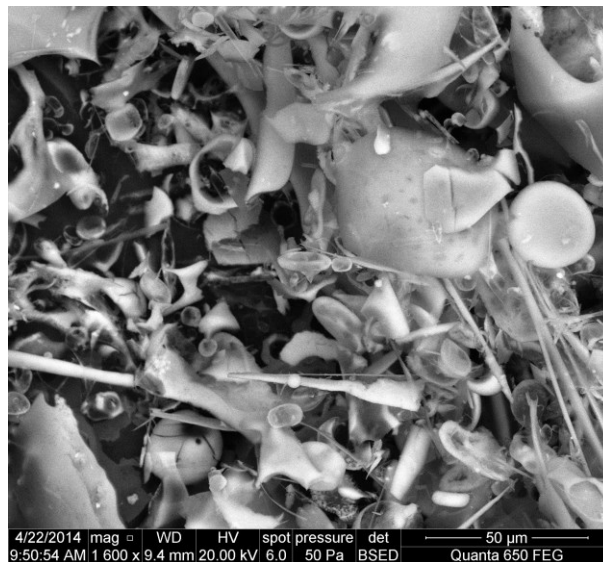
Obr. 27 Struktura vzorku Si(-2).



Obr. 28 Nedotočená trubička ve vzorku Si(-2).

### *Disperze Si(-1)*

Vzorek Si(-1) jsme připravili z disperze o koncentraci 2 krát vyšší než je koncentrace předešlého vzorku.



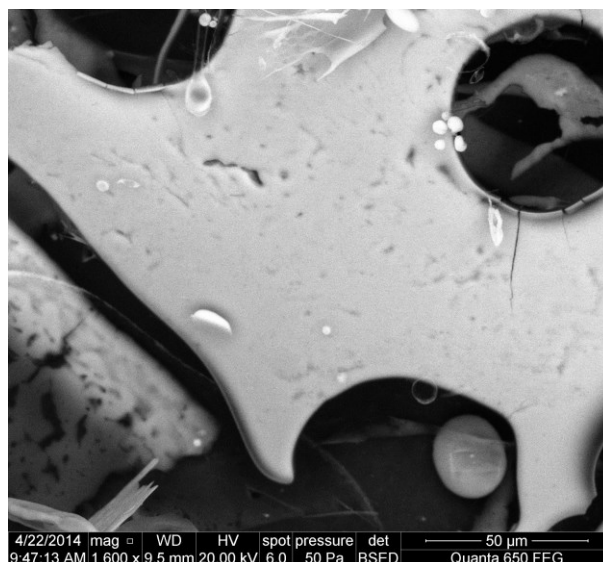
Obr. 29 Struktura vzorku Si(-1).

Struktura vytvořená z disperze Si(-1) obsahuje shluky částic ve tvaru kuliček, stočené lamely a lamely. Nově jsme ve vzorku -1 našli tvar kroužku. Tento tvar vzniká jako disk, kdy se lamela přehne a střed zůstává prázdný. Kroužek vzniká právě promáčknutím tohoto disku a jeho narušením.



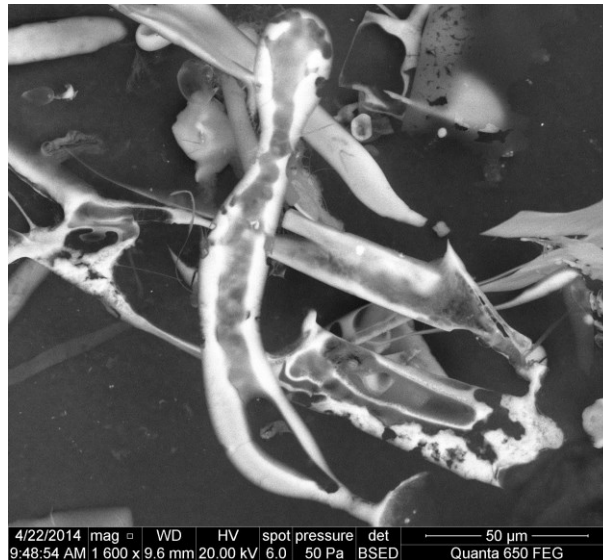
Obr. 30 Struktury ve vzorku Si(-1).

Vyšší koncentrace disperze pomohla vzniku hrubších a větších lamel. Přístup částic křemíku byl při průběhu sublimace vyšší a dostatečná koncentrace částic umožnila přiblížení se částic a vzniku vazby mezi více molekulami k vytvoření větší vrstvy.



Obr. 31 Lamela ve vzorku Si(-1).

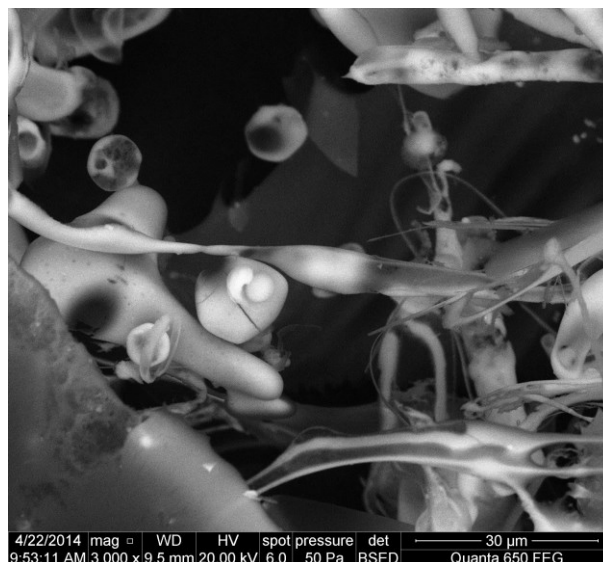
Na obr. 31 můžeme vidět lamelu, která už není zcela hladká, ale začíná se na ni vytvářet jemná struktura. Ta vzniká malou vadou ve vrstvě, která se nanášením dalších vrstev stále uchovává a může se i rozšiřovat. Vadu nižší vrstvy následující vrstva nezakrývá, protože v tomto místě působí na vrstvu odlišné síly, které ji naruší a vrstva se roztrhne.



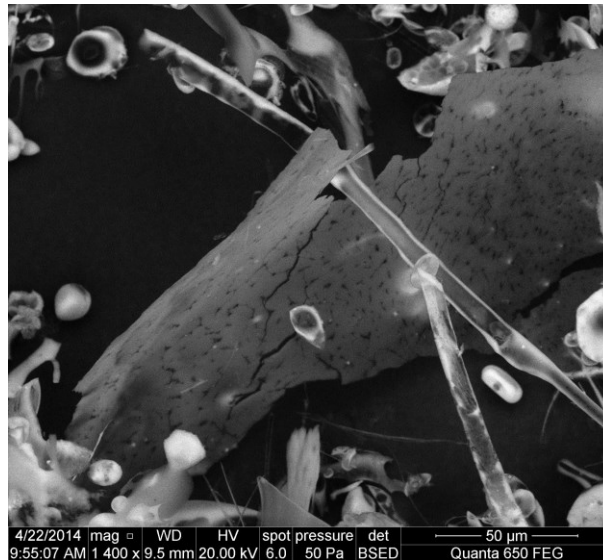
Obr. 32 Trubička zakončená nanohrotem ve vzorku Si(-1).

### *Disperze Si(0)*

Disperze Si(0) je disperze o původní koncentraci, která nebyla ředěna ani zahušťována. Ve vzorku připraveném z této disperze jsme našli všechny struktury. Lamely jsou však o poznání větší oproti zředěnějším disperzím. Rozsáhlejší strukturu tvoří tato koncentrovanější disperze i u trubiček. Menší struktury se však v tomto vzorku objevují stále, takže můžeme vidět i kuličky, kroužky nebo menší shluky částic.



Obr. 33 Struktura z disperze Si(0).



Obr. 34 Zobrazení všech struktur vytvořených v disperzi Si(0).

Na obr. 34 můžeme vidět lamelu s viditelnou strukturou. Tato struktura může vznikat jen při dostatečném přísunu částic během sublimace, které se navazují na narušenou původní lamelu. Proto jsme tento jen nemohli pozorovat u zředěných disperzí.

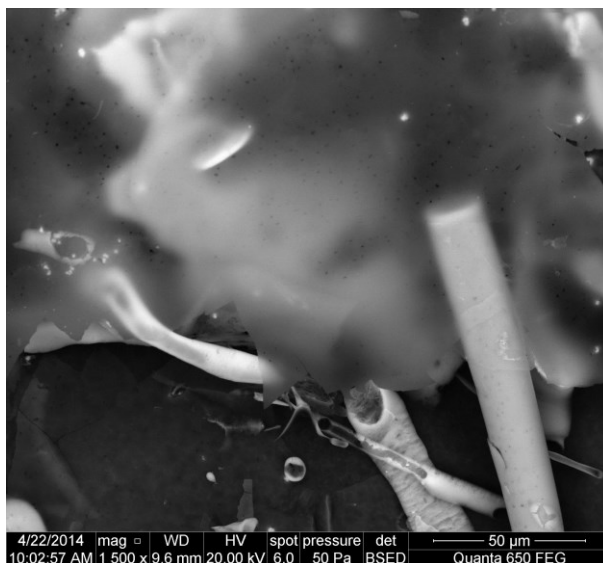
## Disperze Si(+1)



Obr. 35 Struktura vzorku z disperze Si(+1).

Na obr. 36 můžeme vidět lamelu srolovanou do trubičky je zřejmé, že tyčinka není plná, ale její strukturu tvoří pouze tenká vrstva nanočástic.

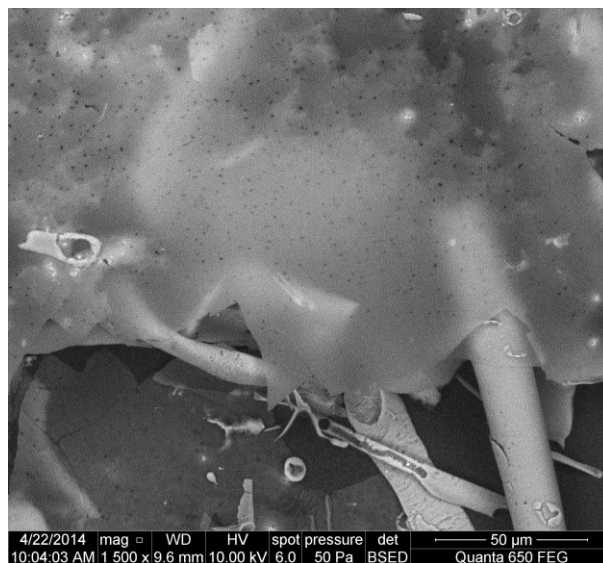
Na následujících obrázcích je ukázáno, že lamely tvořené i z koncentrovanějších disperzí jsou velmi tenké. V elektronovém mikroskopu závisí hloubka proniknutí elektronu do vzorku na jeho urychlovacím napětí. Obrázky 36, 37 a 38 ukazují lamelu, která zakrývá trubičky při postupně snižujícím se urychlovacím napětí.



Obr. 36 Lamela při urychlovacím napětí 20 kV.

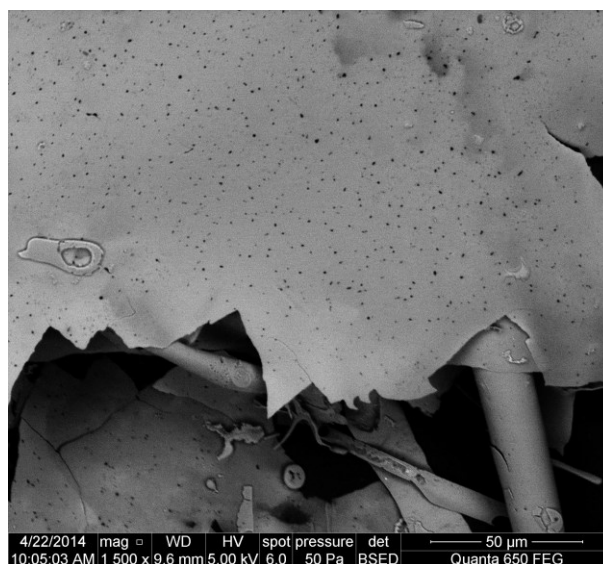


Při urychlovacím napětí 20 kV měly elektrony dostatečnou energii na to, aby prošly tenkou lamelou a odrazily se až o strukturu pod touto lamelou.

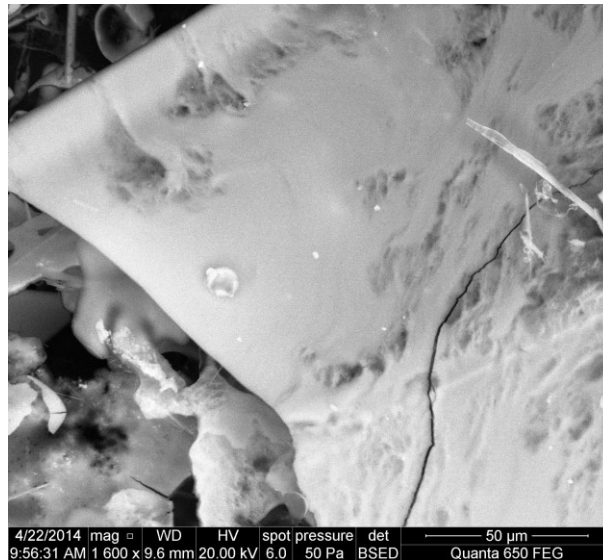


Obr. 37 Lamela při urychlovacím napětí 10kV.

Při urychlovacím napětí 10 kV můžeme strukturu pod lamelou vidět, ale už není natolik zřetelná. Při dalším snižování napětí např. na 5 kV (obr. 39) už nemají elektrony dostatečnou energii na prosvícení lamely a nemůžeme zobrazit strukturu pod ní.



Obr. 38 Lamela při urychlovacím napětí 5kV.

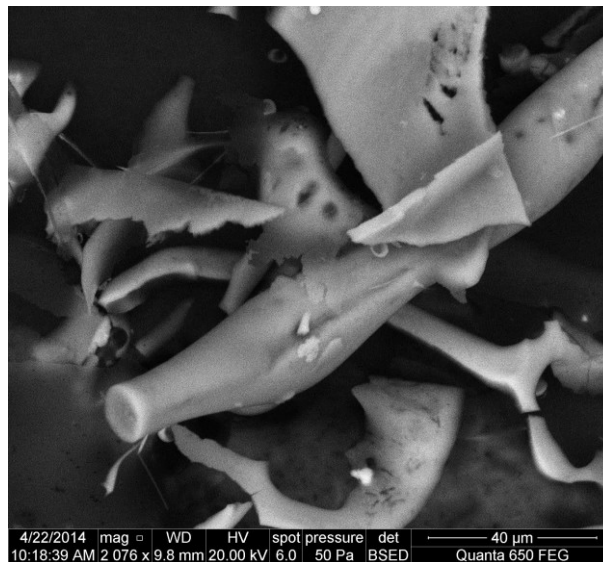


Obr. 39 Poruchy vrstev na lamely a vznik textury.

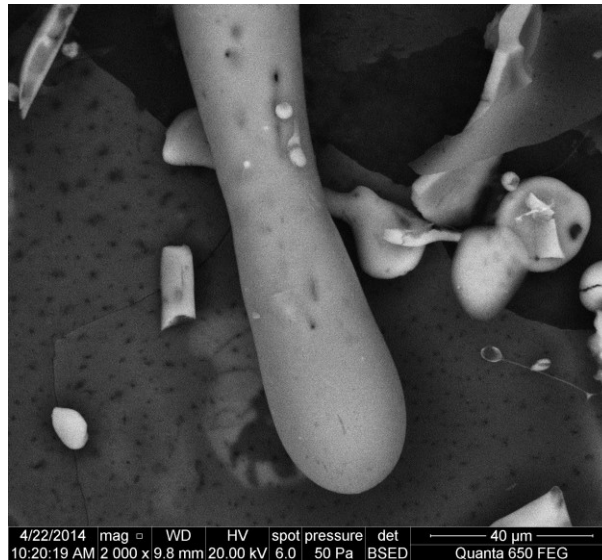
V lamelách se, s cílem nejmenšího povrchu, vytvářejí zaoblené díry a textura zapříčiněná vadami v lamely, na kterou se váží ostatní částice (obr. 39).

#### *Disperze Si(+2)*

Ve vzorku Si(+2) jsme našli trubičky, kuličky a lamely. Tyto hrubší a větší lamely už nejsou hladké, ale můžeme na nich vidět texturu.

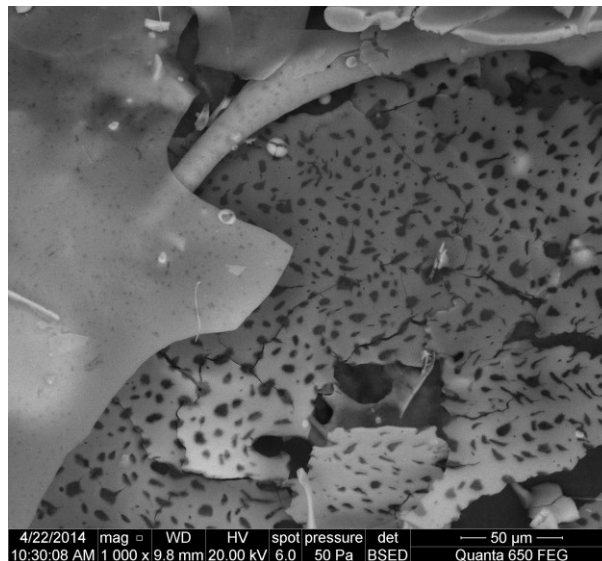


Obr. 40 Trubička a lamely ve vzorku Si(+2).



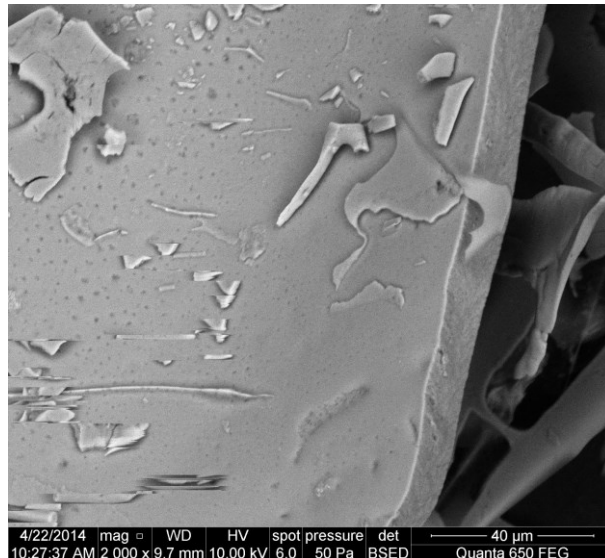
Obr. 41 Trubička s uzavřeným koncem a kuličky.

Stočením lamely a snahou částic o nejmenší povrch se vytváří „trubičky s uzavřeným koncem“.



Obr. 42 Struktura vzorku Si(+2) s lamelami.

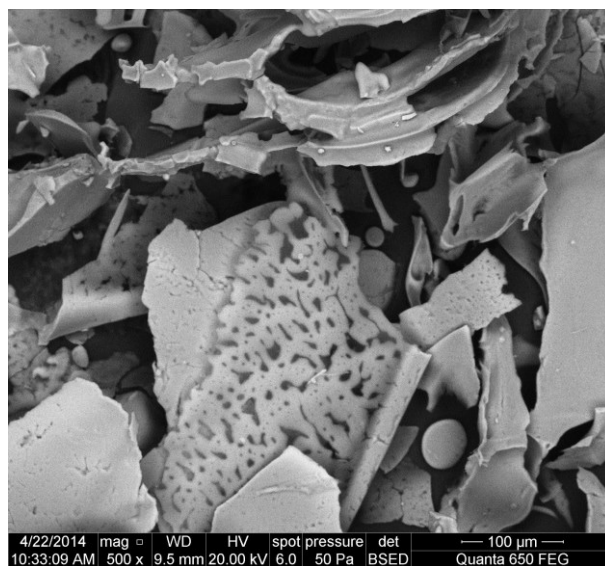
Na obr. 42 můžeme vidět lamelu s „vtaženinami“ a dírami, které vznikají za účelem nejmenší povrchové energie. Dále lze porovnat lomy lamely s jejími konci, kde můžeme vidět, že lamela vznikala postupně připojováním molekul. Na obr. 43 můžeme vidět šířku lamely a porovnat s předcházejícími vzorky, kde šířka byla zřetelně menší.



Obr. 43 Hrana lamely.

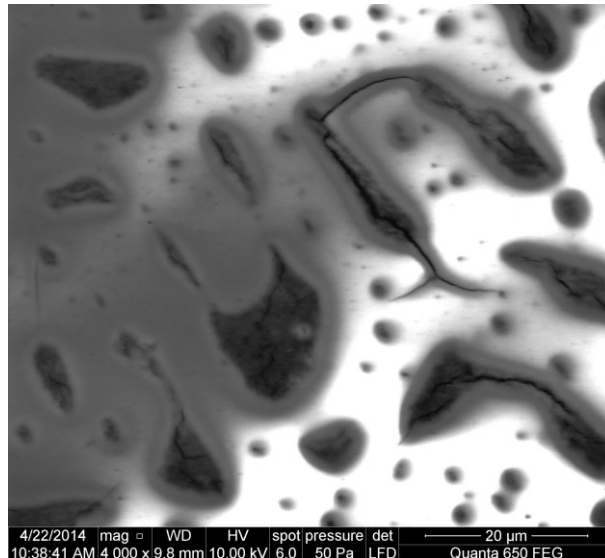
### *Disperze Si(+3)*

Struktura vzorku Si(+3) je zobrazena na obrázku 44, kde můžeme vidět, že převažují lamely, které už méně tvoří trubičky svým stočením. Rozlišné jsou také tloušťky těchto lamel



Obr. 44 Struktury vzorku Si(+3).

Na obrázku 45 jsme lamelu s černými místy přiblížili v režimu sekundárních elektronů, který nám nabízí vyšší rozlišení a potvrdili tvrzení, že se jedná o „vtaženiny“.

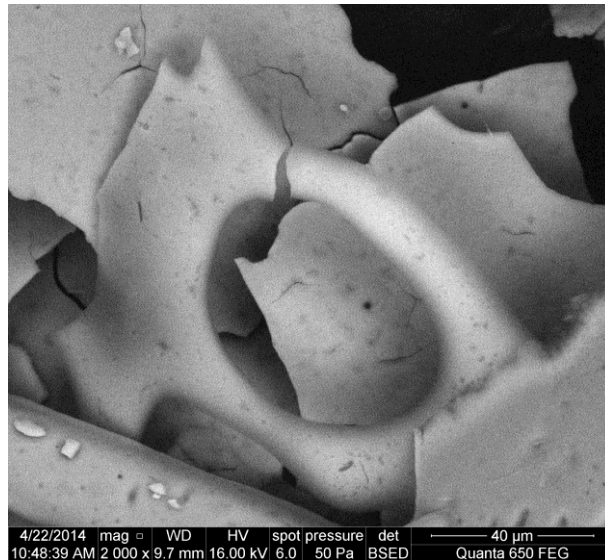


Obr. 45 Lamela s dírami zobrazena v režimu sekundárních elektronů.

Vznik této textury na lamelách probíhá u disperzí s vyšší koncentrací částic. Během uspořádání částic ve vrstvách vznikne jedna vada a ta změní působení sil na další vrstvu, která vzniká na vrstvě poškozené. Vrstvením dalších částic na této poškozené vrstvě se vada udržuje, vznikají „vtaženiny“ a vrstva získává profil vyznačený na obr.46.

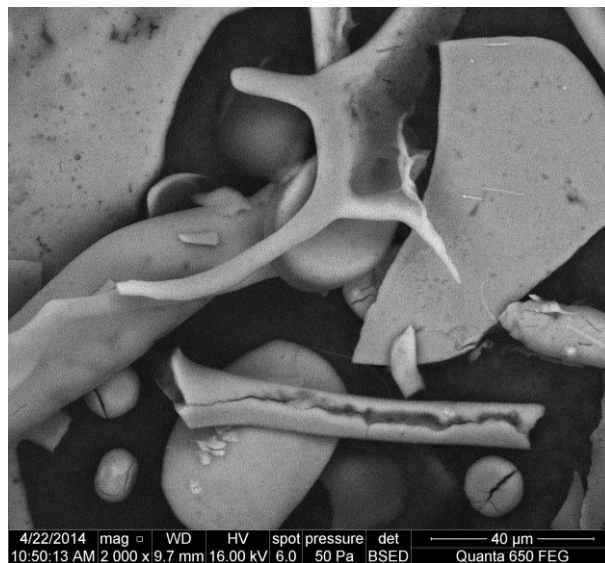


Obr. 46 Profil vrstvy s vtaženinami (místa s průměrem menším než průměr vrstvy).



Obr. 47 Kroužek ze struktury Si(+3).

I u vyšších koncentrací však nevznikají jen lamely, ale i kroužky, které můžeme vidět na obr. 47, kuličky zobrazené na obr. 48.

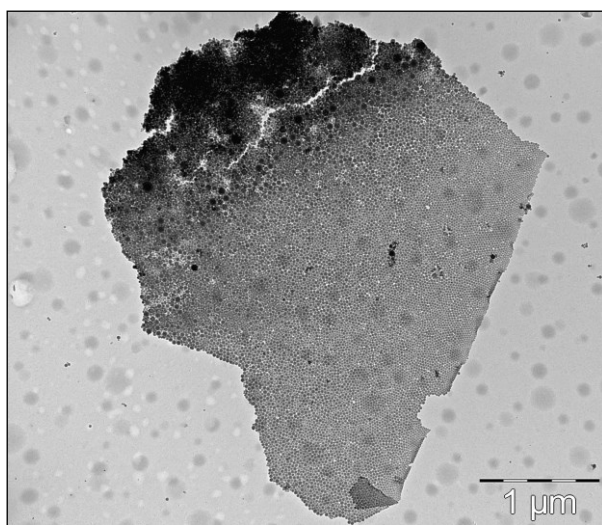


Obr. 48 Nedotočená lamela a kuličky.

## *Charakterizace lamelárních křemíkových nanostruktur pomocí transmisního elektronového mikroskopu TEM*

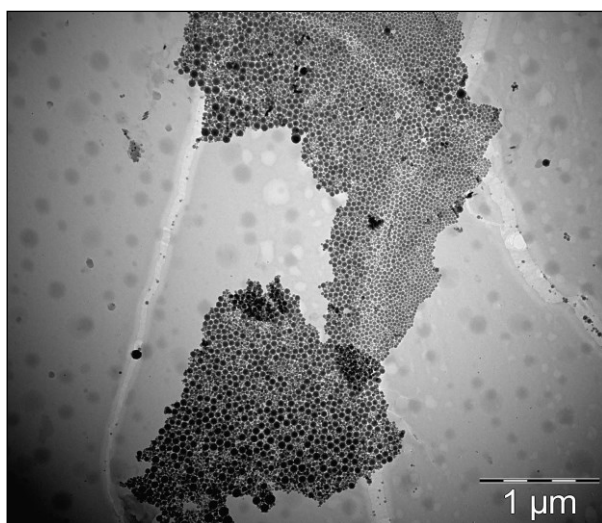
Pomocí transmisního elektronového mikroskopu JEM-1230 s urychlovacím napětím 80kV jsme charakterizovali, kvůli malým změnám mezi strukturami disperzí, pouze disperze Si(-3), Si(0) a Si(+3) a pozorovali změny morfologie struktur v závislosti na koncentraci disperzního podílu nanočástic Si.

### *Disperze Si(-3)*



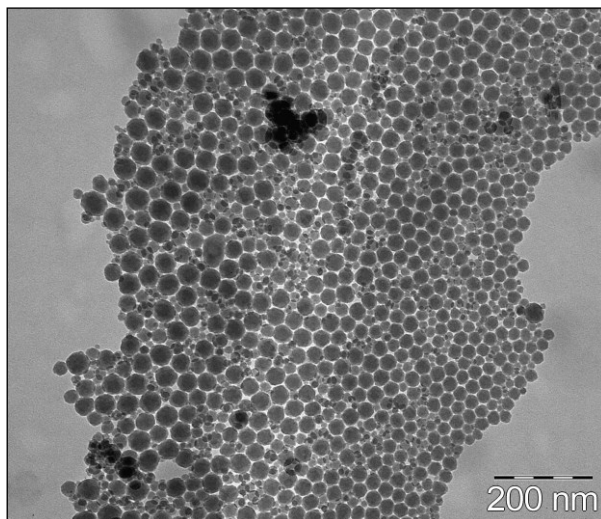
Obr. 49 Lamela disperze Si(-3).

Disperze Si(-3) vytvářela především lamely a monovrstvy. V disperzi s nízkou koncentrací je přítok částic při stejných podmínkách lyofilizace vždy nižší a částice mají delší čas pro samoorganizaci než částice v koncentrovanějších disperzích.



Obr. 50 Monovrstvy z disperze Si(-3).

Vyskytují se zde však překryvy lamel, které můžeme vidět na obr.50. Jelikož jsou lamely tenčí, je větší pravděpodobnost narušení lamel v místech s nejslabšími interakcemi mezi molekulami. Druhou možností vzniku menších lamel je malý počet částic na to, aby se částice dokázaly navázat do jediné lamely, částice se dostatečně nepřiblíží na to, aby vazba mezi nimi vznikla.



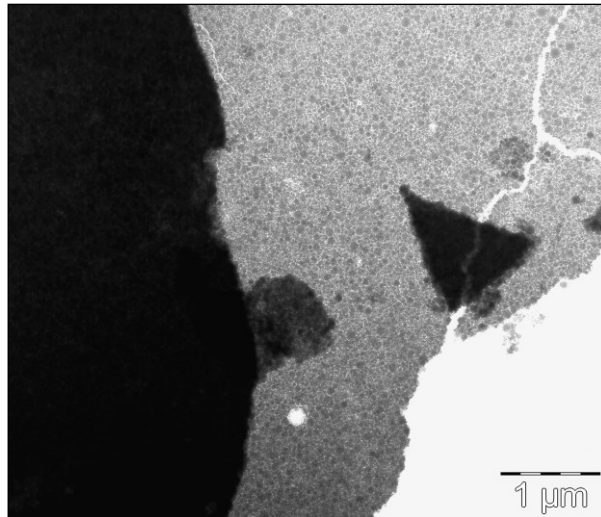
Obr. 51 Struktura částic v monovrstvě.

Vrstvy jsou tvořeny velkými částicemi, mezi kterými vyplňují mezery částice malé. Při dodání dalších částic by částice vrstvy zvětšovaly a navazovaly sena už existující struktury, ale tvořily by i další vrstvy na lamele a lamely by zvyšovaly svou šířku. Tento případ nastával u dalších vzorků.

#### *Disperze Si(0)*

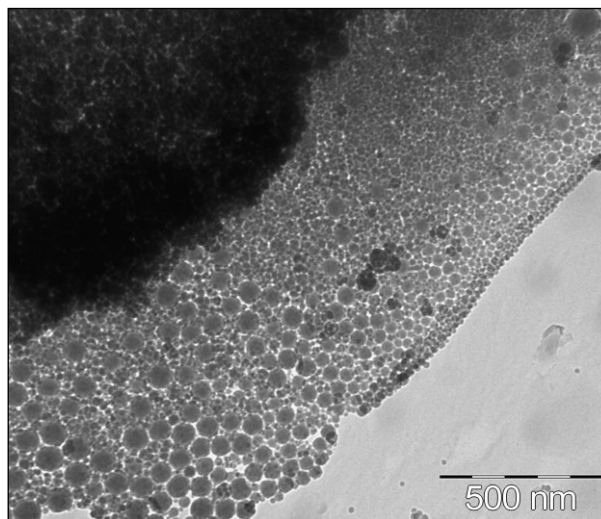
U struktur disperze Si(0) můžeme pozorovat hrubší lamely a jen řídký výskyt monovrstev. Jak vidíme na obr. 52, širší lamely mohou praskat v místech nejslabších interakčních sil mezi molekulami. Lamely jsou však značně větší než u první disperze.





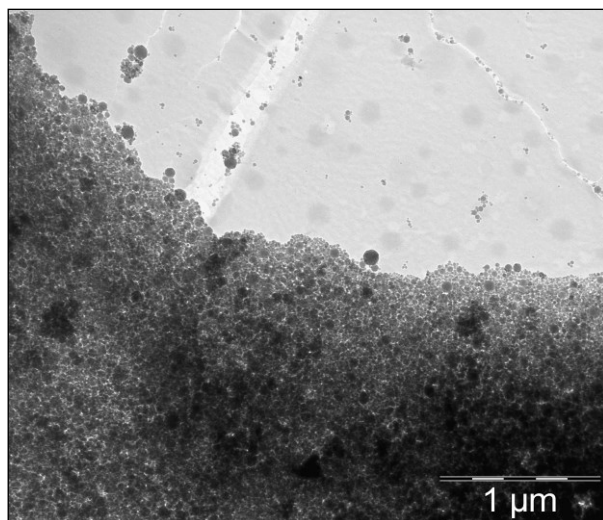
Obr. 52 Lamela disperze Si(0).

Z obr. 52 a obr. 53 můžeme říci, že struktura lamel je typická tím, že okraje lamel jsou užší než střed lamely. Rozdíl šířky lamely vysvětlujeme postupným dorůstáním lamely a doplňováním částic na okraje lamely.



Obr. 53 Zobrazení kraje lamely a její molekulové struktury.

Na obr. 53 si můžeme všimnout zajímavého uspořádání částic, kdy se spolu váží částice o podobné velikosti. V pravé části snímku vidíme částice menší, zatímco v levé části jsou částice větší.

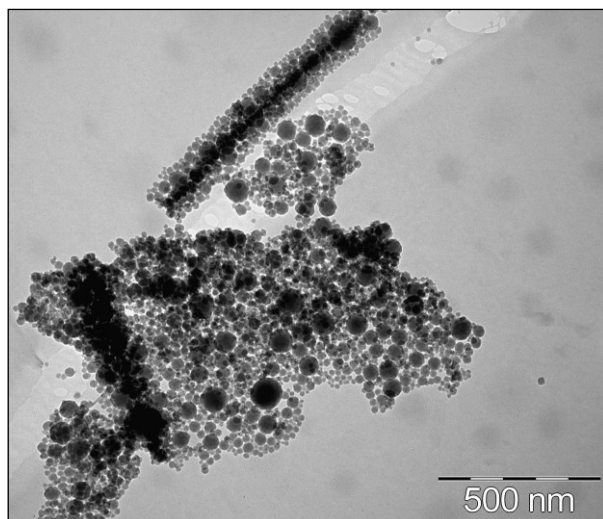


Obr. 54 Lamela ve vzorku Si(0) a volné shluky částic.

Jak můžeme pozorovat na obr. 54, ani vyšší koncentrace disperze nezabraňuje vzniku menších shluků částic.

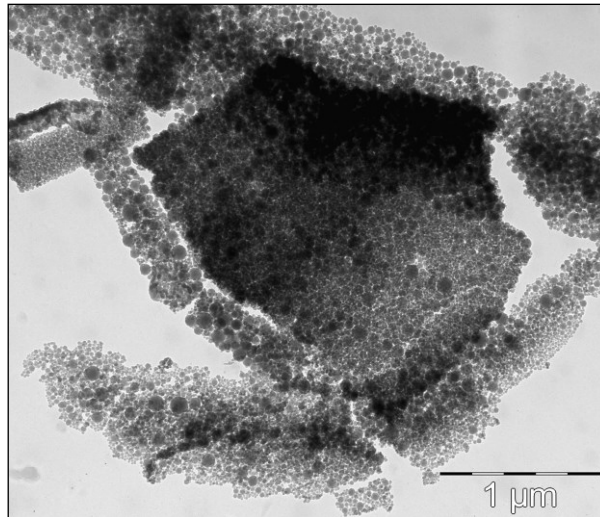
#### *Disperze Si(+3)*

Struktura disperze Si(+3) je ovlivněná nejvyšší koncentrací a je nejvíce náchylná k interakcím mezi molekulami lamely, a tím k jejich spojování a stáčení. Velký přítok částic během lyofilizace způsobí přichycení částic na první základní lamely a růst lamely. Proto jsou ve struktuře disperze s nejvyšší koncentrací obsaženy nejobjemnější tvary a nejširší lamely.

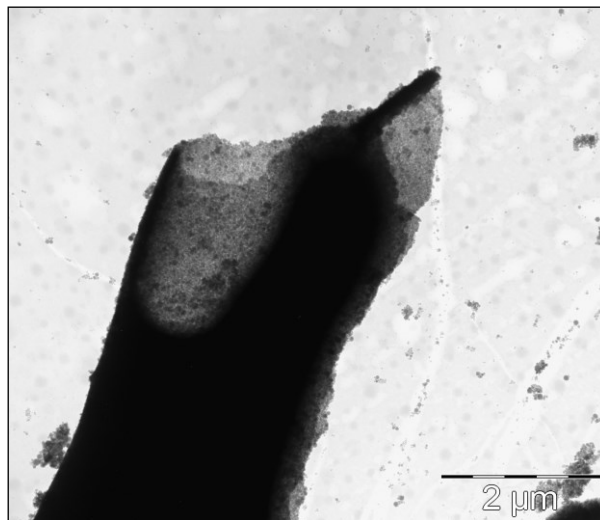


Obr. 55 Struktura disperze Si(+3) zobrazující stočenou lamelu.

Na obrázku 55 můžeme vidět lamelu, která se v procesu lyofilizace stočila, kvůli vzájemnému působení molekul z této lamely.



Obr. 56 Struktura disperze Si(3+).

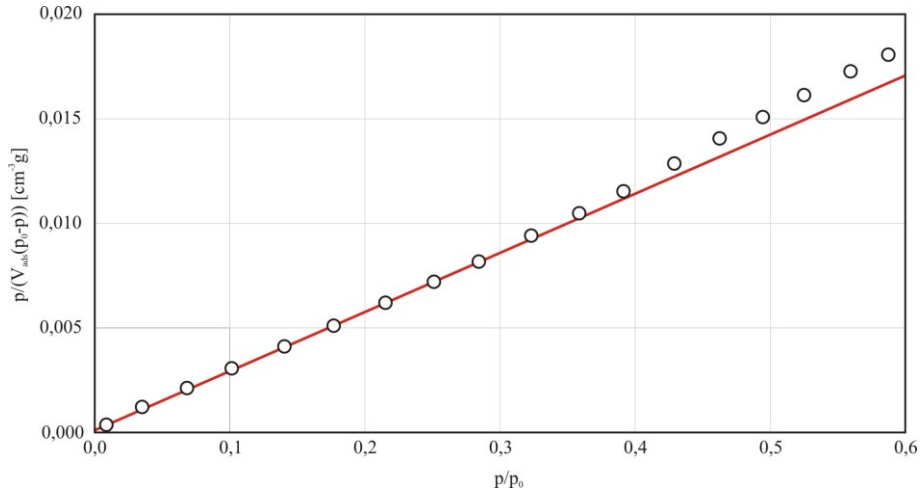


Obr. 57 Zobrazení trubičky s uzavřeným koncem.

Na obr. 57 vidíme stočenou lamelu s uzavřeným koncem. Na této trubičce můžeme rozeznat ztenčené místa, která se zřejmě vyskytovaly na okraji lamely a navázalo se na ně méně částic.

#### **4.3 Teoretická a experimentální (BET) analýza míry smětnání nanočástic v lamelárních křemíkových nanostrukturách**

Pomocí analýzy BET izotermy na přístroji SORPTOMATIC 1990 byl experimentálně stanoven měrný povrch lamelárních křemíkových nanostruktur, připravených ze základní disperze C(0).



Obr. 60 Linie BET analýzy poskytuje hodnotu měrného povrchu  $\Sigma = 154,31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  se spolehlivostí  $R = 0,9999159$ .

Uvedenou hodnotu měrného povrchu  $\Sigma_m = 154,31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  je možné při znalosti hustoty primárního monokrystalického křemíku  $\rho_{\text{Si}} = 2,329 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  převést na hodnotu, vztaženou na jednotku objemu  $\Xi_v = \rho_{\text{Si}} \Sigma_m = 359,39 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Tento experimentální výsledek současně porovnáme s teoretickou hodnotou, kterou jsme vypočítali ze statistického rozdělení velikostí nanočástic Si. Jestliže označíme  $P_n(d_i)$  diskrétní rozdělení poloměru  $d$  podle četnosti, a  $P_v(d_i)$  rozdělení poloměru  $d$  podle objemového zastoupení, pak při počtu  $m$  intervalů dělení platí definiční vztah pro kulové částice

$$P_n(d_i) = \frac{n(d_i)}{\sum_{j=1}^m n(d_j)} \quad , \quad (12)$$

$$P_v(d_i) = \frac{n(d_i)v(d_i)}{(\sum_{j=1}^m n(d_j)v(d_j) = V)} = \frac{n(d_i) \frac{1}{6} \pi d_i^3}{V} \quad , \quad (13)$$

kde  $V$  odpovídá celkovému objemu všech částic. Z rovnice 13 je možné vyjádřit počet částic  $n(d_i)$  v intervalu kategorie  $d_i$ :

$$n(d_i) = \frac{6VP_v(d_i)}{\pi d_i^3} \quad . \quad (14)$$

Po vyjádření celkového povrchu  $S$  všech kulových částic

$$S = \sum_{i=1}^m n(d_i) s(d_i) = \sum_{i=1}^m n(d_i) 4\pi \left(\frac{d_i}{2}\right)^2 = \sum_{i=1}^m n(d_i) \pi d_i^2 \quad (15)$$

a po dosazení  $n(d_i)$  do tohoto výrazu získáme vyjádření následující měrného povrchu  $\Xi_v$ .

$$\left. \begin{aligned} S &= 6V \cdot \sum_{i=1}^m \frac{P_v(d_i)}{d_i} \\ \Xi_v &= \frac{S}{V} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \Xi_v = 6 \sum_{i=1}^m \frac{P_v(d_i)}{d_i} \quad (16)$$

Po výpočtu uvedené sumy na základě dat statistického rozdělení na Obr. 13 jsme obdrželi teoretickou hodnotu měrného povrchu materiálu za předpokladu, že jednotlivé nanočástice mají naprosto volné povrchy, nezastíněné vzájemným dotykem.

$$\Xi_v = 6 \sum_{i=1}^m \frac{P_v(d_i)}{d_i} = 6 \cdot 0,0439 = 263,4 [m^2 cm^{-3}] \quad (17)$$

Pro srovnání je užitečné uvést také teoretický měrný povrch koule o středním průměru pro náš systém.

$$\Xi = \frac{S}{V} = \frac{4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3} = \frac{6}{d} = \frac{6}{25nm} = 240 [m^2 cm^{-3}] \quad (18)$$

Tento teoretický měrný povrch je však nižší, než výše uvedený měrný povrch materiálu  $\Xi_v = 359,39 m^2 \cdot cm^{-3}$ , stanovený experimentálně metodou BET. S ohledem na dobře identifikovaný kulový tvar nanočástic na snímcích z TEM není možné odchytku velikosti povrchu cca 27% jednoduše vysvětlit na základě odlišného tvaru. V tomto případě se nabízí možnost interpretace této odchytky fraktálním charakterem povrchu částic a zvýšeným obsahem mikropórů po kavitační desintegraci.

## DISKUZE A ZÁVĚR

Byla připravena série lamelárních nanostruktur pomocí vakuového vymrazování nejstabilnější disperze pro pH rovno 7. U struktur jsme pomocí analýzy metodami TEM a SEM zjistili závislost struktur na koncentraci disperze. Tato závislost je zapříčiněná rychlostí přítoku nanočástic do sublimační vrstvy. Samoorganizace při nízkém přítoku nanočástic probíhá lépe a vznikají stabilnější a jednodušší struktury. Proto vznikají z méně zředěných disperzí více organizované struktury. Nízké koncentrace disperzí vytváří organizované a tenké lamely nebo monovrstvy a s rostoucí koncentrací disperze síla lamel roste. Větší obsah částic tedy způsobuje nejen rostoucí velikost lamely, ale také její šířku. Shromažďování částic v sublimační vrstvě brání během sublimace odchodu molekulám vody ze vzorku, proto molekuly vody narušují celistvost a zvedají lamely z povrchu a lamely vlají v tomto toku molekul. Při tomto jevu dochází často k překládání nebo stáčení lamel. Sublimací se zabránilo agregacím mezi částicemi zejména na fázovém rozhraní s materiálem nádoby a plynem, které vznikají během termálního vysoušení látky. Pomocí řízeného vakuového vymrazování byly tedy připraveny struktury s vysokým měrným povrchem, kterého jsme dosáhli pomocí samoorganizace částic. Měrný povrch u struktury vytvořené z disperze C(0) stanovený experimentálně metodou BET je větší než teoretický povrch vypočítaný pro ideálně hladké částice s tvarem koule. Proto můžeme předpokládat, že povrchy námi vytvořených částic mají fraktální charakter a obsahují mnoho mikropórů, které jejich měrný povrch ještě zvětšují.

## REFERENCE

- [1] ČERNÁ, Ladislava a Zdeňka ŠKLUBALOVÁ. Laboratorní technika: Sušení [online]. 2014 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://lat.zshk.cz/vyuka/suseni.aspx>.
- [2] MECHLOVÁ, Erika. *Katedra fyziky Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity: Molekulová fyzika a termodynamika* [online]. Ostrava, 2008 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199\\_2%20Fazove%20prechody.pdf](http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199_2%20Fazove%20prechody.pdf)
- [3] GAŠPÁR, Roman. *Západočeská univerzita v Plzni: P-v diagram* [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~gaspar/cv/pv%20diagram.png>
- [4] FEYNMAN, Richard Phillips, Robert B LEIGHTON a Matthew SANDS. *Feynmanovy přednášky z fyziky 1: revidované vydání s řešenými příklady*. 2. vyd. Překlad Ivan Štoll. Praha: Fragment, 2013, xii, 732 s. ISBN 978-80-253-1642-9.
- [5] KAPSA, Vojtěch. *Matematicko-fyzikální fakulta Karlovy Univerzity: Podstata mezimolekulových sil* [online]. Praha, 2014 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/molekul/7\\_5](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/molekul/7_5)
- [6] MECHLOVÁ, Erika. *Katedra fyziky Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity: Molekulová fyzika a termodynamika* [online]. Ostrava, 2008 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199\\_3\\_1%20Molekulove%20jevy.pdf](http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199_3_1%20Molekulove%20jevy.pdf)
- [7] BÖHM, Pavel. *Matematicko-fyzikální fakulta Karlovy Univerzity: Fyzikální web* [online]. Praha, 2010 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://fyzweb.cz/clanky/index.php?id=144>
- [8] PRUCEK, Robert. *Univerzita Palackého: Heterogenní systémy* [online]. Olomouc, 2013 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/hs/hs.pdf>
- [9] STEINER, Stephen a Will WALKER. *Aerogel: Supercritical Drying* [online]. 2011 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.aerogel.org/?p=345>

- [10] BIELSKÁ, Lucie. *Využití metody superkritické fluidní extrakce k extrakci organických polutantů*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita Brno. Vedoucí práce Zdeněk Šimek.
- [11] LABCONCO. *A Guide To Freeze Drying for the Laboratory* [online]. Kansas City, 2004 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://chiron.no/pdf/Labconco\\_guide\\_to\\_freeze\\_drying.pdf](http://chiron.no/pdf/Labconco_guide_to_freeze_drying.pdf)
- [12] ČERNÁ, Ladislava a Zdeňka ŠKLUBALOVÁ. *Laboratorní technika: Sublimace* [online]. 2014 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://lat.zshk.cz/vyuka/sublimace.aspx>.
- [13] SYSLOVÁ, Kamila. *Ústav organické technologie VŠCHT PRAHA: LYOFILIZACE* [online]. Praha, 2012 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/kot/wp-content/uploads/LYOFILIZACE.pdf>
- [14] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠÍŠKOVÁ. *VŠCHT Praha: Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Praha, 2005 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/disperzni\\_system.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/disperzni_system.html)
- [15] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X. s. 102-103.
- [16] „Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem, fakulta životního prostředí,“ 10 12 2002. [Online]. Available: [http://fzp.ujep.cz/ktv/uc\\_texty/obec\\_chem/obecna\\_chemie\\_skripta\\_9.doc](http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/obec_chem/obecna_chemie_skripta_9.doc). [Přístup získán 4 4 2014].
- [17] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X. s. 112.
- [18] *Ústav lékařské biofyziky, Palackého univerzita: měření pH elektrometrickou metodou* [online]. Olomouc, 2013 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://ulb.upol.cz/praktikum/phnav.pdf>



- [19] *Fakulta matematiky a fyziky, Karlova univerzita: Zeta potenciál* [online]. Praha, 2014 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm>
- [20] *CHEMagazín: časopis pro chemicko-technologickou a laboratorní praxi*. Pardubice: Ing. Miloslav Rotrekl, 2011, roč. 2011, č. 4. ISSN 1210-7409. Dostupné z: [http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/CHEMAGAZIN\\_XXI\\_4\\_cl\\_3.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_cl_3.pdf)
- [21] KEJÍK, P. Kinetika vzniku utrajemných částic meliva při expozici v dezintegračním systému. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012, 100s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
- [22] KOLÁFA, Jiří. *VŠCHT Praha: Vybrané kapitoly z fyzikální chemie* [online]. Praha, 2014[cit. 2014-05-14].Dostupné z:<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/fkch.pdf>
- [23] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *VŠCHT Praha: Interakce mezi makroskopickými útvary* [online]. Praha, 2005 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-01/hesla/interakce\\_mezi\\_makroskopickymi\\_utvary.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-01/hesla/interakce_mezi_makroskopickymi_utvary.html)
- [24] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *VŠCHT Praha: Hamakerova konstanta* [online]. Praha, 2005 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/hamakerova\\_konstanta.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/hamakerova_konstanta.html)
- [25] STROUHALOVÁ, Jitka. *Úvodní kurz fyziky mikrosvěta v příkladech* [online]. 2007 [cit. 2014-05-14]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Aleš Lacina. Dostupné z:[http://is.muni.cz/th/78271/prif\\_m](http://is.muni.cz/th/78271/prif_m)
- [26] Dvorský, R., Trojková, J., Lunacek, J., Piksová, K., Černošský, O.: Synthesis of Inorganic Nanofibers and Lamellar Structures with Large Specific Surface by Means of Controlled Vacuum Freeze-Drying Process, 3th INTERNATIONAL CONFERENCE NANOCON 2011, Olomouc 2011 (21-23 September 2011) , Conference Proceedings Book (ISBN 978-80-87294-27-7), s.58-63
- [27] R. Dvorský, J. Trojková a J. Holešinský, Synthesis and Properties of Lamellar Aggregates of Globular fullerite nanoparticles, Ostrava: VŠB-TU Ostrava, Department

of Physics, Department of Materials Engineering, 2012.

- [28] Šenkeříková, Jana. *Charakterizace Emulzí Fotonovou Korelační Spektroskopií*. 2010.
- [29] KARLÍK, Miroslav. *Katedra materiálů FJFI ČVUT: Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů* [online]. 2005 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://rumcajs.fjfi.cvut.cz/fyzport/FT/2004/Difrakce/05\\_Karlik\\_CsCAsFyz\\_manu.pdf](http://rumcajs.fjfi.cvut.cz/fyzport/FT/2004/Difrakce/05_Karlik_CsCAsFyz_manu.pdf)
- [30] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *Centrum pro výzkum nanomateriálů: SKENOVACÍ (RASTROVACÍ) ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE* [online]. 2012 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova\\_sem.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf)
- [31] *Jemná mechanika a optika: Morfologie agregátů nanočástic křemíku připravených v desintegrátoru Water Jet Mill*. Praha: Fyzikální ústav Akademie věd ČR, 2010, č. 6. ISSN 0447-6441.
- [32] TSOTSAS, Evangelos a Arun S. ARUN S. *Modern Drying Technology: Volume 3: Product Quality and Formulation*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2011. ISBN 978-352-7315-581.
- [33] HORKÝ, Miroslav. *Aldebaran Bulletin: Transmisní elektronová mikroskopie kapalin* [online]. Praha: AGA, 2012 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012\\_32\\_mic.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_32_mic.php)
- [34] *Techno Science: Microscopie électronique à balayage* [online]. 2012 [cit. 2014-05-14]. Dostupné z: <http://www.techno-science.net/illustration/Definition/450px/Schema-MEB.png>

## SEZNAM OZNAČENÍ A ZKRATEK

$p$	tlak
$t$	termodynamická teplota
$L$	skupenské teplo vypařování
$l$	kapalná fáze
$g$	plynná fáze
$V$	objem
$\varepsilon_k$	střední translační kinetická energie
$k$	Boltzmanova konstanta
$m$	hmotnost částice
$\bar{u}$	střední rychlost pohybu částice
$K$	disociační konstanta
$\alpha$	poloměr částice
$\rho$	hustota
$g$	gravitační zrychlení
$u$	iterační energie
$u_{el}$	iterační energie elektrostatických sil
$u_{vdW}$	iterační energie van der Waalsových sil
$h$	vzdálenost povrchů částic
$A$	Hamnakerova konstanta
$N$	počet částic
$C$	Londonova konstanta
$d(H)$	hydrodynamický průměr částice
$D$	translační difuzní koeficient
$\eta$	viskozita
$\zeta$	zeta potenciál
$\delta \zeta$	směrodatná odchylka zeta potenciálu
$c$	molární koncentrace
$\Sigma_m$	měrný povrch
$\rho_{Si}$	hustota monokrystalického křemíku
$\Xi_v$	měrný povrch
$V$	objem
$P_v$	rozdělení podle objemu
$P_n$	rozdělení podle četnosti
$n$	počet částic
$d$	průměr
$S$	celkový povrch