

# UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální chemie



## Příprava plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů pro katalytické aplikace

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Jan Himr
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok:	2023/2024

Olomouc, 2024

**Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod odborným vedením doc. RNDr. Aleše Panáčka, Ph.D. za využití odborné literatury, která je uvedena v seznamu literatury.

V Olomouci dne .....

.....

Jan Himr

### **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za odborné vedení při práci v laboratoři, cenné rady a za čas, který mi při vypracování této práce věnoval. Také bych chtěl poděkovat Mgr. Lucii Hochvaldové, Ph.D. za provedení AAS analýzy připraveného kompozitu a Mgr. Janě Stráské za pořízení snímků na transmisním elektronovém mikroskopu. Dále bych chtěl poděkovat paním laborantkám Karle Slavičkové a Dagmar Musilové za ochotu a vstřícnost při práci v laboratoři. V neposlední řadě poděkování patří celému kolektivu Katedry fyzikální chemie, mé rodině a přátelům.

## Bibliografická identifikace

Autor	Jan Himr
Název práce	Příprava plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů pro katalytické aplikace
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2024
Abstrakt	<p>Cílem této bakalářské práce byla příprava nanočástic stříbra s laditelnými optickými vlastnostmi. Pro jejich přípravu byla použita dvoustupňová redukce amoniakálního komplexu stříbra tetrahydridoboritanem sodným a kyselinou askorbovou. Dále byl připraven kompozit nanočástic stříbra s grafitickým nitridem uhlíku. Připravené materiály byly charakterizovány UV/Vis spektroskopií a transmisní elektronovou mikroskopií. Obsah stříbra v kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> byl stanoven pomocí atomové absorpční spektrometrie. Pro ověření katalytické aktivity připravených nanočástic a kompozitu byly použity dvě modelové reakce – redukce 4-nitrofenolu a degradace methylenové modře. Aktivita kompozitu v oblasti plasmonické fotokatalýzy byla ověřena degradací methylenové modře při ozáření laserem s vlnovou délkou 637 nm.</p>
Klíčová slova	nanočástice stříbra, dvoustupňová redukce, kyselina askorbová, katalýza, plasmonická fotokatalýza
Počet stran	73
Jazyk	Český

## Bibliographic identification

Author	Jan Himr
Title	Preparation of plasmonic noble metal nanoparticles for catalytic applications
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Year of presentation	2024
Abstract	<p>The aim of this bachelor thesis was the preparation of silver nanoparticles with tunable optical properties. A two-step reduction of the silver ammonia complex with sodium borohydride and ascorbic acid was used for their preparation. Furthermore, a composite of silver nanoparticles with graphitic carbon nitride was prepared. The prepared materials were characterized by UV/Vis spectroscopy and transmission electron microscopy. Concentration of silver in the Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was determined using atomic absorption spectroscopy. Two model reactions, the reduction of 4-nitrophenol and the degradation of methylene blue, were used to verify the catalytic activity of the prepared nanoparticles and composite. The activity of the composite in the area of plasmonic photocatalysis was confirmed by the degradation of methylene blue under irradiation with a laser with a wavelength of 637 nm.</p>
Keywords	silver nanoparticles, two-step reduction, ascorbic acid, catalysis, plasmonic photocatalysis
Number of pages	73
Language	Czech

# Obsah

Úvod.....	8
TEORETICKÁ ČÁST .....	9
1 Nanomateriály .....	10
1.1 Optické vlastnosti .....	12
1.1.1 Rozptyl záření .....	12
1.1.2 Absorpce záření.....	14
1.1.3 Lokalizovaný povrchový plasmon.....	15
1.2 Metody přípravy nanomateriálů .....	19
1.2.1 Top-down .....	20
1.2.2 Bottom-up .....	21
2 Nanočástice stříbra .....	22
2.1 Příprava nanočástic stříbra pomocí chemické redukce .....	23
2.2 Aplikace nanočástic stříbra.....	25
3 Chemická kinetika.....	26
3.1 Řád reakce .....	29
3.1.1 Reakce nultého řádu.....	29
3.1.2 Reakce prvního řádu .....	30
3.1.3 Reakce druhého řádu .....	31
4 Katalýza.....	31
4.1 Heterogenní katalýza .....	32
4.1.1 Reakce na povrchu.....	34
4.2 Plasmonická fotokatalýza.....	35
4.2.1 Nepřímá plasmonická fotokatalýza .....	36
4.2.2 Přímá plasmonická fotokatalýza .....	37
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	39
5 Materiál a přístrojové vybavení .....	40

5.1 Chemikálie.....	40
5.2 Přístrojové vybavení.....	40
5.3 Příprava plasmonických nanočástic stříbra .....	41
5.4 Kompozit Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	42
5.5 Charakterizace připravených disperzí a kompozitu Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	43
5.6 Experimentální provedení katalytických experimentů.....	44
5.6.1 Heterogenní katalýza redukce 4-nitrofenolu a methylenové modře .....	44
5.6.2 Plasmonická fotokatalýza .....	46
5.7 Vyhodnocení rychlostní konstanty katalyzovaných reakcí.....	46
6 Výsledky a diskuze .....	47
6.1 Plasmonické nanočástice stříbra.....	47
6.2 Kompozit Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	51
6.3 Vyhodnocení katalytické aktivity .....	53
6.3.1 Katalytická aktivita plasmonických nanočástic stříbra.....	53
6.3.2 Katalytická aktivita kompozitu Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	64
Závěr .....	67
Summary .....	68
Seznam použité literatury.....	69

## Úvod

V současné době jsou nanomateriály jednou z nejvíce studovaných vědních oblastí. Velká pozornost je jim věnována především kvůli jejich unikátním fyzikálně-chemických vlastnostem. Nanomateriály postupně nacházejí využití v širokém spektru oblastí, se kterými se setkáváme v každodenním životě. Jako příklad lze uvést využití nanomateriálů v elektrotechnice, lékařství, či kosmetice.<sup>1</sup>

Nanočástice ušlechtilých kovů představují materiály s velkou oblastí využití. Zvolením vhodné metody přípravy lze připravit nanočástice o různých tvarech a velikostech. Od toho se poté odvíjí například jejich optické vlastnosti nebo velikost specifického povrchu. Konkrétně nanočástice stříbra vykazují závislost absorpce záření na jejich tvaru. Studium nanočástic stříbra je velmi rozmanité. Mezi nejvýznamnější oblasti patří studium jejich antibakteriálních účinků, fototermální či fotodynamická terapie, povrchem-zesílená Ramanova spektroskopie nebo katalýza.<sup>2</sup>

Téměř veškeré chemické procesy, které v dnešní době probíhají v průmyslu, jsou závislé na katalýze. Katalýza je zprostředkována katalyzátorem, který mění rychlost chemické reakce. To je umožněno tím, že v přítomnosti katalyzátoru je chemická reakce vedena jinou cestou, která má nižší energetickou bariéru. To dovoluje výrazně snížit dobu trvání dané reakce, a tím také snížit její energetickou a zároveň ekonomickou náročnost. Z tohoto důvodu je žádoucí, aby docházelo k výzkumu v oblasti nových katalyzátorů, které by měly potenciální využití v průmyslu.<sup>3</sup>

Tato práce se zaměřuje na přípravu nanočástic stříbra pomocí dvoustupňové redukce tetrahydridoboritanem sodným a kyselinou askorbovou a na jejich následné použití v katalýze. Cílem je připravit nanočástice s laditelnými vlastnostmi, jejichž absorbance budou pokrývat velkou část viditelného spektra. Připravené nanočástice poté budou otestovány pro katalytické aplikace na modelových reakcích a následně bude vyhodnocena jejich katalytická aktivita podle rychlostních konstant daných reakcí. V neposlední řadě bude připraven kompozit Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, který bude využit pro plasmonickou fotokatalýzu při ozáření laserem.

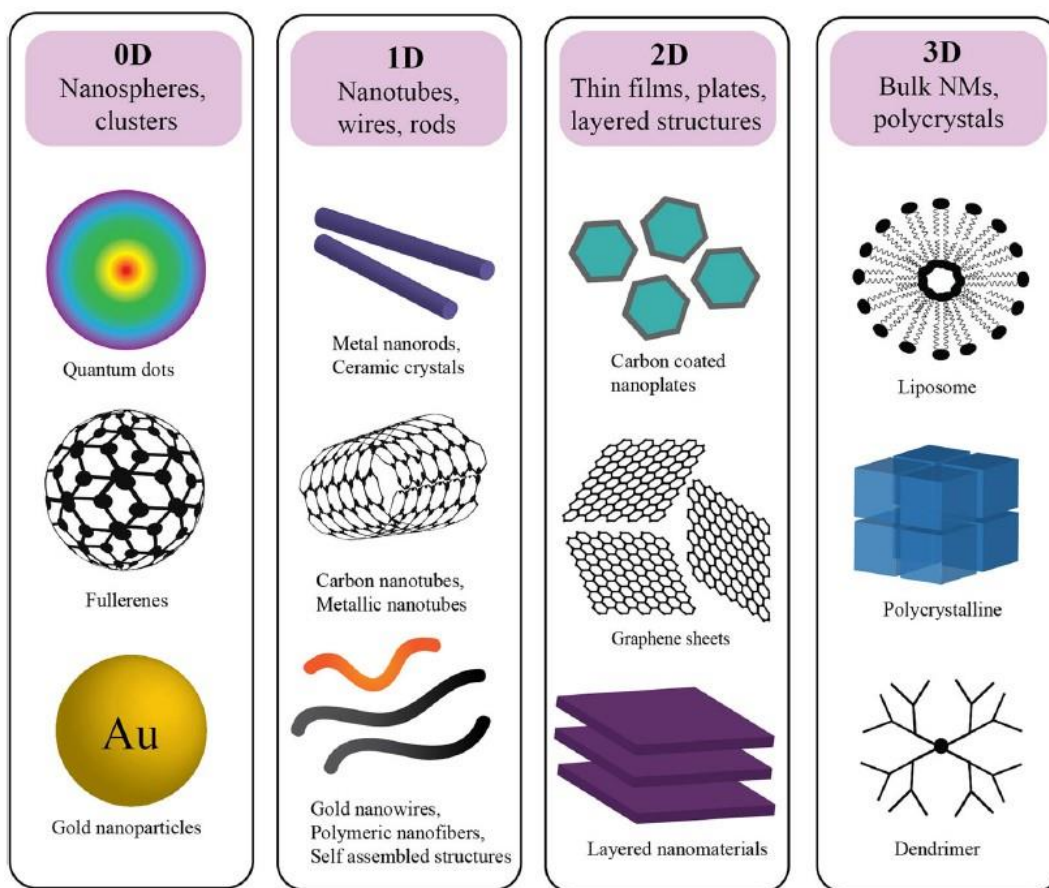


## **TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 Nanomateriály

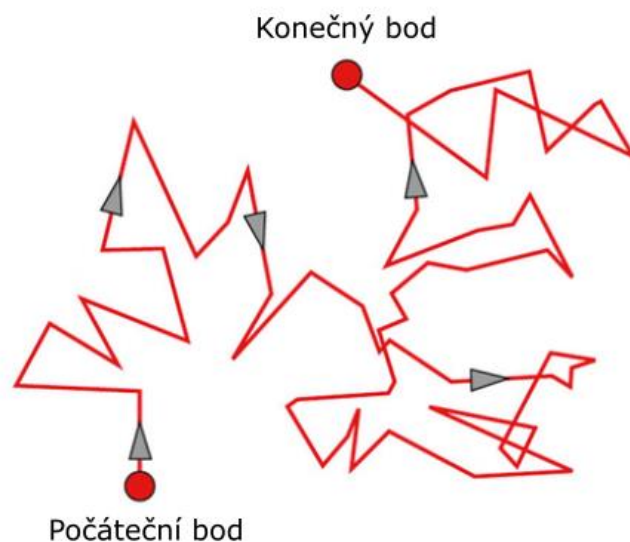
Nanomateriály svými rozměry spadají mezi koloidní soustavy, které jsou jedním ze tří druhů disperzních soustav. Disperzní soustavy se skládají z disperzního prostředí a disperzní fáze, která je jemně rozptýlena v disperzním prostředí. Velikost částic disperzní fáze je kritérium, podle kterého se disperzní soustavy dělí na hrubé, koloidní a analytické disperze. Koloidní disperze mají velikosti disperzní fáze od  $10^{-9}$  do  $10^{-6}$  m, tedy od 1 do 1000 nm.<sup>4</sup> Nanomateriály jsou podle Evropské Unie definovány jako materiály, kde alespoň 50 % částic má v distribuci velikostí v závislosti na počtu částic jednu nebo více svých dimenzí v rozmezí od 1 nm do 100 nm.<sup>5</sup>

Nanomateriály vykazují mnoho vlastností, podle kterých je možné je také dělit. Velmi známé je například dělení podle dimenzionality, podle kterého rozlišujeme nanočástice od 0 D až po 3 D.<sup>6</sup> Nanomateriály, které jsou řazeny do skupiny 0 D mají všechny své rozměry v nanoměřítku. Do této skupiny patří například kvantové tečky, fullereny nebo nanočástice. Skupina 1 D nanomateriálů zahrnuje nanodrátky nebo nanotyčinky. To naznačuje, že 1 D materiály mají jeden ze svých rozměrů přesahující oblast nanoměřítku. Podobně lze popsat 2 D nanomateriály, které mají dva ze svých rozměrů větší než 100 nm. Patří sem například nanopláty a nanofilmy. Poslední skupinou jsou 3 D nanomateriály, které mají všechny své rozměry mimo nanoměřítko, avšak jejich struktura je tvořena individuálními stavebními bloky, které svými rozměry 100 nm nepřesahují. Jako příklad lze uvést liposomy nebo dendrimery.<sup>1</sup> Toto rozdělení je vyobrazeno na Obrázku 1.



Obrázek 1: Rozdělení nanomateriálů z hlediska dimenzionality; převzato a upraveno dle<sup>7</sup>

Vývoj disperzních soustav nanomateriálů v čase je možné interpretovat pomocí jejich kinetických vlastností. Na nanočástice působí molekuly disperzního prostředí nebo také vnější síly. Částice disperzní fáze mohou na tyto podněty reagovat různě v závislosti na své velikosti. Příkladem lze uvést, že na malé částice bude mít větší vliv difúze, která je projevem Brownova pohybu, popsaneho na Obrázku 2. Naopak velké částice disperzní fáze budou mnohem ochotněji podléhat sedimentaci.<sup>8</sup>



Obrázek 2: Schéma popisující trajektorii částice, která se pohybuje vlivem Brownova pohybu; zdroj - převzato a upraveno dle<sup>9</sup>

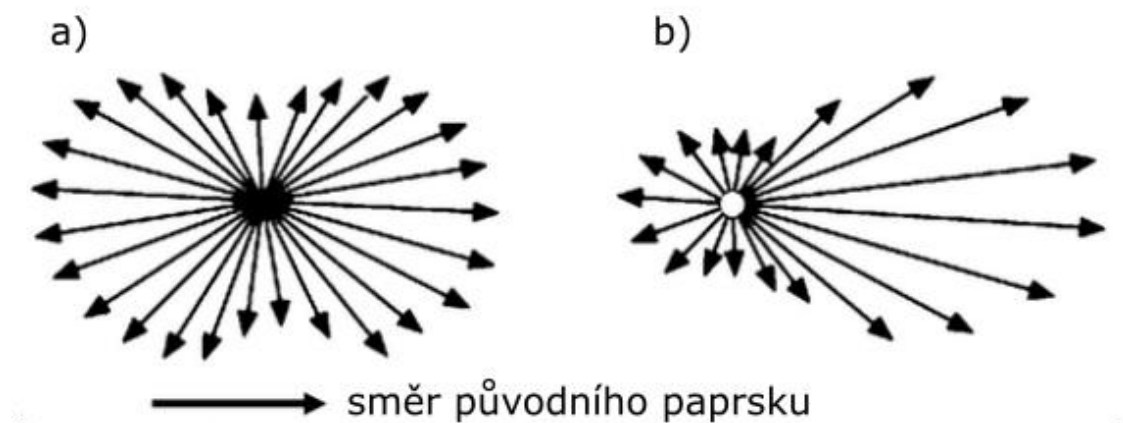
## 1.1 Optické vlastnosti

Nanomateriály interagují se světelným paprskem několika různými způsoby. Může docházet k průchodu světla, lomu světla na částicích disperzní fáze, odrazu světla od částic disperzní fáze, k rozptylu světla a jeho absorpci.<sup>10</sup> Nejvíce se u nanomateriálů projevují poslední dva zmíněné jevy. Podle charakteru soustavy může jeden z nich převládat. To může být ovlivněno například velikostí částic nebo chemickou povahou disperzní fáze.<sup>4</sup>

### 1.1.1 Rozptyl záření

Aby mohlo dojít k rozptylu záření, musí nejprve dojít k pohlcení kvanta energie. Na rozdíl od absorpce záření, nedochází vlivem pohlcení tohoto kvanta světelné energie ke změně energetických stavů vazebných elektronů. Kvantum přijaté energie je opět vyzářeno do všech směrů beze změny vlnové délky.<sup>4</sup> Rozptýlené světlo má v různých směrech šíření různou intenzitu. Nejjednodušším příkladem je rozptyl světla na kulovitých částicích. Pomocí Mieho diagramů lze znázornit, že se světlo rozptýlené na částici s malým rozměrem ve srovnání s vlnovou délkou záření bude šířit pod úhlem  $0^\circ$  nebo  $180^\circ$  k původnímu směru paprsku. V případě větší částice, která je stále menší

než vlnová délka světla, bude největší množství rozptýleného světla ve směru původního paprsku. Oba tyto případy jsou znázorněny na Obrázku 3.<sup>10</sup>



Obrázek 3: a) Rozptyl světla na malé částici. b) Rozptyl světla na větší částici, avšak menší než vlnová délka záření; zdroj - převzato a upraveno dle<sup>58</sup>

Mechanismus rozptylu záření lze popsat vznikem elektrického dipólu vlivem působícího záření. Tento dipól lze chápat jako pohyb elektronů nahoru a dolů v rovině elektrického vektoru budícího záření. Tento pohyb elektronů vytváří oscilující proud a tím produkuje vlastní elektromagnetické pole. Poté emituje záření se stejnou frekvencí jako záření budící.<sup>4</sup> Kvantitativně se rozptyl záření popisuje pomocí turbidity, která je definována následujícím vztahem:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau l} \quad (1)$$

kde  $I$  je intenzita prošlého záření,  $I_0$  je intenzita původního záření,  $l$  je tloušťka vzorku a  $\tau$  je turbidita.<sup>11</sup>

Při běžném rozptylu záření na nanomateriálech v disperzní soustavě nedochází k systematické destruktivní interferenci, protože rozptýlené paprsky nejsou ve fázi. Při použití koherentního zdroje záření, například laseru, dochází ke vzniku interferenčních vzorů, které jsou závislé na uspořádání nanomateriálů v soustavě. V případě stacionárních částic by bylo možné pozorovat vzor tvořený světlými tečkami. Částice disperzní fáze z oblasti nano jsou v neustálém pohybu, proto by docházelo k neustálým změnám v tomto interferenčním obrazci. Tento jev se nazývá dynamický rozptyl světla a jeho základem je korelace mezi fluktuacemi v intenzitě rozptýleného

záření. Dynamický rozptyl světla může být interpretován pomocí korelační funkce, která umožňuje dát do souvislosti průměrnou intenzitu rozptýleného záření v čase  $t = t_0 + x$  a v čase  $t_0$ . Dynamický rozptyl světla je zároveň jednou z metod určujících velikost částic, respektive jejich hydrodynamický poloměr, který do velikosti částice zahrnuje také vrstvu rozpouštědla strhávaného s částicí vlivem jejího pohybu. Pro monodisperzní kulovité nanočástice je možné získat hydrodynamický poloměr  $R$  následovně:

$$R = \frac{kT}{6\pi\eta D_t} \quad (2)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  termodynamická teplota,  $\eta$  viskozita rozpouštědla a  $D_t$  je difúzní koeficient.<sup>12</sup>

### 1.1.2 Absorpce záření

Projevem absorpce záření je změna energetických stavů valenčních elektronů nanomateriálu. Absorpce záření je pro homogenní roztoky definována pomocí Lambert-Beerova zákona:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (3)$$

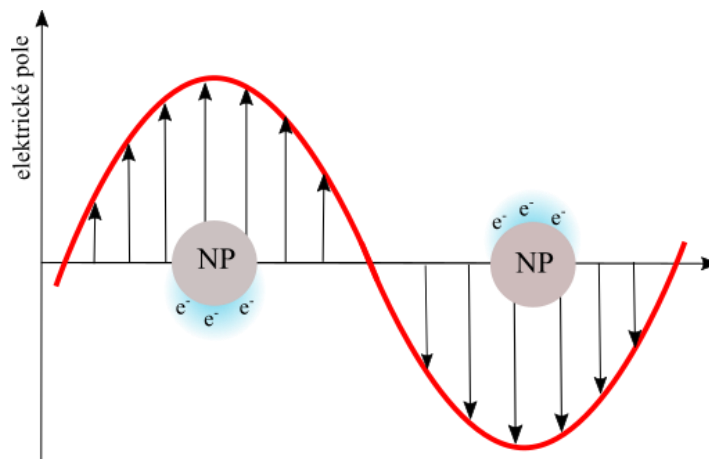
kde  $I$  je intenzita prošlého záření,  $I_0$  je intenzita původního záření,  $c$  koncentrace látky,  $d$  tloušťka vrstvy a  $\varepsilon$  absorpční koeficient.<sup>4</sup> Experimentálně bylo zjištěno, že lze tento zákon použít také pro vysoce dispergované soustavy nanomateriálů. Absorpce záření závisí na velikosti částic, i když to není na první pohled patrné. Záření procházející nízkodisperzním vzorkem ztrácí část svých paprsků vlivem rozptylu, což pro pozorovatele může působit jako absorpce záření. Pro výpočet absorpce záření v tomto případě se tedy využívá tzv. fiktivního absorpčního koeficientu  $K'$ , který je přičítán k absorpčnímu koeficientu  $\varepsilon$  v běžném znění Lambert-Beerova zákona.<sup>10</sup>

Na základě různých mechanismů absorpce záření je možné rozlišovat vodiče, polovodiče a izolanty. Polovodiče a izolanty jsou specifické tím, že jejich pásové struktury energetických hladin obsahují tzv. band gap. Tento zakázaný pás neobsahuje žádné dostupné energetické hladiny, a proto aby mohlo dojít k absorpci záření, musí mít

fotony energii vyšší, než je šířka tohoto pásu. V zásadě se od sebe polovodiče a izolátory liší šířkou band gapu. Vzhledem k tomu, že izolátory absorbují záření o vyšší energii, nevykazují většinou absorpci ve viditelné oblasti. To je také příčinou, proč je většina polovodičů průhledná. Vodiče mají nulový zakázaný pás, respektive pásy valenční a vodivostní se překrývají. Z toho vyplývá, že vodiče jsou schopny absorbovat nízkoenergetické fotony. V takovém případě dojde k přechodu elektronu do vyšší energetické hladiny bez nutnosti překonat energetickou bariéru. Takové chování vodičů vysvětluje jejich silnou absorpci ve viditelné a infračervené oblasti spektra.<sup>13</sup> Pro katalytické využití je velmi výhodné kombinovat vodiče a polovodiče v nanoměřítku právě díky jejich vlastnostem. Ke zlepšení fotokatalytické aktivity  $\text{TiO}_2$  se často používají nanočástice stříbra, což umožňuje posunout fotokatalytickou aktivitu  $\text{TiO}_2$  do viditelného spektra a také potlačit rekombinaci elektronů a děr vlivem vytvoření Schottkyho bariéry na rozhraní oxidu a kovu.<sup>14</sup>

### 1.1.3 Lokalizovaný povrchový plasmon

Nanočástice ušlechtilých kovů, které jsou předmětem této práce, vykazují mnoho vlastností, díky kterým je možné jejich využití v mnoha různých oborech. Jednou z těchto vlastností je excitace lokalizovaného povrchového plasmonu (LSP). Ten může být popsán jako kolektivní oscilace vodivostních elektronů, která je vyvolána vnějším elektromagnetickým vlněním. Elektromagnetické vlnění se skládá ze dvou složek, magnetické a elektrické. Oscilace vodivostních elektronů je vyvolána elektrickou složkou elektromagnetického vlnění. V případě, že je frekvence dopadajícího záření podobná frekvenci, s jakou oscilují vodivostní elektrony, můžeme mluvit o tzv. lokalizované povrchové plasmonické rezonanci.<sup>15</sup> Schéma excitace lokalizovaného povrchového plasmonu ukazuje Obrázek 4.



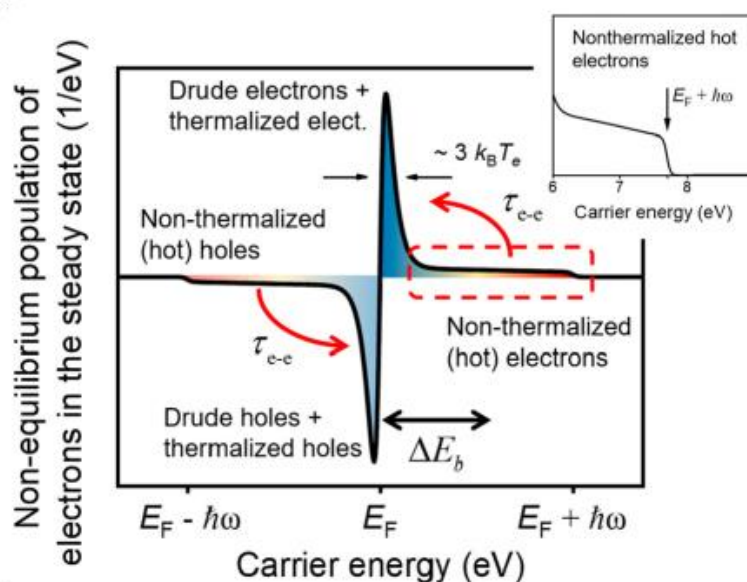
Obrázek 4: Schéma excitace lokalizovaného povrchového plasmonu; zdroj - vlastní

Lokalizovaný povrchový plasmon je jev, který stojí za širokým využitím nanočástic ušlechtilých kovů, jako je například biologické zobrazování nebo zesílení signálu u detekčních technik, kam lze zařadit povrchem-zesílenou Ramanovu spektroskopii nebo kovy-zesílenou fluorescenci.<sup>15</sup> Lokalizovaný povrchový plasmon ve velké míře zesiluje lokální elektromagnetické pole v blízkosti povrchu nanočástice. Následně dochází k rozpadu plasmonu několika různými způsoby, které na sebe navazují a probíhají současně.<sup>16</sup> Jednotlivé cesty, kterými dochází k rozpadu plasmonu mohou být rozděleny na zářivé a nezářivé.<sup>15</sup>

Vlivem nezářivého efektu zeslabení plasmonu, který byl popsán Landauem, dochází během několika femtosekund ke generaci tzv. nositelů náboje.<sup>17</sup> Nejběžnějším typem nositelů náboje jsou Drudeho elektrony, jejichž energie se pohybuje těsně nad Fermiho hladinou. Ekvivalentní distribuci energií pod hladinou Fermiho energie mají Drudeho díry.<sup>16</sup>

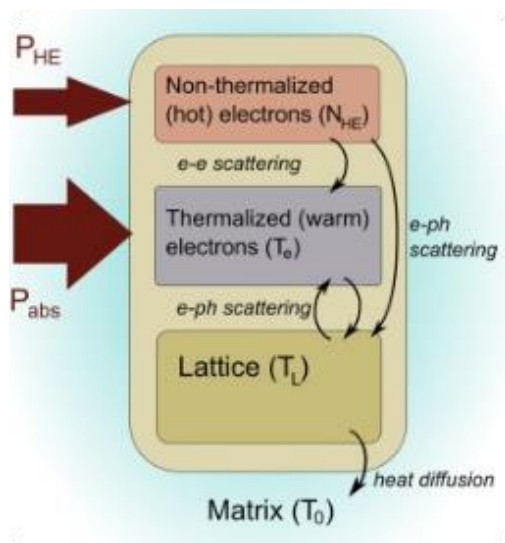


Dalším druhem nositelů náboje jsou horké elektrony a díry. Jejich distribuce energií je poměrně rozmanitá, dosahují totiž až energií vstupujících fotonů.<sup>16</sup> Distribuce elektronů je znázorněna na Obrázku 5. Tyto horké přenašeče náboje lze dále rozdělit na dva druhy. Netermalizované horké elektrony jsou excitovány vlivem interakce plasmonu s povrchem nanočástice a jejich energetické populace nemohou být popsány pomocí efektivní teploty. Netermalizované horké elektrony velmi rychle podléhají elektron-elektronovému rozptylu, ztrácejí energii, a tím se z nich stávají termalizované horké elektrony, jejichž energetické populace jsou takřka totožné jako u Drudeho elektronů. Existence několika elektronových podsystémů a také vnitřní časová dynamika může být popsána pomocí quantum two-temperature modelu (Q2T).<sup>18</sup>



Obrázek 5: Energetická distribuce excitovaných elektronů v plasmonické nanočástici;  $E_F$  – Fermiho hladina energie,  $T_e$  – efektivní teplota Fermiho plynu,  $\tau_{e-e}$  – průměrný čas mezi elektron-elektronovým rozptylem; zdroj - převzato a upraveno dle<sup>59</sup>

Stěžejní problematikou, týkající se využití nositelů náboje pro plasmonickou fotokatalýzu, je mechanismus přenosu náboje. Některé z výše zmíněných nositelů náboje mohou být transferovány do okolí, například do adsorbované molekuly nebo polovodiče. Samotný mechanismus přenosu náboje může být rozdělen na dvě různé cesty. První z nich je nepřímý přenos, kdy je nutné, aby došlo k excitaci nositelů náboje uvnitř kovové nanočástice. Ve druhém kroku dojde k přechodu elektronů z excitované hladiny nanočástice do energeticky dosažitelné hladiny adsorbované molekuly. Druhým možným mechanismem je přímý přenos, kdy jsou elektrony z nanočástice excitovány přímo do adsorbované molekuly.<sup>16</sup>



Obrázek 6: Diagram elektronových podsystemů v plasmonické nanočástici, odpovídá modelu Q2T ;  $N_{HE}$  – netermalizované horké elektrony,  $T_e$  – teplota elektronů,  $T_L$  – teplota mřížky,  $T_0$  – teplota okolí,  $P_{HE}$  – síla excitující horké elektrony,  $P_{abs}$  – klasická absorpce nanokrystalu; zdroj - převzato a upraveno dle<sup>18</sup>;

Jak je patrné z Obrázku 6, excitované elektrony ztrácejí energii vlivem jejich vzájemných interakcí. Může však také docházet k interakci elektronů a budících fotonů. Při tomto jevu dochází k uvolnění energie v podobě tepla, což lze pozorovat jako efekt lokálního zahřívání plasmonických nanočástic. Toto lokální zahřívání je charakteristické pro malou objemovou část okolí v těsné blízkosti samotné nanočástice. Se zvětšující se vzdáleností od povrchu nanočástice se efekt plasmonického zahřívání velmi rychle snižuje.

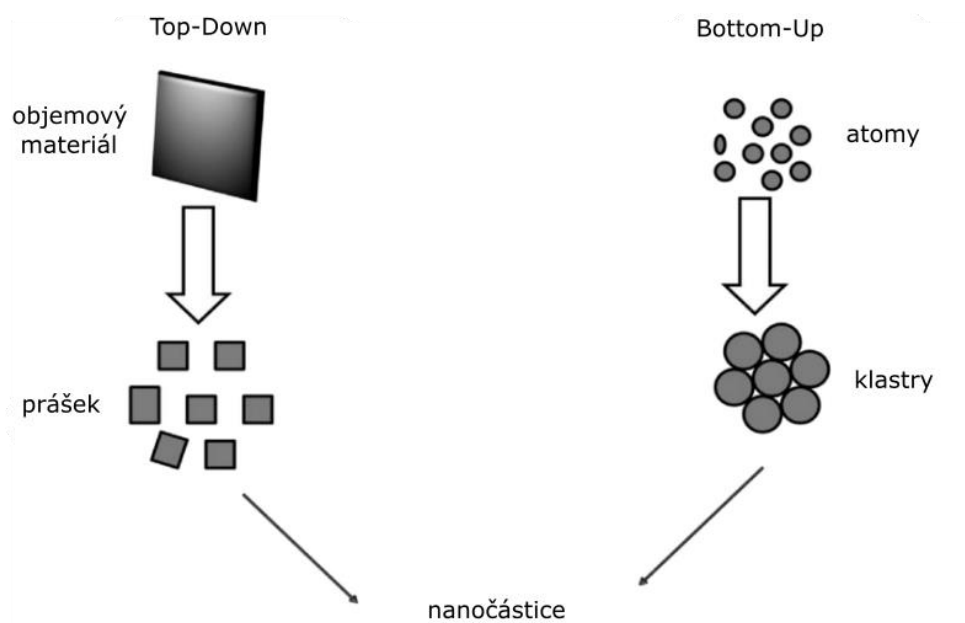
Takovéto nanometrické zahřívání je pro katalýzu poměrně přínosné, protože jeho vlivem dochází k difúzi molekul reaktantů na povrch nanočástice, kde mohou být aktivovány. Dalším přínosem je pak desorpce molekul produktů z povrchu nanočástice, to znamená, že pomocí plasmonického zahřívání, může být regulován pokles selektivity katalyzované reakce.<sup>17</sup> V neposlední řadě také plasmonické zahřívání zvyšuje rychlost a účinnost samotné katalýzy, protože reakční rychlosti katalyzovaných reakcí závisí exponenciálně na teplotě.<sup>19</sup>

Jak již bylo zmíněno, lokalizovaný povrchový plasmon se může rozkládat také zářivě. Jako zářivý rozklad plasmonu je popisován rozptyl světla. Plasmonické nanočástice jsou vlivem tohoto jevu také nazývány nanoanténami. Směr rozptýlených fotonů se bude lišit od směru fotonů budícího záření. Rozptýlené záření bude mít stejnou

energii, jako záření budící. To znamená, že pomocí rozptylu může docházet k šíření záření i do ostatních částí soustavy obsahující nanočástice, a tím dojde ke zvětšení optické šířky materiálu.<sup>20</sup> Pro úspěšnost katalýzy je zapotřebí, aby byl k dispozici další mechanismus umožňující zpracování energie budícího či rozptýleného záření na danou formu, která bude pro katalýzu užitečná. Tuto roli mohou mít samotné plasmonické nanočástice, u nichž může probíhat absorpce i rozptyl zároveň, nebo jiné molekuly a částice, které jsou schopny katalyzovat chemické reakce na svém povrchu vlivem absorpce záření, například polovodiče.<sup>16</sup>

## **1.2 Metody přípravy nanomateriálů**

Nanomateriály mohou být připraveny pomocí různých metod, které jsou běžně členěny do dvou skupin, na základě podstaty samotného děje. První z těchto dvou skupin jsou metody fyzikální nebo také top-down. Jak již název napovídá, částice o rozměru nano jsou připravovány z objemného materiálu, který podstupuje určité fyzikální změny, díky kterým se velikost částic tohoto materiálu snižuje. Opačný přístup k syntéze nanočástic je využíván u metod bottom-up. Opět je z názvu patrné, že syntéza bude probíhat zdola nahoru. To znamená, že prekurzory budoucích nanočástic budou částice s ještě menším rozměrem, tedy atomy, ionty nebo molekuly. Schematické znázornění obou zmíněných přístupů je na Obrázku 7. Zvolením správné metody pro požadované množství, velikost, případně tvar nanočástic jsme schopni těchto vlastností poměrně přesně dosáhnout.<sup>21</sup>



Obrázek 7: Schematické znázornění Top-down a Bottom-up přístupu syntézy nanočástic; zdroj - převzato a upraveno dle<sup>60</sup>

### 1.2.1 Top-down

Jak již bylo zmíněno, top-down metody jsou metody založené na zmenšování velikosti částic původní objemné látky. Pro top-down metody je charakteristické, že se dají poměrně jednoduše provést. Je však nutné zmínit, že je tomu tak na úkor velikosti a tvaru výsledných nanomateriálů, kdy je většinou nejsme schopni připravit v malých velikostech, nebo cíleně řídit jejich přípravu o různých nepravidelných tvarech.<sup>22</sup>

Jednou ze základních top-down metod je mechanické mletí. Lze jej využít v průmyslu pro přípravu částic, které nebudou disponovat stejnou velikostí či tvarem. Principem mechanického mletí je styk větších částic prekursoru s mlecím médiem, které má obvykle podobu tvrdých ocelových koulí. Další poměrně používanou top-down metodou je laserová ablace. Běžně se používá v takovém uspořádání, kdy je laserem působeno na terčik, který je ponořen v kapalině. Tím dochází ke tvorbě kapiček roztaveného kovu nebo plasmatu, které reaguje s kapalným médiem, což vede k tvorbě nanočástic. Touto metodou lze připravit stabilní nanočástice, bez využití dalších stabilizátorů. Pro přípravu různých nanovrstev jsou vhodné metody termální evaporace nebo naprašování, které se liší způsobem vybuzení částic prekursoru. Při termální

evaporaci dochází k zahřívání kelímku s prekurzorem, zatímco při naprašování je katoda prekurzoru bombardována vysokoenergetickými ionty, které tvoří plasma.<sup>22–24</sup>

### 1.2.2 Bottom-up

Metody bottom-up nebo také metody konstruktivní jsou přímým opakem metod top-down. Při využití bottom-up metod získáváme nanomateriály s velmi dobře definovaným tvarem a velikostí pomocí vlastního uspořádání prekurzorů v podobě atomů, molekul nebo iontů.<sup>22</sup>

Jednou z nejvíce používaných bottom-up metod je chemická depozice z plynné fáze (zkráceně CVD). Výchozí látky jsou nesené inertním plynem do reakční komory, kde dochází k chemické reakci s částicemi substrátu. Pomocí CVD je možné připravit částice s různou morfologií, za použití různých katalyzátorů. I přes celou řadu výhod má tato metoda důležitý nedostatek, a tím je možnost vzniku plynných toxických vedlejších produktů.<sup>22,23</sup>

Poměrně velkou skupinou metod přípravy nanočástic jsou metody v kapalně fázi. Do této skupiny bottom-up metod můžeme zařadit například solvotermální metody. Základem je heterogenní reakce, která probíhá v uzavřené nádobě (autokláv), za vysokého tlaku a při definovaném rozmezí teplot.<sup>21,22</sup> Do této skupiny lze zařadit také metodu sol-gel. Prvním krokem je vznik solu, tedy disperzní soustavy s disperzní fází v pevném a disperzním prostředí v kapalném skupenství. Následně dojde k vysušení rozpouštědla za vzniku gelu, který poté může být podroben kalcinaci.<sup>22,24</sup> Sonochemická syntéza je další z příprav nanočástic v kapalně fázi. Podstatou této metody je využití ultrazvuku ke vzniku radikálů, které poté redukují kovové ionty za vzniku nanočástic. Jako látky pro vznik těchto radikálů jsou běžně používány například alkoholy.<sup>25</sup> Metoda liquid phase plasma (zkráceně LPP) je považována za velmi rychlou a efektivní metodu přípravy nanočástic v kapalně fázi. Plasma, které je přítomno v roztoku výchozích látek generuje radikály a excitované protony, což umožňuje z roztoku vyredukovat nanočástice kovů nebo oxidů kovů bez dalšího přidaného redukčního činidla. Nanočástice lze pomocí LPP připravit i na různých substrátech, jako jsou například uhlíkové materiály.<sup>26</sup>

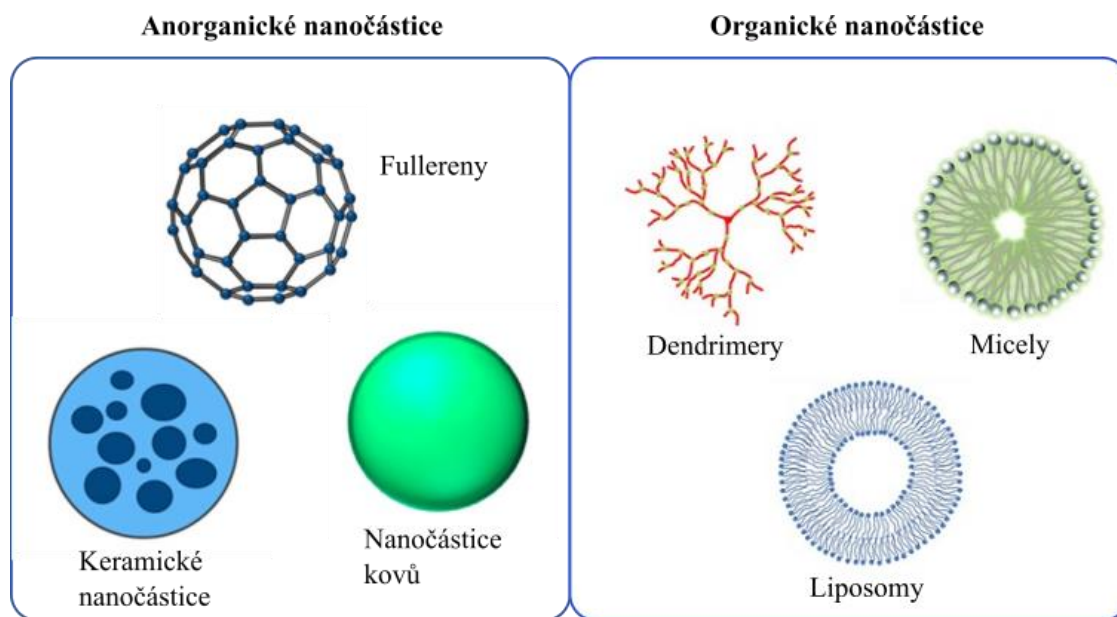
## 2 Nanočástice stříbra

Nanočástice ušlechtilých kovů jsou z historického hlediska velmi významné. Mezi nejstarší dochované zmínky použití nanočástic stříbra patří Lykurgovy poháry, které jsou datovány do čtvrtého století našeho letopočtu. Původcem zabarvení skel těchto pohárů jsou částice o velikosti 70 nm, které jsou tvořeny slitinou stříbra a zlata.<sup>27</sup> Využití stříbra lze také nalézt v lékařství, kde bylo používáno pro rychlejší hojení ran. Jedním z největších přínosů stříbrných nanočástic jsou jejich antibakteriální vlastnosti.<sup>28</sup>

Nanočástice se staly předmětem výzkumu, protože vykazují zajímavé fyzikální i chemické vlastnosti. Tyto vlastnosti mohou být do jisté míry ovlivněny velikostí nebo tvarem nanočástic. Výběrem vhodné metody přípravy nanočástic jsme schopni ovlivnit morfologii či velikost, a tím i jejich výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti.<sup>2</sup>

Při srovnání nanomateriálů s objemným materiálem je patrné, že když budeme zachovávat stejný celkový objem částic, ale jednotlivé částice budeme zmenšovat až do nano měřítka, budeme získávat stále větší celkový povrch, respektive více atomů či molekul bude na povrchu souboru částic. Velká plocha povrchu nanočástic přispívá ke zvyšování jejich katalytických vlastností, na druhou stranu je také zdrojem termodynamické nestability.<sup>4,12</sup>

V závislosti na dalších vlastnostech nanočástic je lze rozdělit do mnoha skupin, jako jsou například organické nanočástice, kam můžeme zařadit micely nebo liposomy. Další skupinou jsou anorganické nanočástice. Právě tuto skupinu můžeme rozčlenit na další podskupiny, kam patří keramické nanočástice nebo také v současné době hojně využívané a studované nanočástice oxidů kovů nebo nanočástice samotných kovů.<sup>23</sup> Toto rozdělení je znázorněno na Obrázku 8.



Obrázek 8: Rozdělení nanočástic se schematickým znázorněním vybraných zástupců; zdroj - převzato a upraveno dle<sup>29,30</sup>

## 2.1 Příprava nanočástic stříbra pomocí chemické redukce

Chemická redukce je vhodnou metodou pro přípravu nanočástic ušlechtilých kovů. Jak vyplývá z názvu, podstatou je vyredukování nanočástic z roztoku prekursoru, kterým je například pro nanočástice stříbra  $\text{AgNO}_3$ . Jako redukční činidlo lze použít celou řadu chemikálií, které mají redukční vlastnosti. Často používaným redukčním činidlem je například  $\text{NaBH}_4$ , redukující sacharidy nebo kyselina askorbová. Proces redukce nanočástic může být rozdělen do dvou kroků. Prvním krokem je redukce malých zárodků, které v druhém kroku dorostou do finální podoby nanočástice. Takto připravené nanočástice je nutné stabilizovat, aby nedošlo k agregaci nebo koagulaci. Pro tento účel existuje řada stabilizátorů jako je například PVP (polyvinylpyrrolidon) nebo CTAB (cetyltrimethylamoniumbromid). Některé stabilizátory mohou plnit také funkci redukčních činidel. Pomocí vhodné kombinace koncentrací jednotlivých reakčních komponent je možné připravit nanočástice s laditelnými vlastnostmi. Důležitou vlastností pro plasmonické nanočástice je nejen tvar, ale také na něm závislá absorpce záření ve viditelné oblasti spektra. Dalšími faktory, které ovlivňují vlastnosti nanočástic jsou pH nebo morfologie zárodků, vznikajících v prvním kroku redukce.<sup>31–33</sup> Významnou metodou přípravy nanočástic stříbra chemickou redukcí je tzv. modifikovaný Tollensův proces. Hlavní přínos tohoto procesu je převedení iontů stříbra na diamminstříbrný komplexní kationt, ze kterého jsou poté nanočástice vyredukovány. Takto vyredukovat

stříbrné nanočástice je obtížnější, než redukovat pouze ionty  $\text{Ag}^+$ , proto některá slabá redukční činidla nejsou schopna tuto redukci provést. Pomalejší redukce dovoluje během míchání více homogenizovat celou soustavu a následně lépe řídit výsledné velikosti a tvary částic.<sup>34</sup>

Nanočástice stříbra, připravené pomocí redukce kyselinou askorbovou obvykle vykazují maximum absorpce okolo 400 nm. Zároveň je pro takové nanočástice charakteristický částečně kulovitý tvar, který se projeví po určité době zrání. Raj *et al.* ve svém výzkumu popisují nutnost přítomnosti NaOH v soustavě s kyselinou askorbovou, která působí jako redukční činidlo. V případě redukce  $\text{Ag}^+$  bez přítomnosti NaOH nedocházelo ke správnému průběhu redukce a ke vzniku vrstvičky  $\text{Ag}_2\text{O}$ .<sup>35</sup> Další výzkum, který popisuje přípravu nanočástic stříbra pomocí redukce kyselinou askorbovou pochází od výzkumné skupiny Qin *et al.* V této práci byl sledován vliv pH na výsledné vlastnosti připravených nanočástic. Jako stabilizátor byl použit TSC (citrát trisodný) a redukce probíhala ve vodní lázni o teplotě 30 °C. Variace pH byla od hodnoty 6 až po 10,5. Při zvyšujícím se pH docházelo k posunu absorpčních maxim směrem k nižším vlnovým délkám v rozmezí 480 až 412 nm. Se zvyšujícím se pH docházelo ke snižování velikosti nanočástic od 73 nm pro pH=6 až po 31 nm pro pH=10,5. Dále byl studován vliv zahřívání na výsledný tvar nanočástic, kdy se ukázalo, že při zahřívání na teplotu 100 °C po dobu 2 hodin, měly všechny částice více kulovitý tvar.<sup>36</sup> Pro přípravu nanočástic stříbra s laditelnými plasmonickými vlastnostmi redukcí kyselinou askorbovou využili Xing *et al.* dvoustupňovou redukci. Prvním krokem byla příprava zárodků nanočástic stříbra s velikostí 23 nm. Tyto zárodky byly připraveny redukcí  $\text{Ag}^+$  kyselinou askorbovou v přítomnosti TSC a NaCl, za stálého míchání a zahřívání po dobu 1 hodiny. Ve druhém kroku došlo k vyredukování stříbra z amoniakálního komplexu na povrch připravených zárodků opět pomocí kyseliny askorbové. Celá tato směs byla míchána po dobu 1 hodiny. Tímto postupem byla připravena série nanočástic stříbra, jejichž absorpční maxima pokrývala oblast vlnových délek od 400 do přibližně 1000 nm.<sup>37</sup>



## 2.2 Aplikace nanočástic stříbra

Pro stříbrné nanočástice je charakteristickou oblastí využití lékařství, konkrétně diagnostika a biosensing, který umožňuje mnohonásobně urychlit analýzy vzorků a zlepšit jejich reprodukovatelnost. Biosensing je založen na specifické detekci určité chemické sloučeniny vlivem interakce s receptorem. Funkcionalizací povrchu nanočástice je možné specifický receptor na nanočástici navázat. Jako příklad lze uvést použití nanočástic stříbra v kovy-zesílené fluorescenci, kde je problematická detekce fluoroforů, která je limitována jejich vlastní fluorescencí nebo jejich fotostabilitou. Aslan *et al.* funkcionalizovali povrch nanofilmů stříbra anti-myoglobinovými protilátkami pro detekci myoglobinu. Tímto uspořádáním došlo k 10 až 15násobnému zvětšení signálu při fluorescenční emisi Rhodamine Red-X, jakožto navázaného fluoroforu. Myoglobin byl detekován v koncentracích 10-1000 ng/ml.<sup>38,39</sup>

Slibné výsledky vykazuje použití nanočástic stříbra v rakovině terapii. První možností použití nanočástic představuje fototerminální terapie. Jedná se o neinvazivní metodu, která je charakteristická lokálním zvýšením teploty vlivem plasmonického zahřívání, na které jsou rakovinné buňky více náchylné než buňky zdravé tkáně. Hyperpyrexie totiž způsobuje nevratné poškození membrán rakovinných buněk a propaguje denaturaci proteinů. Dávka ozáření externím laserem je říditelná, což umožňuje zanechat okolní zdravou tkáň nepoškozenou.<sup>40</sup> Další využití nanočástic stříbra v lékařství představuje fotodynamická terapie. Jejím základem je fotosensitizer, zdroj světla a kyslík. Tyto komponenty dokáží dohromady vytvářet reaktivní formy kyslíku, a tím způsobit oxidativní stres v nádorové buňce. Nanočástice ušlechtilých kovů jsou při tomto druhu protirakovinné terapie používány například v kombinaci s organickými fotosensitizéry. Tato kombinace značně zvyšuje účinnost generace singletového kyslíku. Je možné také použití samotných nanočástic stříbra v roli fotosensitizeru, zejména díky svým zajímavým optickým vlastnostem, které jsou závislé na tvaru a velikosti částic.<sup>41</sup>

Dalším odvětvím, ve kterém jsou nanočástice stříbra využívány je katalýza. Jejich katalytické schopnosti v heterogenní katalýze lze vysvětlit velkou specifickou plochou povrchu ve srovnání s bulk materiály. Nanočástice stříbra mohou být v katalýze využity současně s redukčním činidlem, kde umožňují zrychlení nebo vůbec samotný průběh katalyzované reakce.<sup>42</sup> Další možností je plasmonická fotokatalýza, kde katalýza

probíhá vlivem rozpadu lokalizovaného povrchového plasmonu.<sup>16</sup> Tato problematika je podrobněji popsána v kapitole 5.

### 3 Chemická kinetika

Chemická kinetika je jedním z oborů fyzikální chemie, který se zabývá studiem časového průběhu chemických procesů. Zde je možné zahrnout reakční rychlost, její měření a interpretaci. Rychlost chemických reakcí může být ovlivněna působením mnoha faktorů, mezi které lze zařadit například teplotu, tlak nebo vliv katalyzátoru. Pomocí změn těchto faktorů můžeme docílit zvýšení či snížení rychlosti reakce.<sup>3</sup>

Pro definování reakční rychlosti uvažujme chemickou rovnici v následujícím tvaru:



kde A a B představují výchozí látky, C a D představují produkty. Dalším předpokladem je, že výše zmíněná reakce bude probíhat za konstantního objemu v diskontinuálním reaktoru, tedy bez stálého přidávání výchozích látek a odebírání produktů.<sup>3</sup> Rychlost takové chemické reakce je pak popsána jako určité množství molekul téhož druhu reagujících za časový úsek. Aby bylo možné určit rychlost reakce, stačí znát změnu množství v čase pouze u jedné z reakčních složek. Změny množství v čase pro ostatní reakční složky pak lze jednoduše dopočítat podle stechiometrie rovnice studované chemické reakce.

Důležitým předpokladem pro průběh chemické reakce je nutnost srážek mezi jednotlivými reakčními složkami. Srážky mezi molekulami budou nastávat tím častěji, čím více molekul v soustavě bude, a tím bude také docházet k ovlivnění reakční rychlosti. Z toho plyne, že reakční rychlost bude závislá na koncentraci výchozích látek, ale také produktů. Pro chemickou reakci popsanou rovnicí (4) lze reakční rychlost vyjádřit následovně:

$$v = \frac{\partial c_C}{\partial t} = \frac{\partial c_D}{\partial t} = -\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial c_B}{\partial t} \quad (5)$$

$v$  je reakční rychlost,  $\partial c_i$  je změna koncentrace  $i$ -té reakční složky v čase.<sup>43</sup> Protože při reakci dochází ke spotřebování výchozích látek, bude změna jejich koncentrace záporná, z toho důvodu se výrazy pro výchozí látky a produkty v rovnici (5) liší znaménkem. Celkově je možné rychlost reakce vyjádřit rovnicí:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (6)$$

kde  $\nu_i$  je stechiometrické číslo  $i$ -té složky, které je pro výchozí látky záporné a pro produkty kladné. Je důležité mít na paměti, že rovnice (6) platí pouze pro výše zmíněné podmínky. Pokud by docházelo ke změnám objemu, rovnice pro výpočet reakční rychlosti by musela být upravena na odpovídající tvar.<sup>44</sup>

Chemická reakce, probíhající v homogenním systému, bude záviset na teplotě a složení reakční směsi. Tuto závislost popisuje tzv. rychlostní rovnice, která je pro jednoduché reakce úměrná součinu dvou funkcí, přičemž jedna funkce závisí na koncentraci jednotlivých složek a druhá funkce je závislá na teplotě. Rychlostní rovnice například může být úměrná součinu prvních mocnin koncentrací výchozích látek A a B:

$$v = k_r[A][B] \quad (7)$$

Koeficient  $k_r$  se nazývá rychlostní konstanta reakce a je funkcí teploty.<sup>3,44</sup>

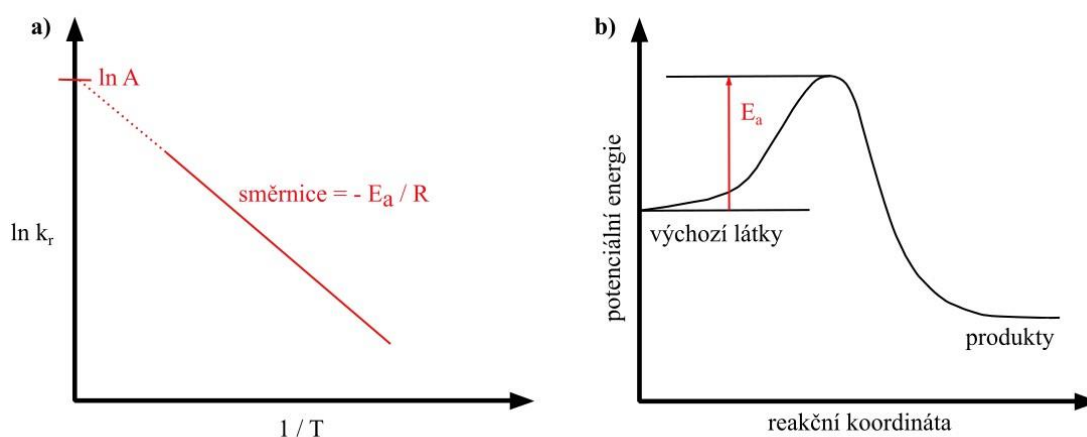
Význam rychlostní konstanty je z fyzikálního hlediska jednoduchý. Rychlostní konstanta vyjadřuje rychlost chemické reakce za předpokladu, že jsou koncentrace jednotlivých reakčních složek jednotkové a konstantní. Z toho vyplývá, že je vhodnou veličinou pro porovnávání chemických reakcí, protože čím větší rychlostní konstanta bude, tím rychleji bude reakce probíhat.<sup>43,44</sup>

Pro většinu chemických reakcí platí, že jejich rychlostní konstanta roste se zvyšující se teplotou. Pokud se jedná o reakce v roztocích, u velké části reakcí platí, že jejich rychlost při zvýšení teploty o 10 °C vzroste dvakrát až čtyřikrát. Toto rozmezí je formálně ohraničeno rychlostní konstantou hydrolyzy methylethanoátu, která je při 35 °C 1,82krát vyšší než při 25 °C a rychlostní konstantou hydrolyzy sacharosy, jejíž hodnota je až 4,13krát větší.<sup>44</sup>

Závislost rychlostní konstanty na teplotě je popsána Arrheniovými parametry, které vystupují v Arrheniově rovnici ve tvaru:

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Parametr A se nazývá předexponenciální nebo také frekvenční faktor a jeho rozměry jsou shodné s rozměry rychlostní konstanty. Druhým parametrem je tzv. aktivační energie  $E_a$  a ta popisuje, že reagovat spolu budou pouze molekuly, které dosáhly energie vyšší, než je  $E_a$ .<sup>3,44</sup> Pokud je chování reakční směsi popsáno Arrheniovou rovnicí (10), je závislost rychlostní konstanty na převrácené hodnotě termodynamické teploty lineární. Pomocí této závislosti je pak možné popsat oba parametry, které v rovnici vystupují. Úsek na ose y při  $1/T$  je roven  $\ln A$ . Parametr  $E_a$  je možné získat ze směrnice závislosti  $k_r$  na  $1/T$ , která je vyjádřena jako  $-E_a/R$ . Závislost  $k_r$  na  $1/T$  je graficky znázorněna na Obrázku 9 a).<sup>3</sup>



Obrázek 9: a) Graf závislosti  $k_r$  na  $1/T$ . b) Reakční koordináta, opisující chemickou reakci z energetického hlediska: zdroj - vlastní

Pro interpretaci Arrheniových parametrů je stěžejní porozumění reakční dynamice. V průběhu chemické reakce dochází ke změně potenciální energie molekul, což je znázorněno na Obrázku 9 b). Počátek reakce nastává při srážce molekul výchozích látek, které se vlivem srážky deformují a začínají si vyměňovat atomy. Uspořádání atomů v maximu potenciální energie a jeho blízkém okolí se nazývá aktivovaný komplex. V této oblasti také dochází k dalšímu kroku reakce, kdy aktivovanému komplexu stačí pouze malý impuls a dojde ke vzniku produktů. V tomto tzv. transičním neboli přechodovém

stavu však může také dojít k jeho rozpadu zpět na molekuly výchozích látek. Jak je z Obrázku 9 b) patrné, rozdíl potenciální energie aktivovaného komplexu a výchozích látek je roven aktivační energii. Popis aktivační energie z hlediska reakční dynamiky proto odpovídá nejnižší kinetické energii výchozích látek, kterou musí mít v momentě srážky, aby mohlo dojít k jejich přechodu na produkty. Předexponenciální faktor  $A$  potom odpovídá frekvenci, s jakou dochází ke srážkám mezi molekulami. Pouze malé množství srážek povede ke tvorbě produktů, právě kvůli nízké kinetické energii. Součin předexponenciálního faktoru  $A$  a exponenciálního faktoru  $\exp(-E_a/RT)$  vyjadřuje, množství srážek, které povedou ke tvorbě produktů.<sup>3</sup>

### 3.1 Řád reakce

Ve zobecněné rychlostní rovnici ve tvaru:

$$v = k_r[A]^a[B]^b \quad (9)$$

vystupují koeficienty  $a$  a  $b$ , které jsou nazývány jako řády reakce vztahované k reakčním složkám  $A$  a  $B$ . Tyto koeficienty se získávají experimentálně. Celkový řád reakce lze vypočítat jako součet všech dílčích řádů reakce, které jsou zahrnuty do rychlostní rovnice. Například pro reakci, popsanou rychlostní rovnicí (9) je řád reakce vzhledem k výchozím látkám  $A$  i  $B$  roven 1. Součtem dílčích reakčních řádů zjistíme, že se celkově jedná o reakci druhého řádu. Je důležité podotknout, že řád reakce nemusí záviset na stechiometrii dané reakce a také nemusí být vždy celým číslem, což koneckonců dokazuje velká část reakcí, probíhajících v plynné fázi.<sup>3,45</sup>

#### 3.1.1 Reakce nultého řádu

Pro reakce nultého řádu platí, že rychlost reakce je nezávislá na koncentraci výchozí látky. Takové chování lze pozorovat nejčastěji u reakcí, které jsou katalyzovány enzymy, avšak za předpokladu, že množství koncentrace výchozí látky je znatelně vyšší než koncentrace enzymu. Integrovaná rychlostní rovnice pro reakce nultého řádu má následující tvar:<sup>46</sup>

$$[A] = [A]_0 - k_r t \quad (10)$$

kde  $[A]$  představuje koncentraci látky A v čase  $t$ ,  $[A]_0$  koncentraci látky A v čase  $t=0$ ,  $k_r$  je rychlostní konstanta a  $t$  je čas. Stejný význam mají tyto proměnné v rovnici (11) a (13). Grafické vyjádření reakce nultého řádu je vyobrazeno na Obrázku 10 a).

### 3.1.2 Reakce prvního řádu

Kinetikou prvního řádu se řídí celá řada reakcí, které můžeme chápat jako reakce, kterých se účastní pouze jedna látka. Můžeme zde například zařadit rozklad oxidu dusičitého na oxid dusnatý a kyslík, izomeraci butanu na izobutan nebo radioaktivní rozpady. Na začátku reakce je její rychlost velká, protože je v soustavě přítomno velké množství výchozí látky. V průběhu dochází ke snižování rychlosti reakce, kvůli snižování koncentrace výchozí látky. Tento fakt je popsán integrovanou rychlostní rovnicí:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_r t} \quad (11)$$

Z rychlostní rovnice (11) pro reakce prvního řádu je patrné, že koncentrace výchozí látky bude s časem exponenciálně klesat rychlostí určenou rychlostní konstantou. Grafické znázornění této problematiky je na Obrázku 10 b).<sup>3</sup>

Pokud by reakční směs na začátku reakce obsahovala přebytek látky B ( $[B] \gg [A]$ ), během reakce by se její koncentrace takřka nezměnila. Proto by rychlostní rovnice takové reakce měla tvar:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_r c_A c_B = k'_r c_A \quad (12)$$

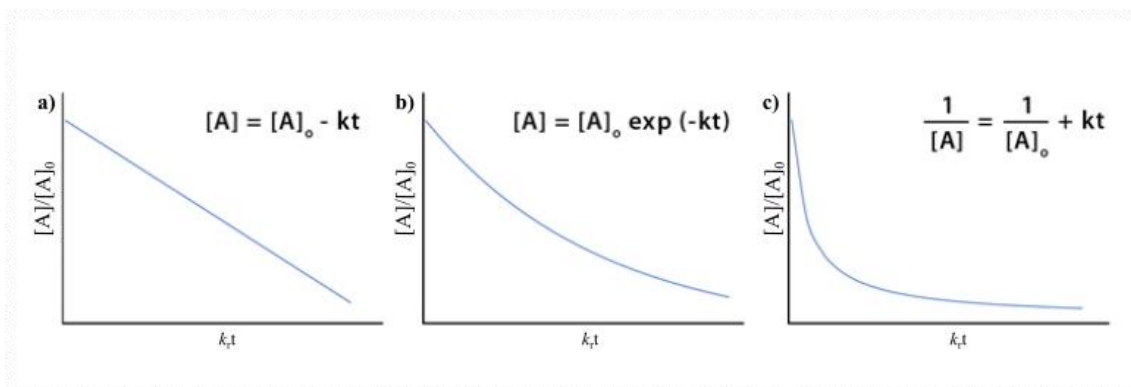
kde  $c_i$  jsou koncentrace jednotlivých výchozích látek a  $k'_r = k_r c_B$ . Tímto přešla rovnice na tvar formálně stejný, jako pro reakci prvního řádu, proto je tento typ reakcí nazýván reakcemi pseudoprvního řádu.<sup>47</sup>

### 3.1.3 Reakce druhého řádu

Pro popis kinetiky druhého řádu je možné použít dva různé přístupy. Buď vycházíme z reakce, kde vystupuje pouze jedna složka, nebo kde vystupují dvě složky, které však mají dílčí řády reakce rovny jedné. První možnost je popsána integrovanou rovnicí ve tvaru:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_r t \quad (13)$$

Stejný výsledek dostaneme také pokud budeme vycházet z reakce dvou složek, které mají dílčí řády reakce rovny jedné, avšak pouze za předpokladu, že jsou látky A a B ve stechiometrickém poměru, tedy, že se jejich koncentrace rovnají. Pokud by nebyl zachován stechiometrický poměr, výpočet bude náročnější.<sup>47</sup> Grafické znázornění kinetiky druhého řádu je na Obrázku 10 c).



Obrázek 10: Grafy závislosti podílu koncentrací na  $k_r t$  pro reakce a) nultého, b) prvního a c) druhého řádu; zdroj - převzato a upraveno dle<sup>61</sup>

## 4 Katalýza

Rychlost chemických reakcí lze ovlivnit použitím katalyzátoru. Ten je definován jako látka, která se během reakce chemicky nemění ani nespoteřovává. Katalyzátory nemění polohu chemické rovnováhy během reakce. Pokud by tomu tak bylo, samotná katalýza by byla v rozporu se druhou větou termodynamiky, což by znamenalo, že může dojít k sestrojení perpetua mobile druhého druhu.<sup>43</sup> V současnosti jsou katalytické procesy

nezbytnou součástí chemického průmyslu. Uvádí se, že více než polovina procesů chemického průmyslu funguje za využití katalýzy, u nových výrob je tomu až 90 %.<sup>47</sup>

Pro pochopení katalýzy je stěžejní chemická kinetika. Ta popisuje, že aby došlo k chemické reakci, musí mít molekuly dostatečnou energii pro překonání bariéry v podobě aktivační energie. Množství takto energeticky bohatých molekul bývá u velké části chemických reakcí velmi malé. Katalýza umožňuje chemické procesy vést jinou, energeticky méně náročnou, cestou. To je umožněno tvorbou meziprojektu z výchozí látky a katalyzátoru. Tento meziprojekt může poté podstoupit další dílčí reakci, například v podobě rozpadu tohoto meziprojektu na produkt reakce a regenerovaný katalyzátor.<sup>47</sup>

Obecně lze katalýzu dělit na dvě podskupiny podle skupenského stavu složek. V případě, kdy jsou výchozí látky, produkty i katalyzátor ve stejné fázi, nazýváme tento druh katalýzy jako homogenní. Pokud nejsou všechny tyto složky ve stejné fázi, hovoříme o heterogenní katalýze. Zde se nejčastěji jedná o katalyzátor v pevné fázi a ostatní reakční složky jsou v plynném nebo kapalném skupenství.<sup>43</sup>

#### **4.1 Heterogenní katalýza**

Jak již bylo zmíněno, při heterogenní katalýze je nejčastěji používán katalyzátor v pevném skupenství, zatímco reaktanty jsou ve skupenství kapalném nebo plynném. Z toho vyplývá, že reakce bude probíhat na fázovém rozhraní, tedy na povrchu katalyzátoru. Aby k tomu mohlo dojít, musí být nejdříve molekula výchozí látky adsorbována právě na povrch katalyzátoru. K tomu zpravidla dochází dvojím způsobem.

První možností je fyzikální adsorpce, někdy označována jako fyzisorpce. V tomto případě se uplatňují van der Waalsovy interakce mezi adsorbátem (v tomto případě katalyzátor) a adsorbentem (adsorbovaná látka). Jako příklad lze uvést disperzní nebo dipólové interakce. Působí na poměrně dlouhou vzdálenost, ale jsou poměrně slabé. Při adsorpci na povrch může být molekula deformována, avšak typické hodnoty adsorpční entalpie u fyzisorpce nejsou dostatečně velké, aby došlo k porušení vazeb, proto si adsorbent zachovává svou identitu.

Druhým případem je chemická adsorpce, též chemisorpce. Základním znakem chemisorpce je navázání adsorbátu na povrch katalyzátoru pomocí chemické vazby, většinou kovalentní. To znamená, že při chemisorpci bude vzdálenost mezi povrchem a nejbližší adsorbovanou molekulou mnohem menší než u fyzisorpce. Vlivem



nenасыcené valence některých povrchových atomů katalyzátoru může docházet k porušení vazeb adsorbentu, nebo také k roztržení celé jeho molekuly.<sup>3</sup>

Adsorpci je možné charakterizovat několika způsoby v závislosti na tom, jak je nahlíženo na strukturu adsorbované vrstvy nebo zda jsou do výpočtu zahrnuty interakce mezi molekulami adsorbentu. Výchozí veličinou adsorpce je stupeň pokrytí povrchu  $\theta$ , který je vyjádřen jako podíl obsazených adsorpčních center ku jejich celkovému počtu. Při chemisorpci, které se nejčastěji při heterogenní katalýze uplatňuje, dochází k ustavení dynamické rovnováhy mezi plynnou fází a adsorbovaným plynem. Závislost  $\theta$  na tlaku se označuje jako adsorpční izoterma.<sup>3</sup>

Nejjednodušší izotermou, která se používá pro chemisorpci je Langmuirova izoterma. Ta předpokládá ukončení adsorpce po zaplnění monovrstvy, ekvivalenci všech adsorpčních center a nepředpokládá interakci mezi adsorbovanými molekulami. Ve studovaném systému předpokládá dynamickou rovnováhu, což znamená, že součet rychlosti adsorpce a desorpce bude roven nule. V takovém případě bude řešení pro  $\theta$  vypadat následovně:

$$\theta = \frac{k_a c}{k_a c + k_d} \quad (14)$$

kde  $k_a$  a  $k_d$  jsou rychlostní konstanty adsorpce, respektive desorpce a  $c$  je rovnovážná koncentrace. Hojně využívaným modelem izotermy je BET model, který popisuje vznik více adsorpčních vrstev pomocí fyzisorpce. Základními předpoklady BET izotermy je tedy vícevrstevná homogenní adsorpce, kde adsorpční energie první vrstvy je odlišná od vrstev následujících a pro každou vrstvu probíhá adsorpce a desorpce stejnou rychlostí. Z dalších modelů lze uvést například Těmkinovu izotermu, která popisuje jednovrstevnou adsorpci na nehomogenním povrchu, kdy jsou nejprve obsazována energeticky nejvýhodnější místa, nebo Freundlichovu izotermu, která zahrnuje vzájemné interakce molekul adsorbátu na povrchu.<sup>3,48</sup>

Dalším krokem heterogenní katalýzy je samotná reakce, která probíhá na povrchu katalyzátoru. Po proběhnutí reakce musí dojít k desorpci produktu, aby mohlo být jeho místo opět zaplněno výchozí látkou. Desorpce vždy probíhá za určité aktivace, protože je nutné, aby produkt opustil potenciálovou jámu, ve které se nachází. Závislost rychlosti desorpce na teplotě může být popsána Arrheniovou rovnicí (10), kde bude místo  $E_a$

vystupovat  $E_d$  jako aktivační energie desorpce. Pro molekuly, které jsou adsorbovány fyzikálně je hodnota  $E_d$  výrazně nižší než pro molekuly chemisorbované.<sup>3</sup>

#### 4.1.1 Reakce na povrchu

Mechanismus povrchových reakcí lze popsat několika způsoby. Pro heterogenní katalýzu jsou zásadní dva mechanismy, z nichž první je Langmuir-Hinshelwoodův (LH). Základním předpokladem tohoto modelu je, že rychlost povrchové reakce je menší, než rychlost adsorpce a desorpce, to znamená, že povrchová reakce je rychlost-určujícím krokem. Tento mechanismus je používán k popisu interakce mezi povrchovými nositeli náboje nebo excitony s adsorbovanými molekulami. Prvním krokem LH mechanismu je adsorpce molekul obou reaktantů na povrch katalyzátoru. Poté dochází k jejich migraci po povrchu do té doby, než mezi nimi dojde k chemické reakci, tedy tvorbě produktu. Následujícím krokem je desorpce z povrchu katalyzátoru. Rychlostní rovnice LH mechanismu v případě, že se oba reaktanty adsorbují bez disociace má následující tvar:

$$v = \frac{k_r K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (15)$$

kde  $k_r$  je rychlostní konstanta,  $K_A$  a  $K_B$  jsou rovnovážné konstanty adsorpce a  $p_A$  a  $p_B$  jsou parciální tlaky jednotlivých adsorbovaných molekul. Při studiu heterogenní katalýzy s reaktanty v kapalně fázi je možné v rovnici 15 zaměnit parciální tlaky za koncentrace.<sup>3,49,50</sup>

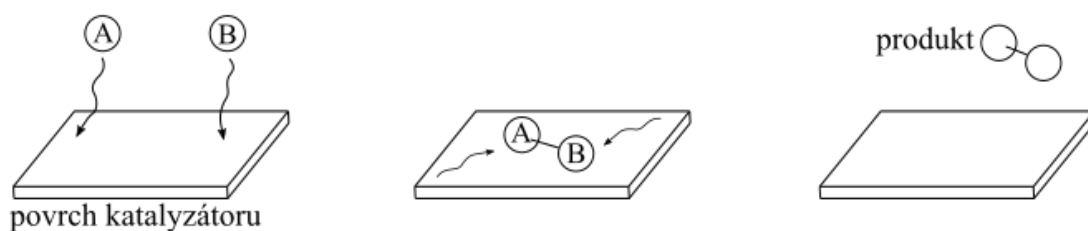
Druhým možným mechanismem je Eley-Ridealův (ER), který se používá pro popis interakcí mezi molekulami a aktivními centry, které jsou schopny iniciovat chemické procesy. Mechanismus ER předpokládá srážku molekuly plynu s další molekulou, která je již adsorbována na povrch katalyzátoru. Následuje chemická reakce a desorpce produktu z povrchu katalyzátoru.<sup>50</sup> Rychlostní rovnice tohoto mechanismu za předpokladu, že adsorpce molekuly reaktantu A na povrchu katalyzátoru probíhá v souladu s Langmuirovou izotermou, má následující tvar:

$$v = \frac{k_r K p_A p_B}{1 + K p_A} \quad (16)$$

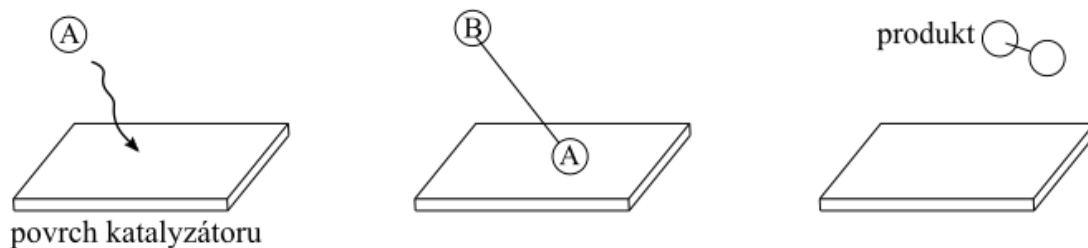
Všechny zmíněné veličiny odpovídají veličinám použitým v rovnici (15).<sup>3</sup>

Průběh velké většiny povrchově-katalyzovaných reakcí je popisován LH mechanismem. Můžeme zde například zařadit katalytickou oxidaci CO na CO<sub>2</sub>. Nicméně mechanismus ER lze také identifikovat v řadě katalytických procesů. Příkladem je třeba reakce mezi H v plynném stavu s adsorbovaným D za tvorby HD. Je dobré mít na paměti, že oba výše zmíněné mechanismy jsou ideálními stavy, proto všechny reálné reakce probíhají mechanismem, který vykazuje vlastnosti jak LH, tak ER mechanismu a je jejich kombinací.<sup>3</sup> Schematická znázornění obou mechanismů jsou na Obrázku 11.

a) Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus



b) Eley-Ridealův mechanismus



Obrázek 11: Schematické znázornění a) Langmuir-Hinshelwoodova a b) Eley-Ridealova mechanismu; zdroj - vlastní

## 4.2 Plasmonická fotokatalýza

Jak je patrné z názvu tohoto druhu katalýzy, jejím základem je lokalizovaný povrchový plasmon, respektive jeho rozklad. Fotokatalýza označuje děj, který bude probíhat po ozáření katalyzátoru světlem. V kovové nanočástici vybudí oscilaci lokalizovaného povrchového plasmonu, který může zanikat několika způsoby, jak již byl zmíněno v kapitole 1.1.3.

Nejdůležitější cestou zániku plasmonu je pro katalýzu vznik tzv. hot carriers neboli horkých elektronů a děr. Ty mohou zvyšovat reakční rychlosti například elektronovou nebo vibrační excitací adsorbované molekuly na povrchu kovové nanočástice. Konkrétně horké elektrony napomáhají vzniku přechodných aniontových

stavů v adsorbované molekule, které můžou následně podléhat chemické přeměně, nebo můžou být energeticky rozloženy do vibračních hladin základního energetického stavu molekuly. Horké díry se mohou také účastnit procesů přenosu náboje, díky tomu mohou při plasmonické katalýze aktivovat oxidační procesy.<sup>51</sup>

Plasmonická fotokatalýza je také zprostředkována efektem zvaným photoheating, což je proces rozpadu plasmonu, který navazuje na termalizaci horkých elektronů a děr. To se projevuje ztrátou energie horkých přenašečů náboje, a tím dochází k zahřívání na nano úrovni. Photoheating se při plasmonické katalýze projevuje velmi podobně jako zahřívání při běžné katalýze, tedy zvyšováním reakční rychlosti reakce. Protože jsou tyto jevy způsobené rozpadem plasmonu velmi provázané, respektive na sebe navazují, hlavní otázkou mechanismu plasmonické fotokatalýzy zůstává, který z nich bude mít větší vliv na zvyšování reakčních rychlostí. V zásadě je to poměrně složitá problematika a předpokládá se, že řešení bude specifické pro různé typy reakcí.<sup>52</sup>

#### 4.2.1 Nepřímá plasmonická fotokatalýza

Při tomto upořádání plasmonické fotokatalýzy je využito kompozitů plasmonických nanočástic s polovodiči. Myšlenka tohoto uspořádání je taková, že samotná katalýza neprobíhá na plasmonické nanočástici, ale na polovodiči. Úloha plasmonické nanočástice je přenos excitovaných nosičů náboje do blízkého polovodiče.<sup>53</sup> K tomu může dojít přímo či nepřímo. V prvním případě dojde k excitaci elektronu ze základního stavu plasmonické nanočástice přímo do vodivostního pásu polovodiče. Při nepřímém přenosu náboje dojde nejprve k excitaci elektronu do vyšších energetických hladin plasmonické nanočástice a poté k jeho přenosu do vodivostního pásu polovodiče.<sup>16</sup>

Kompozit Au/TiO<sub>2</sub> je v současnosti hojně využívaným materiálem v oblasti nepřímé fotokatalýzy. Je zde využito katalytických vlastností TiO<sub>2</sub>, avšak světlo, které dokáže excitovat elektrony přes band gap TiO<sub>2</sub>, leží v UV oblasti. Řešením jsou nanočástice zlata, jejichž plasmonová rezonance může být excitována již ve viditelné oblasti, tedy zářením o nižší energii. Horké elektrony pocházející ze zlata jsou poté transferovány do vodivostního pásu TiO<sub>2</sub>, kde můžou probíhat katalytické procesy, jako je například katalytický rozklad vody.<sup>15</sup> Albiter *et al.* připravili nanočástice stříbra ze třech různých prekurzorů, následně je využili ve spojení s TiO<sub>2</sub> pro katalytickou redukci Rhodaminu-B (RhB). Jako prekurzory byly použity chloristan stříbrný, dusičnan stříbrný a acetylacetonát stříbrný. K redukci nanočástic na povrch TiO<sub>2</sub> byl použit fotoreaktor.

Degradace RhB probíhala při ozáření Xe lampou (150 W) a nejlepší katalytické vlastnosti vykazoval kompozit s nanočásticemi, které byly připraveny z acetylacetonátu stříbrného.<sup>54</sup>

#### 4.2.2 Přímá plasmonická fotokatalýza

Pojmem přímá plasmonická fotokatalýza se označuje děj, který probíhá na povrchu plasmonické nanočástice, teoreticky zde tedy není nutné použití dalšího polovodiče. Vybuzené horké elektrony a díry mohou být transportovány do adsorbované molekuly přímo i nepřímo. Další možností je přeměna energie budícího záření na teplo, vlivem rozpadu plasmonu. Pokud by byla takto přeměněna veškerá energie budícího záření, výsledná dynamika chemické reakce by odpovídala dynamice běžných termálně řízených procesů. Aby byl efekt plasmonické fotokatalýzy vlivem photoheatingu katalyticky přínosný, bylo by nutné, aby mělo budící záření mnohonásobně větší intenzitu než sluneční záření.<sup>53</sup>

Mechanismus katalýzy pomocí horkých přenašečů náboje dovoluje specificky transportovat energii fotonů do určitých energetických stavů adsorbované molekuly, a tím napomáhá aktivaci očekávaných chemických vazeb. To lze považovat za velkou výhodu ve srovnání s běžným procesem katalýzy, který je řízený fonony. Při fononově řízené katalýze dochází k aktivaci všech vibračních módů, které jsou dostupné. Na druhou stranu, pokud je katalýza řízena horkými přenašeči náboje, mohou být aktivovány specifické vibrační módy, což umožní získat kontrolu nad selektivitou reakce.<sup>53</sup>

Teoreticky by bylo možné použít pro tento druh katalýzy plasmonické nanočástice kovu, v odborné literatuře se však setkáváme s použitím nanočástic ve spojení s různými fotokatalyticky neaktivními nosiči nebo s dalším kovem.<sup>53</sup> Jako příklad lze uvést práci Joo *et al.*, kdy byly připraveny stříbrné nano-kubické mřížky se zakotvenými nanočásticemi zlata. Tyto nanostruktury byly poté využity pro degradaci organických polutantů a odstranění toxických iontů kovů.<sup>55</sup> Využitím nanočástic zlata o velikosti 10 nm, které byly upravené mědí, docílili Trammel *et al.* urychlení hydrolýzy methyl parathionu po ozáření nízkoenergetickým zeleným laserem o vlnové délce 532 nm.<sup>56</sup> Potenciální využití v katalýze vykazoval g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dekorovaný nanočásticemi stříbra, který byl připravený skupinou Ding *et al.* Tato práce se zabývala přípravou kompozitu Ag/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, kdy byl nitrid uhlíku připraven kalcinací močoviny v muflové peci a následně

rozdispergován ve vodě s  $\text{AgNO}_3$ . Nanočástice byly na povrchu nitridu vyredukovány ozářením Xe lampou (300 W) po dobu 2 hodin. Katalytické vlastnosti byly otestovány na degradaci methylenové oranže a na generaci vodíku z rozkladu vody. Katalytické experimenty prokázaly větší účinnost připraveného kompozitu než samotného nitridu uhlíku. Zároveň byl také kompozit testován pro katalýzu v 5 po sobě jdoucích cyklech. V posledním pátém cyklu probíhala katalýza stále bez zjevných změn v rychlosti reakce.<sup>57</sup>

## **EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

## 5 Materiál a přístrojové vybavení

### 5.1 Chemikálie

Pro přípravu plasmonických nanočástic stříbra, jejich kompozitu s g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a pro měření jejich katalytické aktivity byly použity následující chemikálie: dusičnan stříbrný (Fagron), hydroxid amonný (Sigma-Aldrich, 28-30% vodný roztok), dihydrogencitran draselný dihydrát (Fluka Analytical, ≥ 98,0%), tetrahydridoboritan sodný (Sigma-Aldrich, 99%), kyselina askorbová (Lach-Ner), grafitický nitrid uhlíku (připraveno kolegy z Katedry fyzikální chemie), poly(diallyldimethylammonium) chlorid (Sigma-Aldrich, 20% vodný roztok), 4-nitrofenol (Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%), methylenová modř (Alfa Aesar, high purity), hydroxid sodný (Lach-Ner, p.a.).

### 5.2 Přístrojové vybavení

Veškeré navážky chemikálií byly prováděny na digitálních analytických vahách Kern 770 (Kern & Sohn, Germany). Při přípravě nanočástic, kompozitu a jejich následném použití při katalytických experimentech byly použity automatické pipety Eppendorf. Příprava nanočástic byla prováděna za stálého míchání pomocí elektromagnetických míchaček MR Hei-Mix S (Heidolph, Germany). K přípravě kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> byla použita třepačka Kavalier LT 3 (Verkon, Czech Republic) a ultrazvuková čistička Powersonic. UV/Vis spektra disperzí nanočástic a připraveného kompozitu byly měřeny na přístroji Specord S 600 (Analytik Jena, Germany). Katalytické experimenty byly měřeny na přístrojích Specord S 600 (Analytik Jena, Germany) a Go Direct SpectroVis (Vernier, USA). Pro plasmonickou fotokatalýzu byl použit laser OBIS Laser Box (Coherent, USA) s vlnovou délkou 637 nm a výkonem 100 mW. Pro pořízení snímků nanočástic a kompozitu byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM 2011 (Jeol, Japan). Množství navázaného stříbra v kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bylo zjištěno pomocí metody AAS za využití přístroje ContrAA 300 (Analytik Jena, Germany).



### 5.3 Příprava plasmonických nanočástic stříbra

Plasmonické nanočástice stříbra byly připraveny pomocí dvoustupňové redukce amoniakálního komplexu stříbra. Různých vlastností nanočástic bylo docíleno variací přídatku stabilizátoru. Koncentrace zásobních roztoků všech chemikálií, které byly použity pro přípravu této řady disperzí, byly následující:

- $c(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- $c(\text{NH}_3) = 1,134 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- $w(\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,965 \%$
- $c(\text{NaBH}_4) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Samotná příprava nanočástic probíhala v kádince o objemu 50 ml, která byla umístěna na elektromagnetické míchačce. Jednotlivé reakční složky byly postupně pipetovány ze zásobních roztoků v definovaných objemech a v daném pořadí tak, jak znázorňuje Tabulka 1. Celkový objem každé z disperzí činil 25 ml. Redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  probíhala ve dvou stupních, kdy jako první byly vyredukovány zárodky nanočástic tetrahydridoboritanem sodným, což se projevilo slabým zežloutnutím reakční směsi. Následně byly finální částice stříbra připraveny redukcí kyselinou askorbovou na částice větších rozměrů. Pro tuto přípravu byl stěžejní stabilizátor v podobě dihydrátu dihydrogencitranu draselného, jehož různé přídatky umožňovaly vznik nanočástic s různými tvary a vlastnostmi.

Tabulka 1: Pořadí a přidavky reakčních složek pro přípravu disperzí stříbra

číslo vzorku	AgNO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	KC <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	NaBH <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>
1	5 ml	1,25 ml	0 ml	14,675 ml	75 µl	4 ml
2			0,15 ml	14,525 ml		
3			0,25 ml	14,425 ml		
4			0,75 ml	13,925 ml		
5			1,75 ml	12,925 ml		
6			3,75 ml	10,925 ml		
7			5,75 ml	8,925 ml		
8			7,75 ml	6,925 ml		
9			9,75 ml	4,925 ml		

#### 5.4 Kompozit Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Pro použití v plasmonické katalýze byl připraven kompozit grafitického nitridu uhlíku s nanočásticemi stříbra. Jako zdroj monochromatického záření byl použit laser o vlnové délce 637 nm. Z tohoto důvodu byla pro přípravu kompozitu zvolena disperze číslo 9, jejíž příprava je popsána v kapitole 6.3.1. Postup přípravy kompozitu byl následující:

- 1) 50 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bylo rozdispergováno ve 20 ml 0,01% PDDA
- 2) tato směs byla ponechána 10 minut v ultrazvukové lázni a následně 40 minut na třepačce
- 3) pevný podíl byl zfiltrován na fritě o zrnitosti S4 a promyt vodou
- 4) pro odstranění nenavázaného PDDA byl pevný podíl třepán 10 minut ve 200 ml vody a následně opět zfiltrován přes fritu
- 5) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s navázaným PDDA byl rozdispergován ve 25 ml připraveného koloidu 9, jehož příprava je popsána v kapitole 6.3.1
- 6) směs byla opět ponechána 10 minut v ultrazvukové lázni a 40 minut na třepačce

- 7) pevný podíl byl zfiltrován přes fritu a bylo změřeno UV/Vis spektrum filtrátu, poté byl pevný podíl na fritě promyt vodou
- 8) pro přečistění byl kompozit rozdispergován ve 200 ml vody a 10 minut třepán
- 9) po zfiltrování na fritě byl produkt vysušen a zvážen
- 10) podle teoretického výpočtu byl poté rozdispergován ve vodě na finální koncentraci stříbra 600 mg/l

## 5.5 Charakterizace připravených disperzí a kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Všechny připravené disperze byly po redukcí charakterizovány pomocí UV/Vis spektrofotometru. Pro měření byly disperze vždy 10x naředěny do kyvety, celkový objem v kyvetě byl 3 ml. Měření UV/Vis spekter probíhalo v rozmezí vlnových délek 300 až 800 nm. Pro další charakterizaci připravených disperzí byly pořízeny snímky pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

Pro charakterizaci připraveného kompozitu bylo změřeno jeho UV/Vis spektrum po 20násobném naředění. Dále byly také pořízeny snímky kompozitu pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Pro zjištění koncentrace stříbra, které se navázalo na nitrid uhlíku za tvorby kompozitu, byla použita atomová absorpční spektrometrie. Kompozit byl pro AAS znovu rozdispergován pomocí ultrazvuku po dobu 15 minut. Bylo odebráno 330  $\mu$ l disperze kompozitu a toto množství bylo naředěno na 50 ml 4% kyselinou dusičnou. Pro zajištění kompletního rozpuštění stříbra byla tato směs vložena na 30 minut do ultrazvuku. Pro odstranění nitridu uhlíku byla směs zfiltrována přes fritu zrnitosti S4 a filtrát byl naředěn na 100 ml 4% kyselinou dusičnou.

## 5.6 Experimentální provedení katalytických experimentů

### 5.6.1 Heterogenní katalýza redukce 4-nitrofenolu a methylenové modře

Pro zjištění katalytické aktivity připravených nanočástic a kompozitu byly použity dvě modelové redukce. První z nich byla redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Tato reakce je velmi dobře pozorovatelná na UV/Vis spektrech, kdy výchozí látka 4-nitrofenol má absorpční maximum kolem 400 nm a vznikající produkt absorbuje při 300 nm. Další reakcí byla degradace methylenové modře, jejíž průběh lze taktéž dobře pozorovat na UV/Vis spektrech, protože při její degradaci dochází k poklesu absorpčního maxima při 665 nm. Katalytický experiment byl prováděn v křemenné kyvetě o objemu 3 ml, která byla před zahájením reakce vložena do spektrofotometru, pomocí kterého bylo možné sledovat průběh reakce. Před začátkem reakce byla do kyvety napipetována redukovaná látka v definovaném objemu, koncentraci a pH = 10. Poté byl obsah kyvety naředěn vodou tak, aby byl zachován výsledný objem 3 ml. V dalším kroku bylo přidáno definované množství disperzí nebo kompozitu. Poslední složkou, která byla do kyvety přidána, byl NaBH<sub>4</sub>. Toto redukční činidlo bylo použito 15 minut po přípravě jeho zásobního roztoku. Následně bylo spuštěno měření na spektrofotometru, kdy byla měřena spektra v určitých časových úsecích tak, aby byl patrný průběh reakce. Objemy a koncentrace jednotlivých složek jsou shrnuty v Tabulkách 2-5.

Tabulka 2: Koncentrace a použité objemy reakčních složek při katalytické redukci 4-nitrofenolu v přítomnosti nanočástic stříbra

	koncentrace zásobního roztoku	použitý objem	finální koncentrace
4-nitrofenol	$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2 ml	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
voda	-	360 $\mu\text{l}$	-
disperze	108 mg/l	140 $\mu\text{l}$	5 mg/l
NaBH <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	500 $\mu\text{l}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Tabulka 3: Koncentrace a použité objemy reakčních složek při katalytické redukci methylenové modře v přítomnosti nanočástic stříbra

	koncentrace zásobního roztoku	použitý objem	finální koncentrace
methylenová modř	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2 ml	$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
voda	-	472/486/493 $\mu\text{l}$	-
disperze 1	108 mg/l	28 $\mu\text{l}$	1 mg/l
disperze 2 až 6		14 $\mu\text{l}$	0,5 mg/l
disperze 7 až 9		7 $\mu\text{l}$	0,25 mg/l
NaBH <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	500 $\mu\text{l}$	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Tabulka 4: Koncentrace a použité objemy reakčních složek při katalytické redukci 4-nitrofenolu v přítomnosti kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

	koncentrace zásobního roztoku	použitý objem	finální koncentrace
4-nitrofenol	$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2 ml	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
voda	-	400 $\mu\text{l}$	-
kompozit	600 mg/l Ag	100 $\mu\text{l}$	20 mg/l
NaBH <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	500 $\mu\text{l}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Tabulka 5: Koncentrace a použité objemy reakčních složek při katalytické redukci methylenové modře v přítomnosti kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

	koncentrace zásobního roztoku	použitý objem	finální koncentrace
methylenová modř	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2 ml	$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
voda	-	400 $\mu\text{l}$	-
kompozit	600 mg/l Ag	100 $\mu\text{l}$	20 mg/l
NaBH <sub>4</sub>	$6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	500 $\mu\text{l}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

## 5.6.2 Plasmonická fotokatalýza

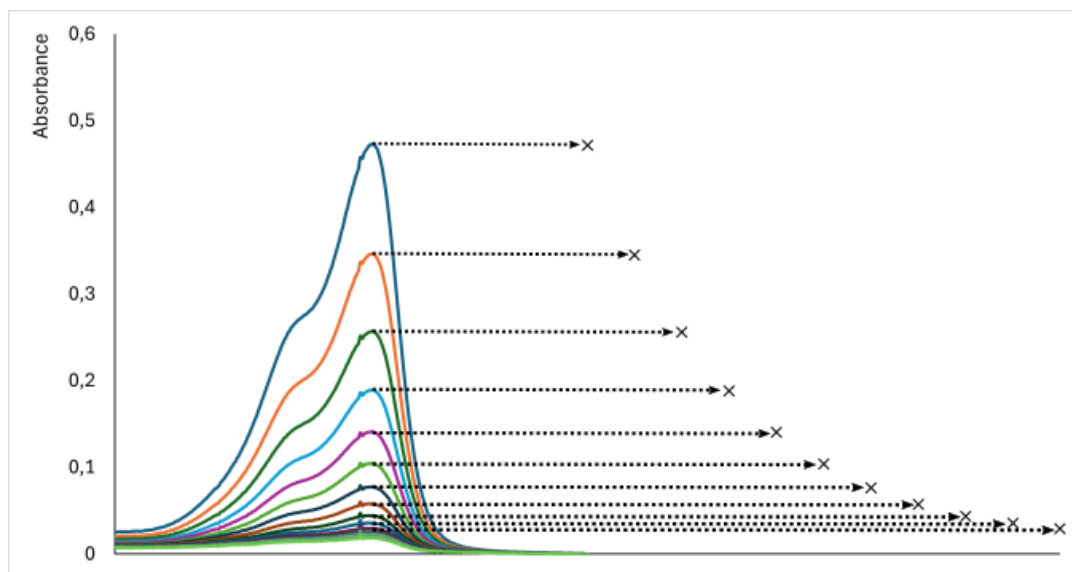
Jako redukovaná látka pro experimenty plasmonické katalýzy byla použita methylenová modř. Katalyzovaná reakce probíhala v křemenné kyvetě a celkový objem reakční soustavy byl 1,2 ml. Jako katalyzátor byl použit kompozit Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, který byl v průběhu reakce ozařován laserem s vlnovou délkou 637 nm a výkonem 100 mW. Pro zjištění fotokatalytické aktivity při degradaci methylenové modře byl použit UV/Vis spektrofotometr, na kterém byla zaznamenávána absorbance při 665 nm v závislosti na čase. Koncentrace a objemy použitých chemikálií jsou shrnuty v Tabulce 6.

Tabulka 6: Koncentrace a použité objemy reakčních složek při fotokatalytické redukci methylenové modře v přítomnosti kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> při ozáření laserem s vlnovou délkou 637 nm

	koncentrace zásobního roztoku	použitý objem	finální koncentrace
methylenová modř	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	660 $\mu\text{l}$	$8,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
voda	-	500 $\mu\text{l}$	-
kompozit	600 mg/l Ag	40 $\mu\text{l}$	20 mg/l

## 5.7 Vyhodnocení rychlostní konstanty katalyzovaných reakcí

Pro vyhodnocení rychlosti chemické reakce je klíčové znát její rychlostní konstantu. Aby bylo možné vyhodnocení katalytických experimentů a jejich porovnání, byla vyhodnocována rychlostní konstanta každého experimentu. Do grafu byla vynesena závislost absorbance při charakteristickém maximu redukované látky (pro 4-nitrofenol 400 nm a pro methylenovou modř 665 nm) na čase. Tato závislost byla proložena odpovídajícím trendem, kdy lineární průběh odpovídá reakci nultého řádu a exponenciální průběh zase reakci prvního řádu. Z rovnice tohoto trendu pak byla získána rychlostní konstanta. Obrázek 12 ukazuje schematicky princip zpracování naměřených UV/Vis spekter pro interpretaci rychlostní konstanty katalyzovaných reakcí.



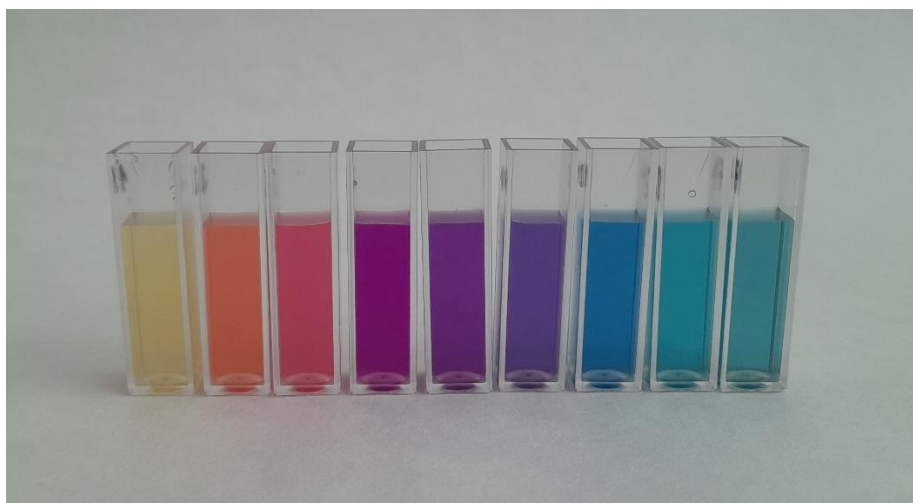
Obrázek 12: Princip interpretace rychlostní konstanty; osa x pro první část grafu odpovídá vlnové délce a pro druhou část grafu odpovídá času v sekundách

## 6 Výsledky a diskuze

Tato kapitola se zaměřuje na charakterizaci připravených disperzí stříbrných nanočástic pomocí UV/Vis spekter a transmisního elektronového mikroskopu. Dále se také věnuje charakterizaci připraveného kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. V tomto případě byla charakterizace prováděna taktéž pomocí UV/Vis spektrometrie a transmisní elektronové mikroskopie. Následně byl zjištěn obsah stříbra v kompozitu pomocí atomové absorpční spektrometrie. Poslední část této kapitoly se věnuje katalytickým vlastnostem připraveného kompozitu a samotných nanočástic stříbra. Zde je zahrnuta katalýza dvou modelových reakcí, a to redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol a degradace methylenové modře. Průběh těchto reakcí byl zaznamenáván pomocí UV/Vis spekter při charakteristických absorpčních maximech použitých látek.

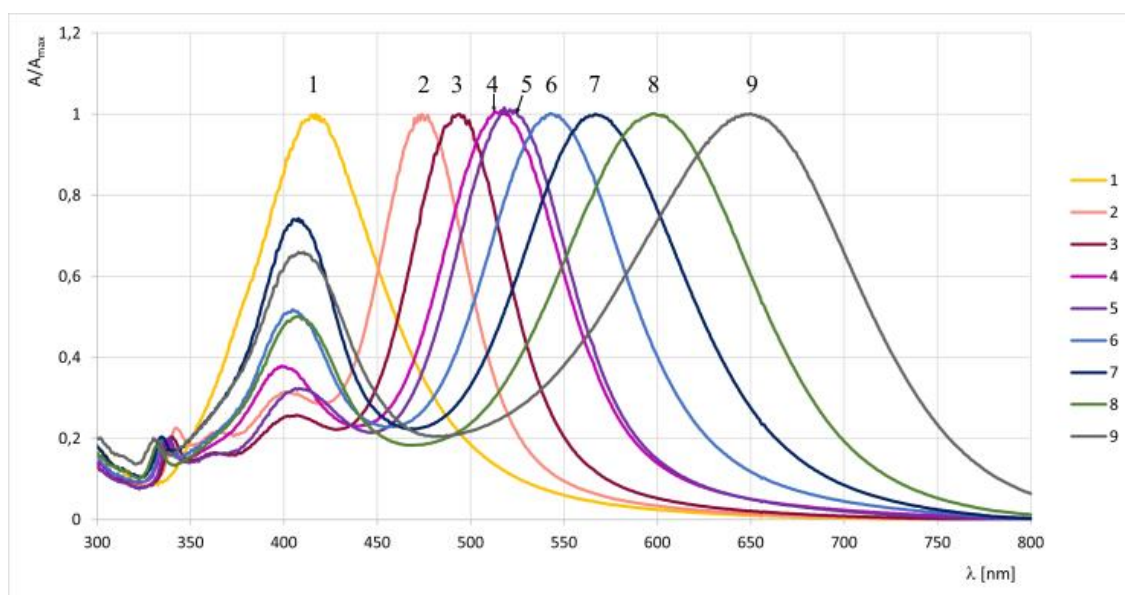
### 6.1 Plasmonické nanočástice stříbra

Dvoustupňovou redukcí diamin-stříbrného komplexního kationtu byla připravena řada 9 disperzí. Připravené disperze měly charakteristické zbarvení, které pokrývalo velkou část viditelného spektra. Jak ukazuje Obrázek 13, zbarvení disperzí se pohybovalo od žluté až po modrozelenou barvu.



Obrázek 13: Fotografie řady devíti připravených disperzí; disperze byly do kyvet 10x naředěny; číslováno zleva od 1 po 9

Obrázek 13 poukazuje na změnu absorbance mezi jednotlivými vzorky. Tento fakt jasně dokazují UV/Vis spektra všech disperzí na Obrázku 14. Disperze 1, která byla připravena bez přídavku stabilizátoru má absorpční maximum při 417 nm. Tato hodnota poukazuje na výskyt kulovitých částic v disperzi. Při postupném zvyšování přídavku stabilizátoru docházelo ke vzniku druhých absorpčních maxim disperzí a k jejich postupnému posunu k vyšším vlnovým délkám.



Obrázek 14: UV/Vis spektra řady 9 připravených disperzí

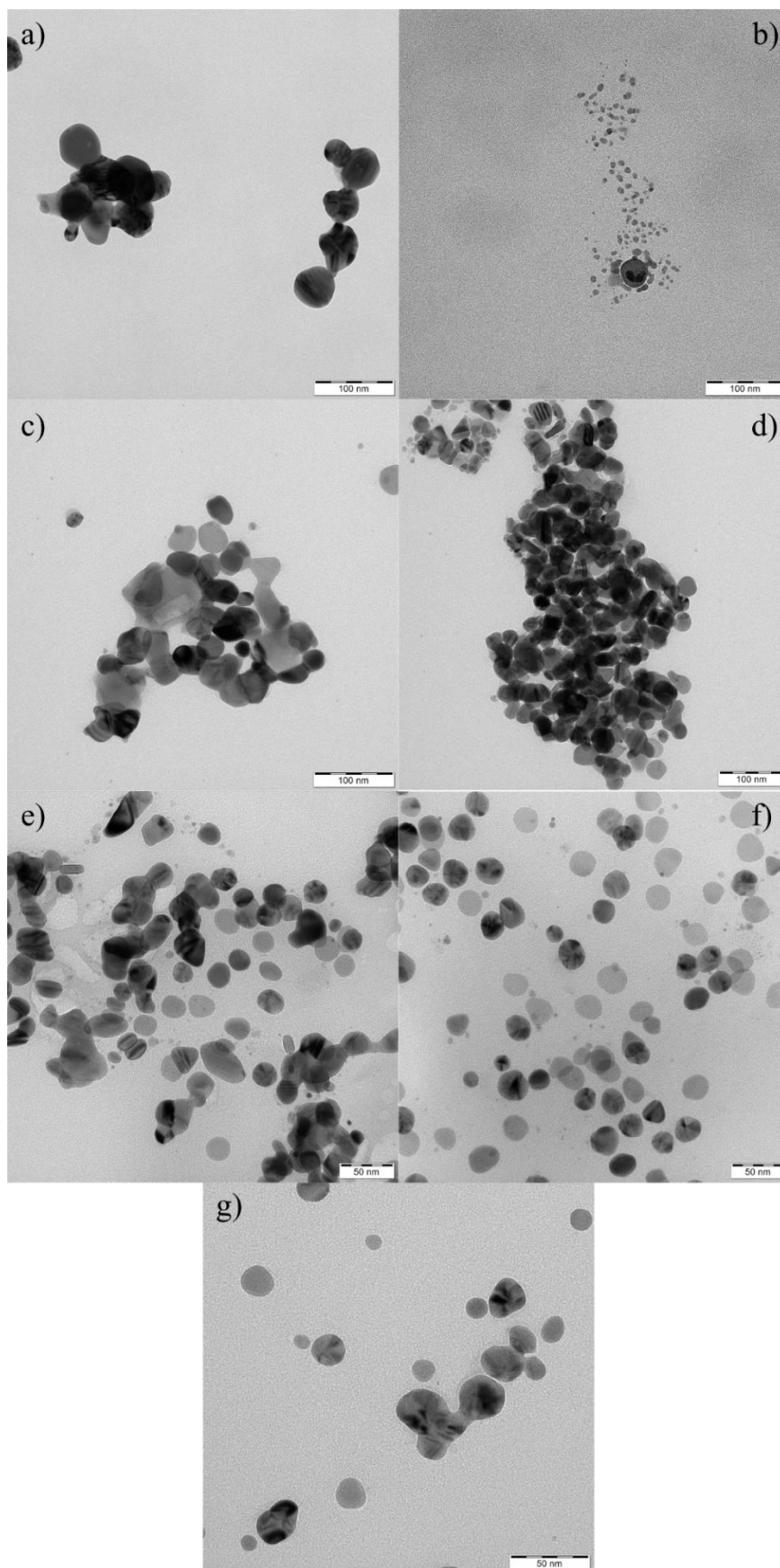


Polohy druhých absorpčních maxim všech disperzí, respektive jediného absorpčního maxima u disperze 1, jsou shrnuty v Tabulce 7. Přítomnost dvou absorpčních maxim poukazuje na přítomnost nejméně dvou skupin nanočástic s různou morfologií vykazující různé optické vlastnosti (plasmonovou resonanci). Jednou z přítomných frakcí jsou kulovité nanočástice, které jsou odpovědné za absorpční maxima kolem 400 nm. Druhé absorpční maximum vzniká vlivem přítomnosti nanočástic o různých tvarech a velikostech.

Tabulka 7: Poloha jediného (disperze 1) a druhých absorpčních píků jednotlivých disperzí

číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8	9
absorpční maximum [nm]	417	474	494	516	518	542	567	599	649

Pro zřetelné vyobrazení různé morfologie připravených nanočástic stříbra byla použita metoda transmisní elektronové mikroskopie. Pořízené snímky pro vybrané disperze jsou na Obrázku 15 a) až f). Ze snímků je patrné, že postupně s posunem absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám docházelo ke vzniku menších nanočástic s nepravidelnými tvary. Na Obrázku 15 a) jsou patrné kulovité částice. V dalších disperzích narůstá množství destiček s různými tvary. Můžeme zde například pozorovat i náznaky trojúhelníků nebo tyčinek. Výjimku tvoří disperze číslo 2, jejíž snímek je na Obrázku 15 b). Zde jsou nanočástice velmi malých rozměrů ve srovnání s dalšími disperzemi, proto lze očekávat nárůst specifické plochy povrchu.

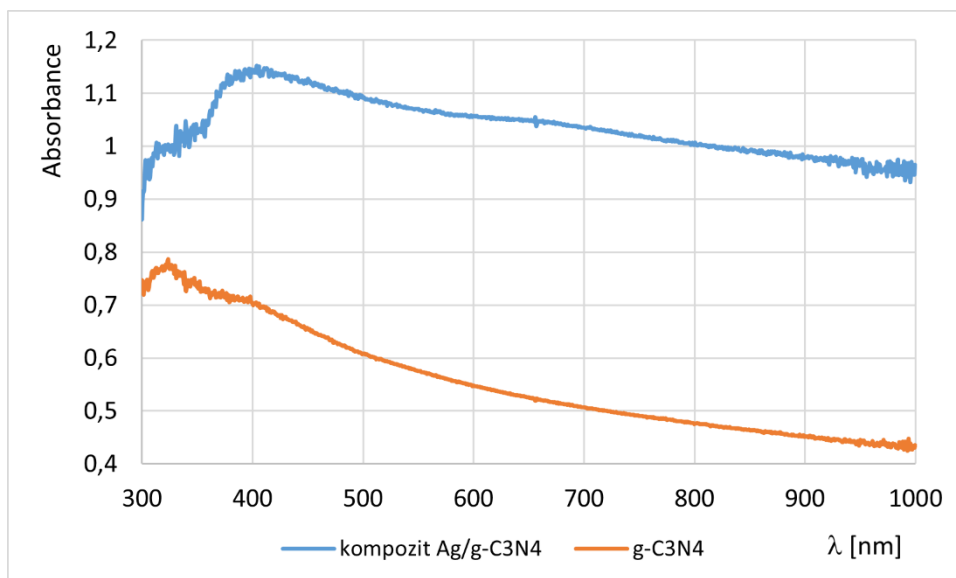


Obrázek 15: TEM snímky disperzí nanočástic číslo a) 1, b) 2, c) 3, d) 5, e) 7, f) 8, g) 9

Obrázek 14 ukazuje, že je viditelné spektrum pokryto přibližně od 400 do 650 nm, zatímco práce Xing *et al.*, která je zmíněna v kapitole 2.1, popisuje přípravu nanočástic dvoustupňovou redukcí kyselinou askorbovou s výslednými absorbancemi od 400 do přibližně 1000 nm. Metoda použitá v práci Xing *et al.* je však značně časově náročnější. Zárodky nanočástic jsou připraveny v samostatném kroku a poté jsou napipetovány do soustavy, ve které dochází k redukcí nanočástic, přičemž každý z těchto kroků probíhá při zahřívání po dobu 1 hodiny. Dvoustupňová redukce, která byla použita v této bakalářské práci, je výrazně rychlejší a provádí se v jednom systému. To znamená, že zárodky nanočástic nemusí být připravovány zvlášť. Srovnání připravených nanočástic v obou pracích z hlediska použití není možné, protože skupina Xing *et al.* se primárně zaměřovala na použití nanočástic v SERS.

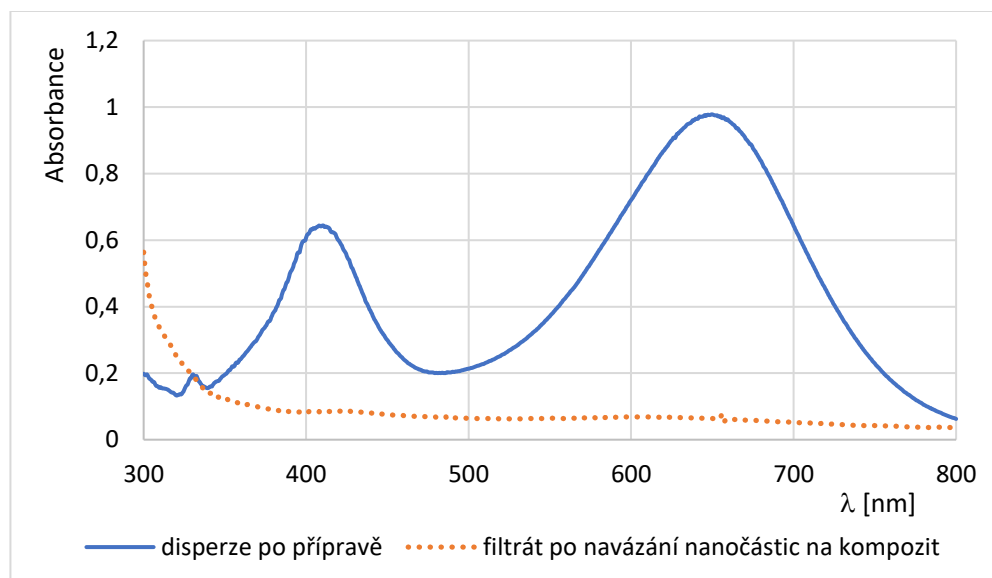
## 6.2 Kompozit Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Pro použití v heterogenní katalýze v přítomnosti redukčního činidla a ve fotokatalýze byl připraven kompozit Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Příprava spočívala v navázání nanočástic stříbra na grafitický nitrid uhlíku prostřednictvím polymeru PDDA. Kompozit byl připraven v podobě šedého práškového materiálu, který byl rozdispergován ve vodě a takto také následně uchováván. První z charakterizací připraveného kompozitu bylo UV/Vis spektrum. To je viditelné na Obrázku 16 společně se spektrem samotného nitridu uhlíku, jakožto prekurzoru.



Obrázek 16: UV/Vis spektra připraveného kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a výchozího g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

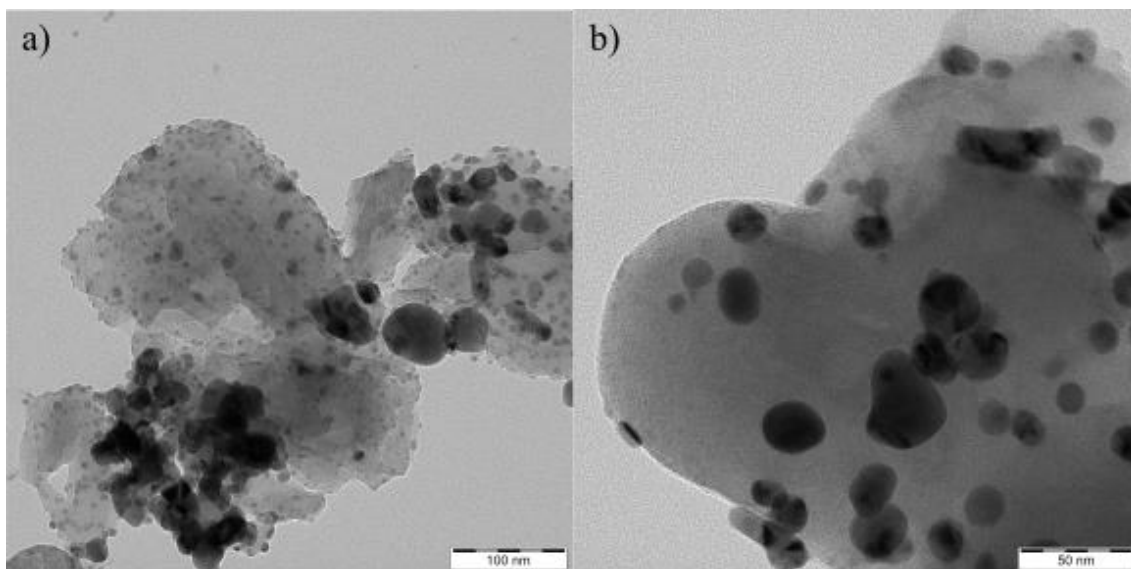
Pro ověření navázání nanočástic stříbra bylo změřeno UV/Vis spektrum filtrátu v 7) kroku přípravy zmíněné v kapitole 6.4. Porovnání tohoto spektra se spektrem původní použité disperze ukazuje Obrázek 17. Z těchto spekter je patrné, že filtrát obsahoval minimum nenavázaných nanočástic. Pro kvantifikaci množství navázaného stříbra byla provedena analýza kompozitu pomocí atomové absorpční spektrometrie. V kompozitu bylo navázáno 20,8 mg Ag na 1 g kompozitu.



Obrázek 17: UV/Vis spektra používané disperze po přípravě a filtrátu po navázání nanočástic; 10x naředěno

Snímky z transmisního elektronového mikroskopu na Obrázku 18 a) a b) potvrzují navázání nanočástic stříbra na grafitický nitrid uhlíku. Jak patrné z pořízených snímků

a UV/Vis spektra, došlo k navázání dvou frakcí nanočástic, které jsou zodpovědné za výslednou absorpci kompozitu kolem 400 a 650 nm. Na Obrázku 18 a) a b) je možné vidět nanočástice různé morfologie, od destiček různého tvaru až po kulovité nanočástice.

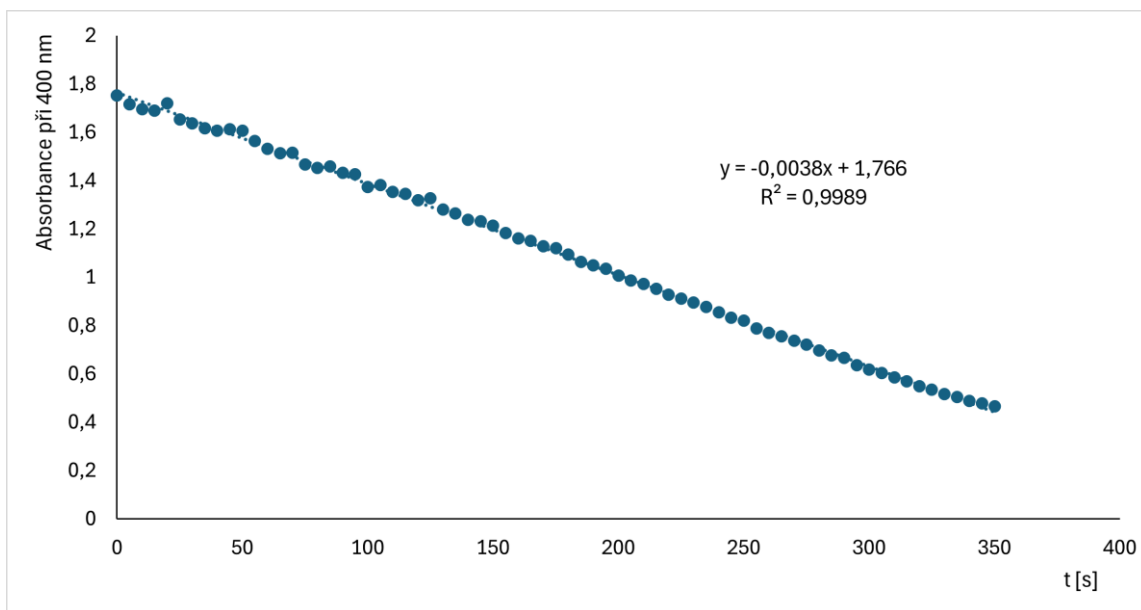


Obrázek 18: TEM snímky kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> při a) menším a b) větším zvětšení

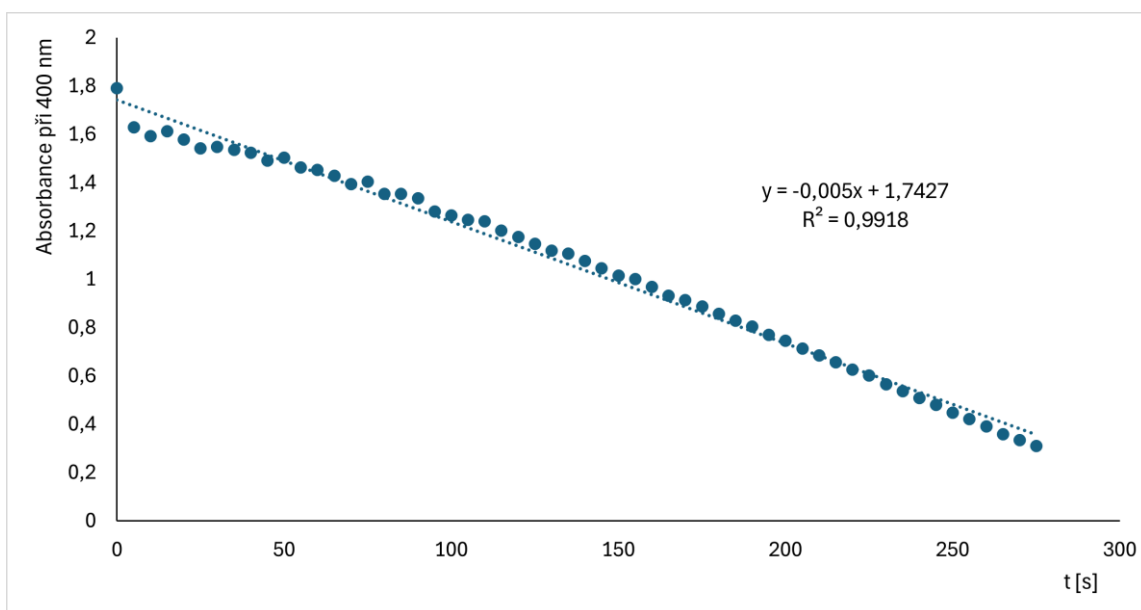
## 6.3 Vyhodnocení katalytické aktivity

### 6.3.1 Katalytická aktivita plasmonických nanočástic stříbra

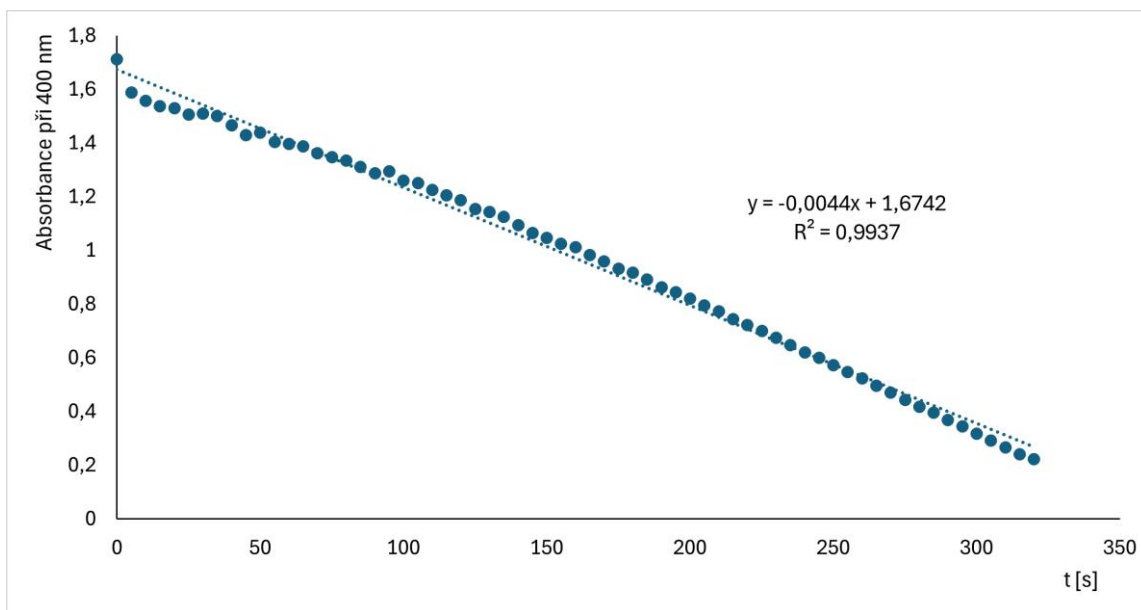
Pro vyhodnocení katalytické aktivity připravených nanočástic byly použity dvě modelové reakce. První z nich byla redukce 4-nitrofenolu za přítomnosti redukčního činidla NaBH<sub>4</sub>. Nanočástice stříbra byly při katalýze přítomny v soustavě v koncentraci 5 mg/l Ag. Obrázky 19 až 27 zobrazují grafy závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu při 400 nm na čase. Je z nich patrný trend, který ukazuje, že postupně docházelo ke zrychlování katalyzované reakce směrem od vzorku číslo 1 až po vzorek číslo 9. Všechny reakce probíhaly kinetikou nultého řádu. Rychlostní konstanty jednotlivých reakcí shrnuje Tabulka 8.



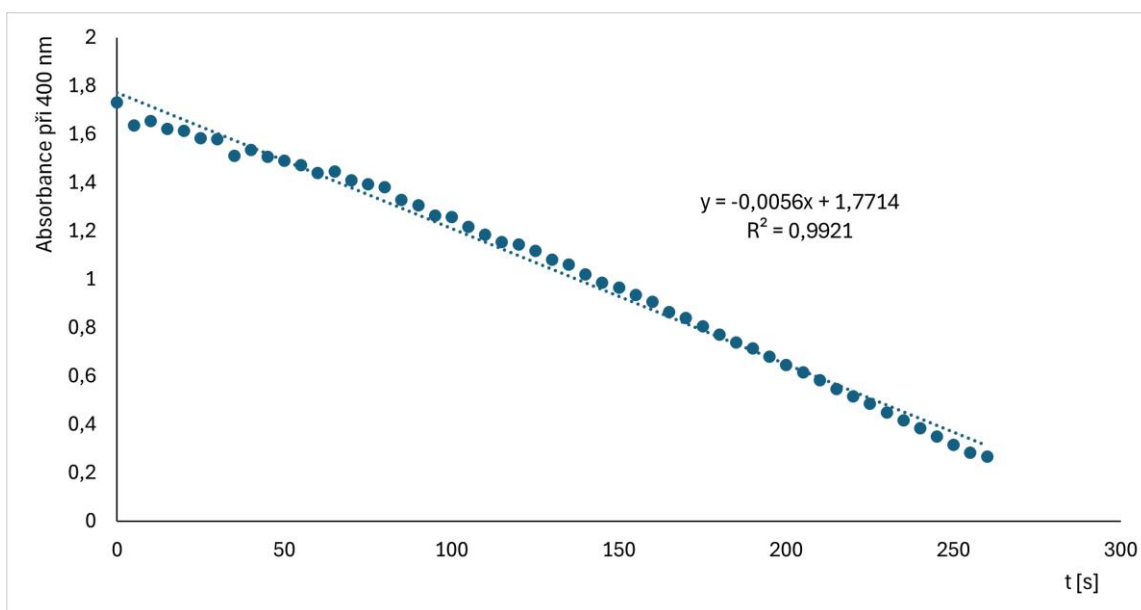
Obrázek 19: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 1



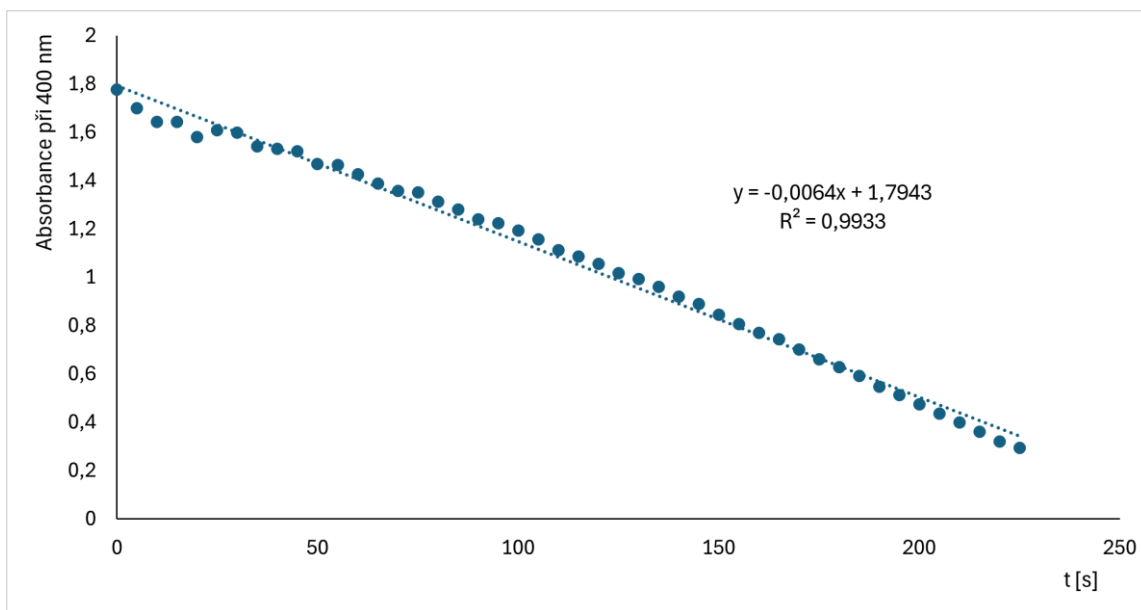
Obrázek 20: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 2



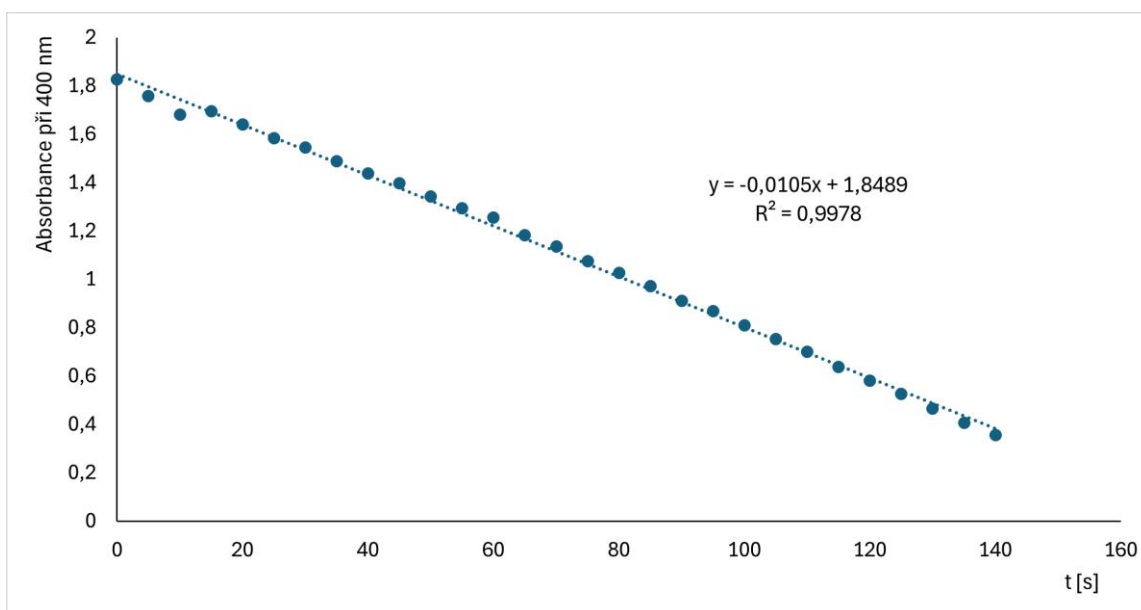
Obrázek 21: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 3



Obrázek 22: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 4

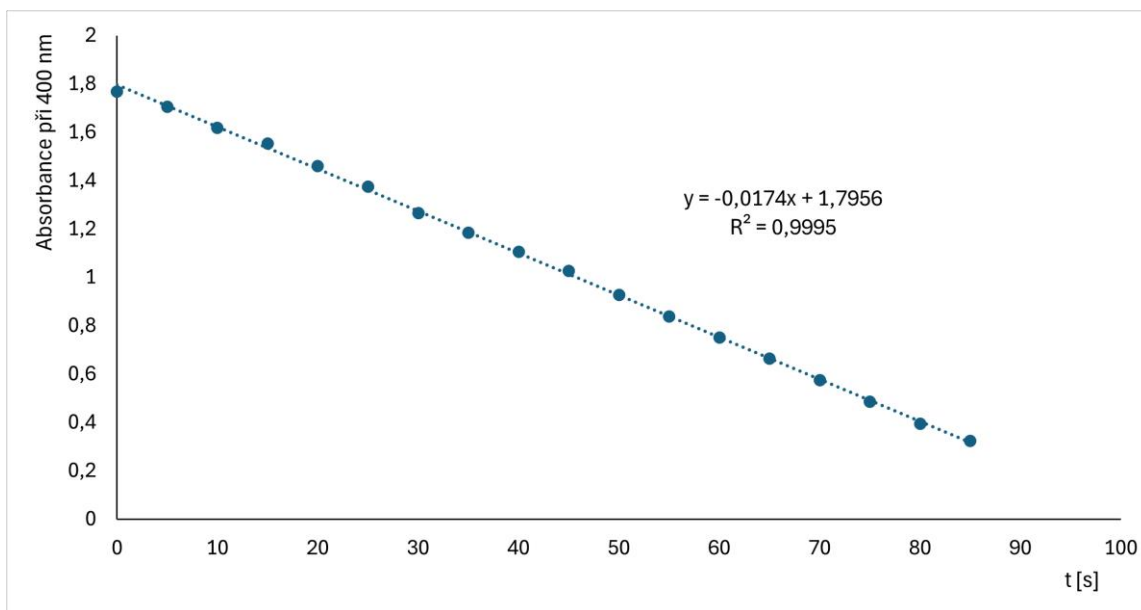


Obrázek 23: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 5

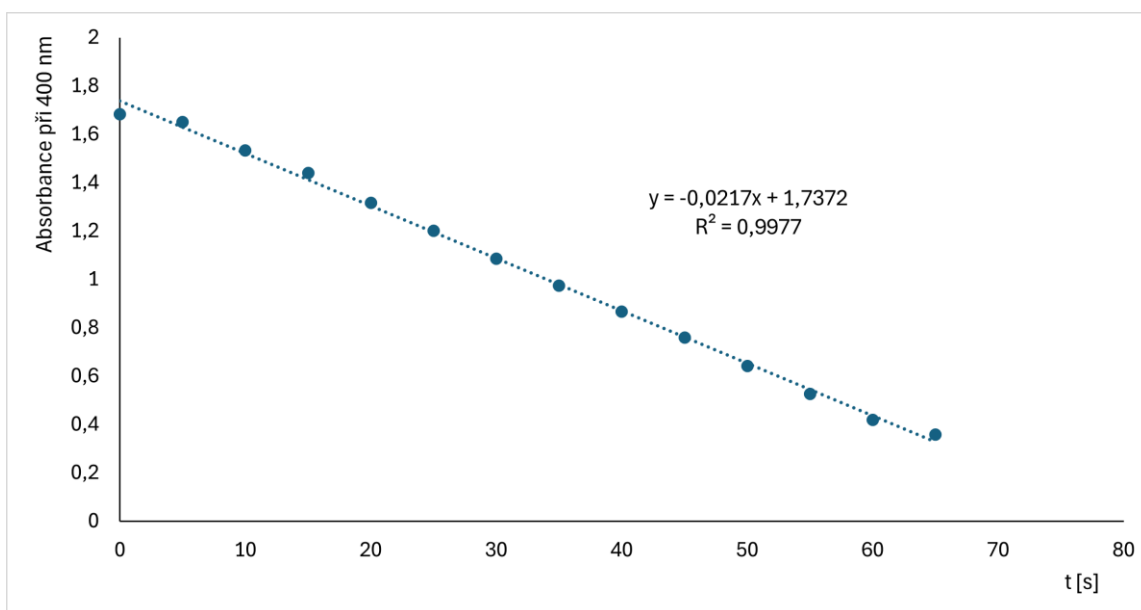


Obrázek 24: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 6

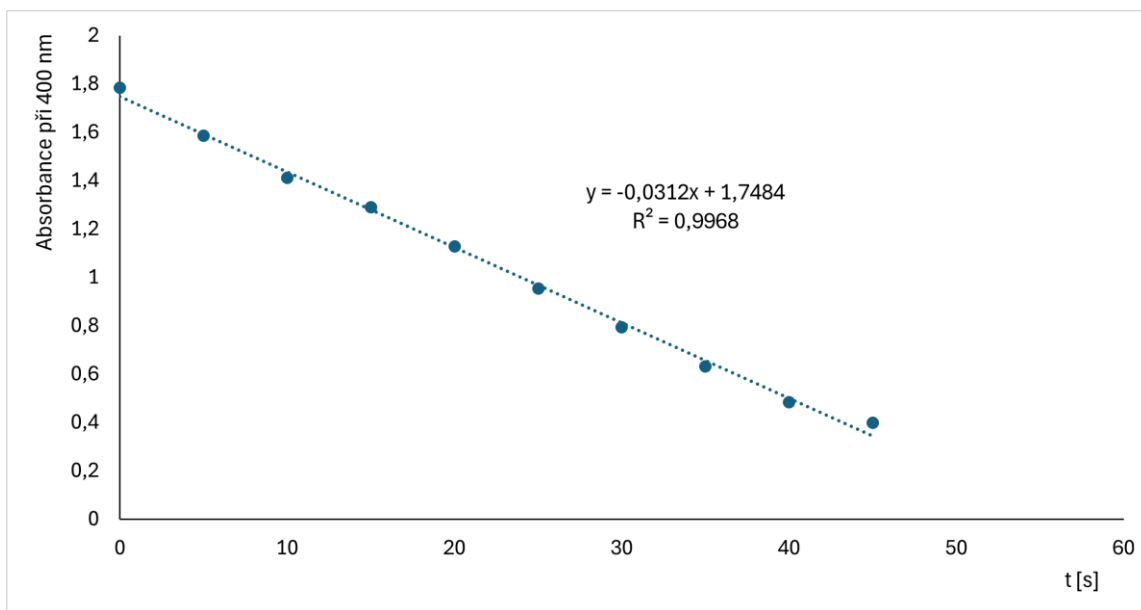




Obrázek 25: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 7



Obrázek 26: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 8

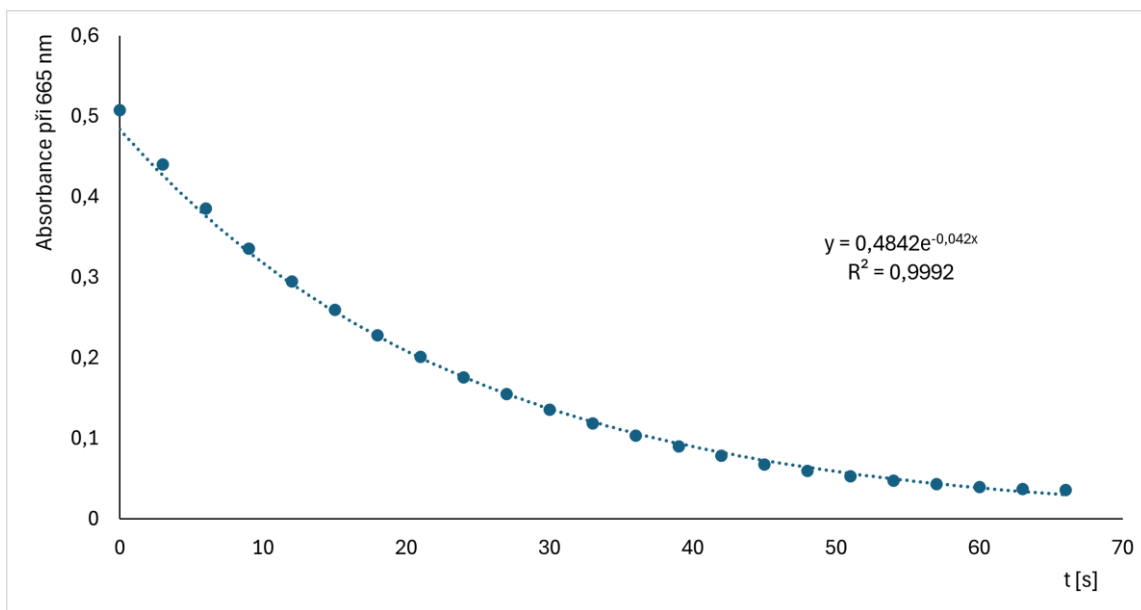


Obrázek 27: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pro vzorek č. 9

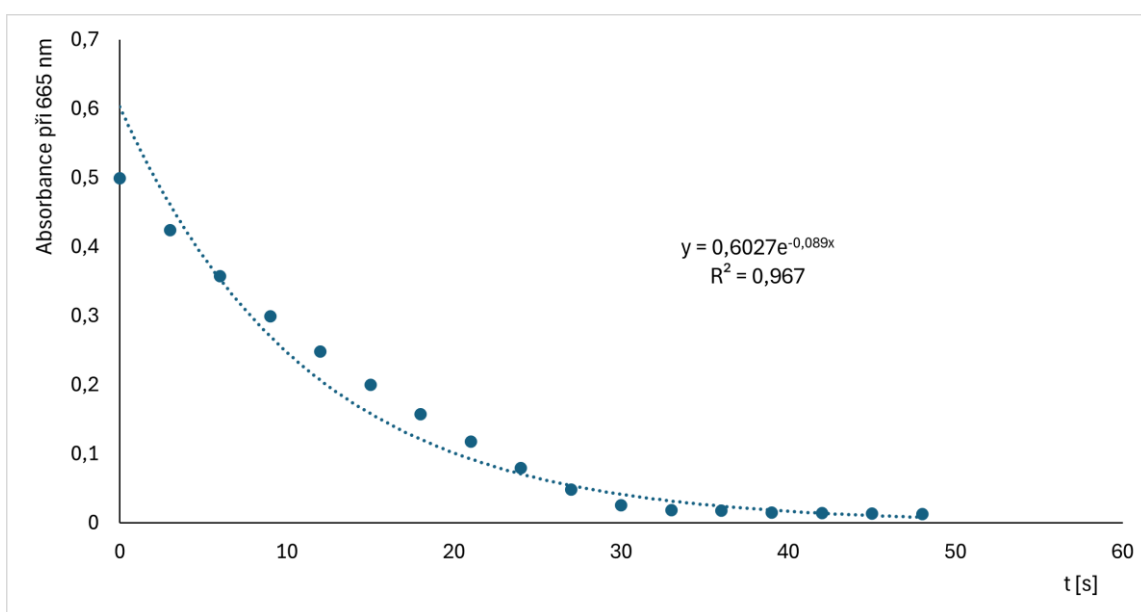
Tabulka 8: Shrnutí rychlostních konstant katalyzovaných reakcí pro všechny vzorky disperzí

číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8	9
rychlostní konstanta [mol·dm <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	0,0038	0,005	0,0044	0,0056	0,0064	0,0105	0,0174	0,0217	0,0312

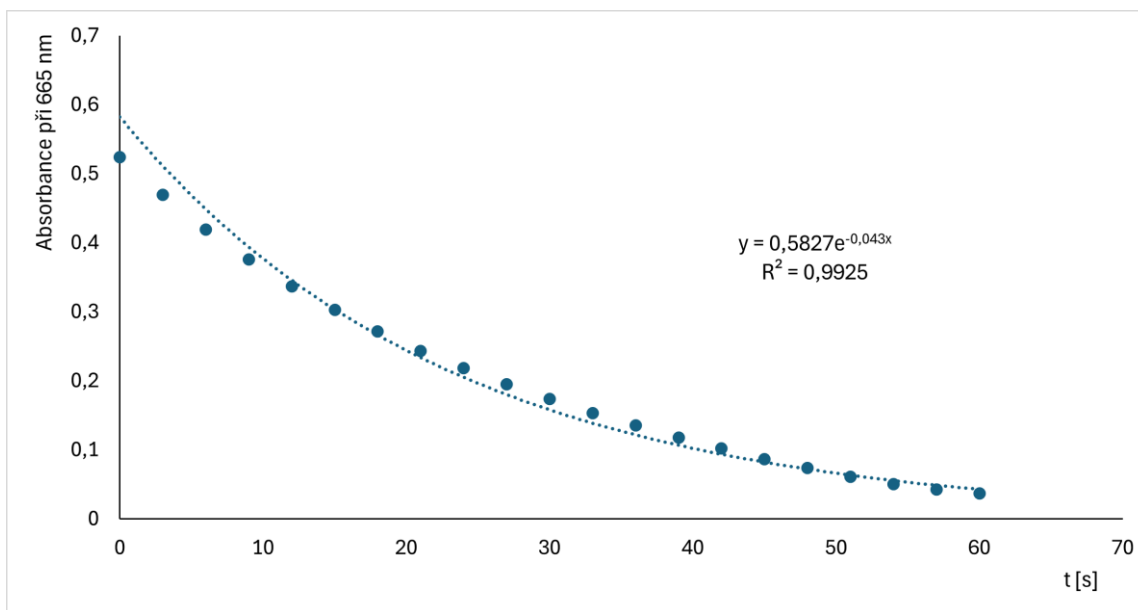
Druhou použitou modelovou reakcí byla degradace methylenové modře. Pro tyto experimenty byla použita různá koncentrace katalyzátoru, protože pro některé koncentrace byly rychlosti reakce příliš vysoké na to, aby bylo možné je zachytit a určit správně jejich rychlostní konstantu. Všechny provedené experimenty probíhaly kinetikou prvního řádu a opět docházelo ke zvyšování rychlosti reakce směrem od vzorku 1 po vzorek 9. Závislosti poklesu absorbance methylenové modře při 665 nm na čase pro jednotlivé disperze jsou zobrazeny na Obrázcích 28 až 36. Shrnutí rychlostních konstant je poté v Tabulce 9.



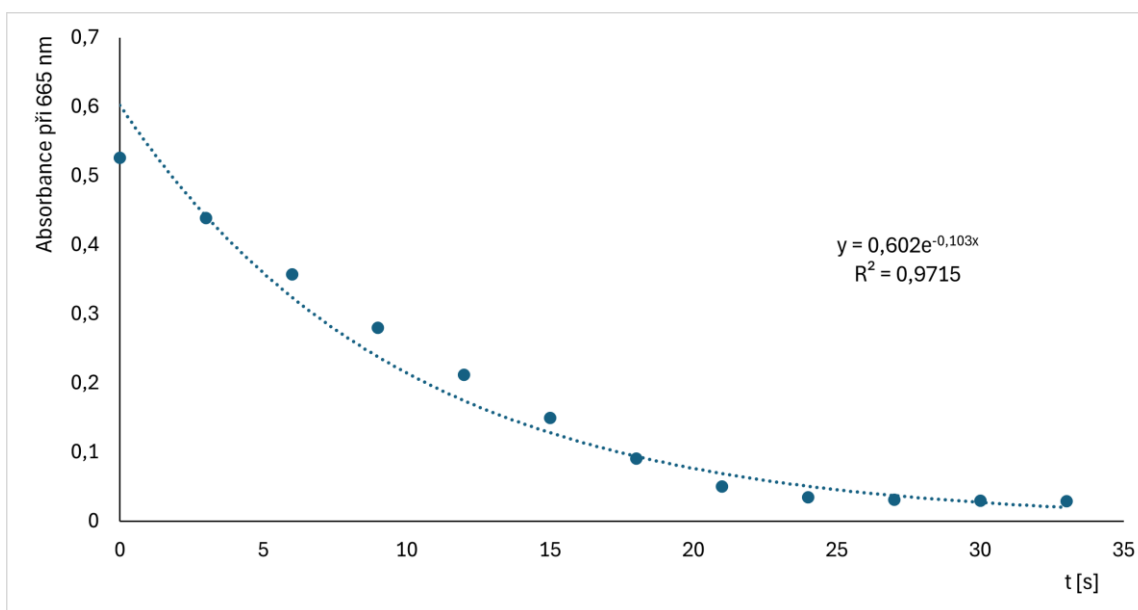
Obrázek 28: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 1



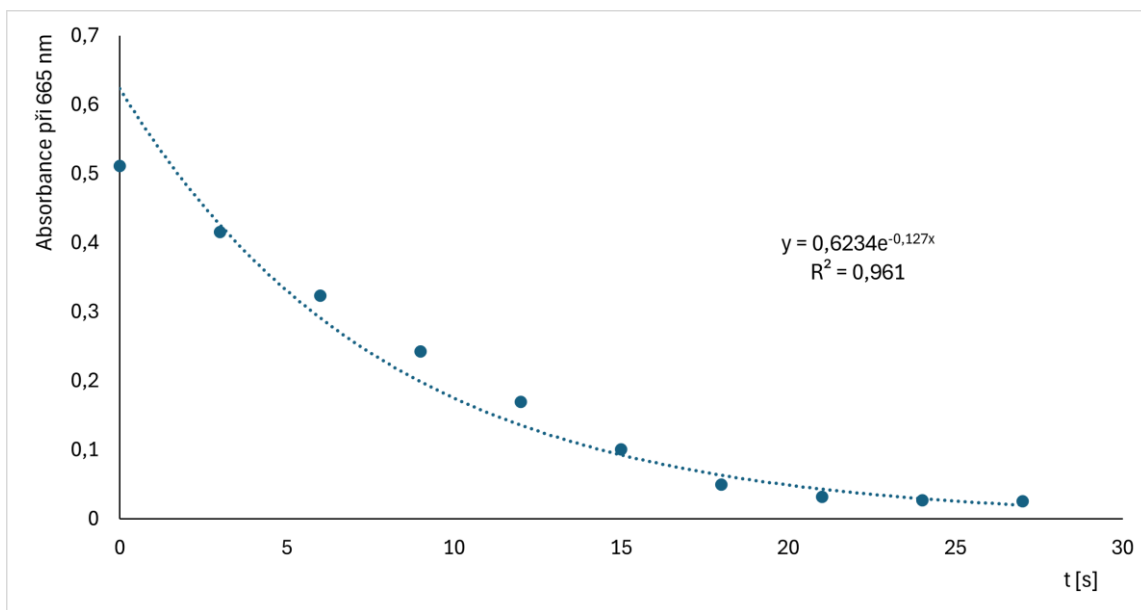
Obrázek 29: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 2



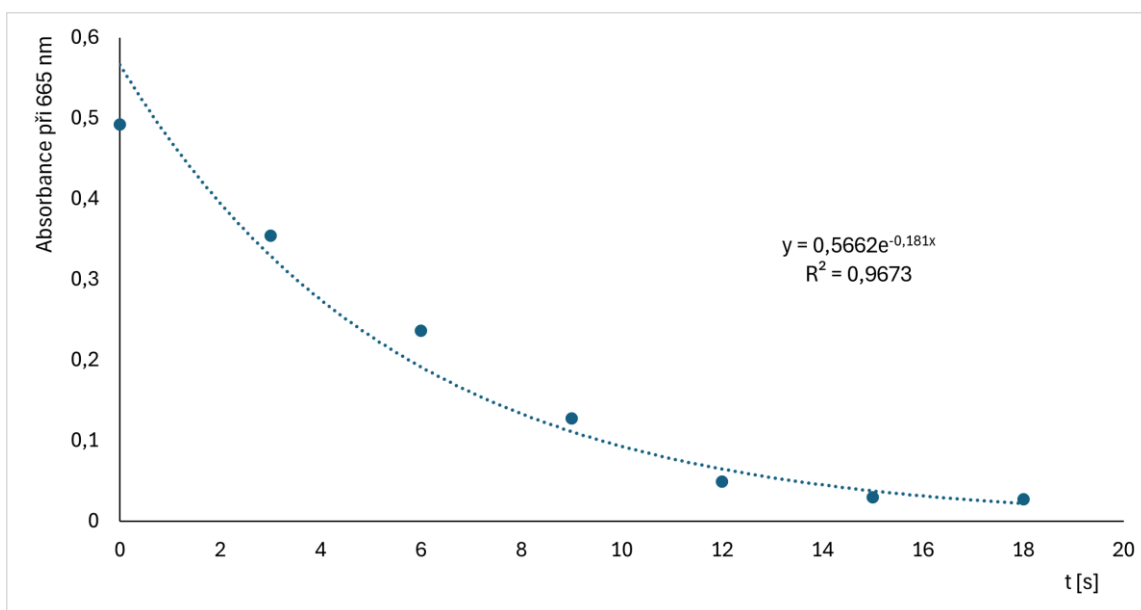
Obrázek 30: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 3



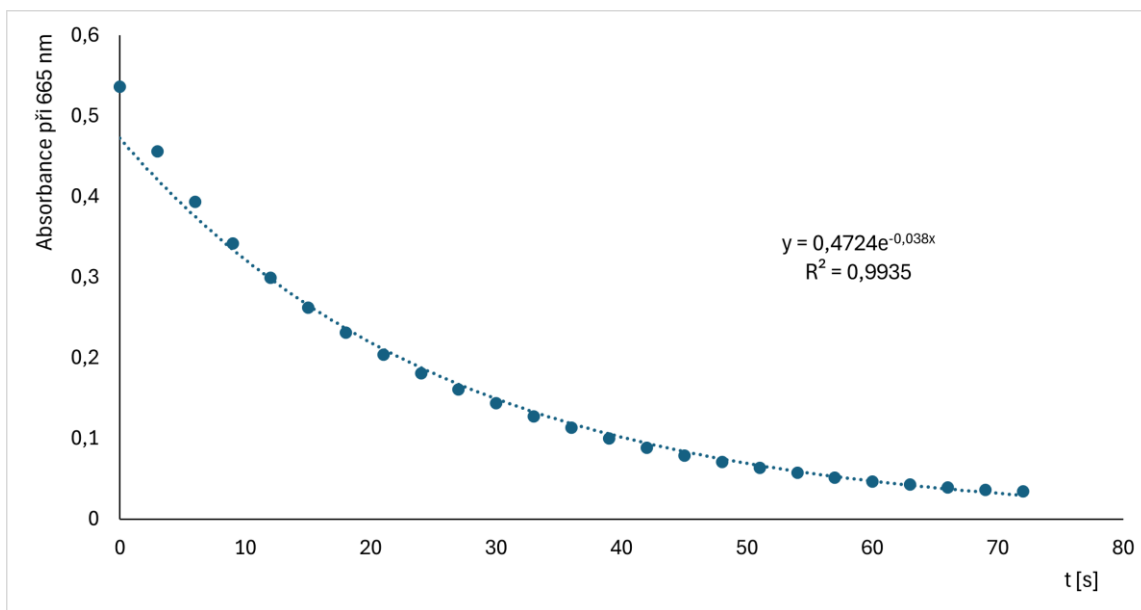
Obrázek 31: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 4



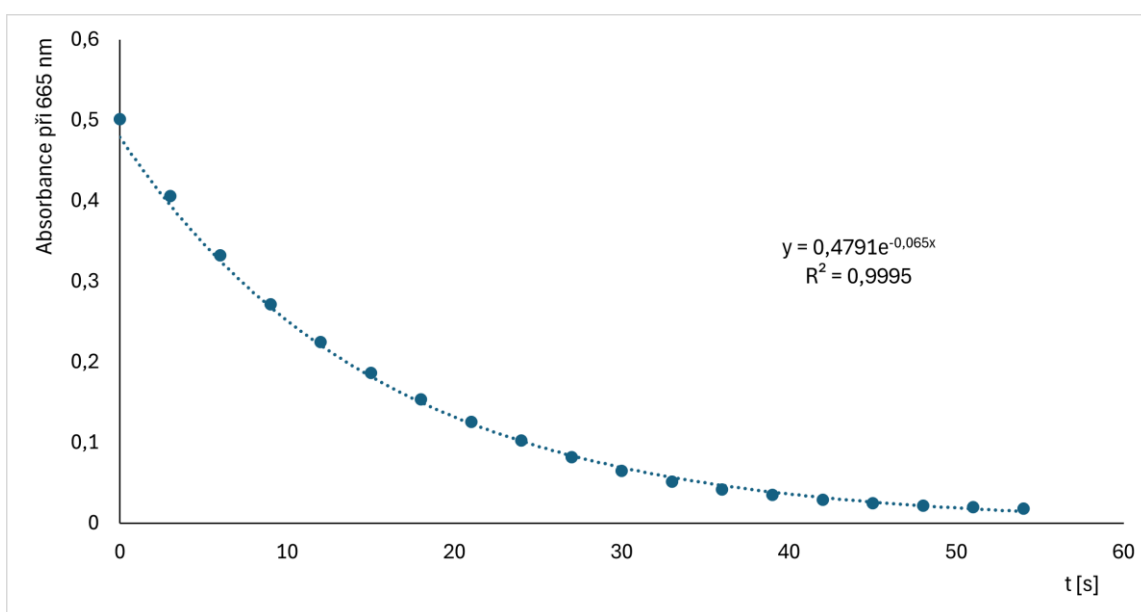
Obrázek 32: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 5



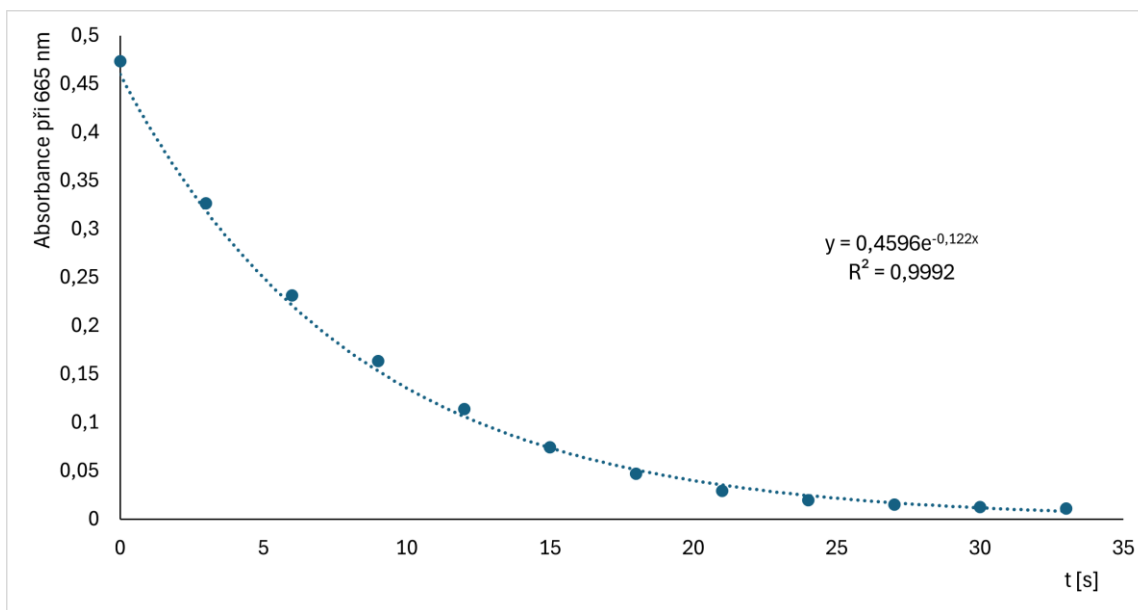
Obrázek 33: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 6



Obrázek 34: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 7



Obrázek 35: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 8



Obrázek 36: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro vzorek č. 9

Tabulka 9: Shrnutí rychlostních konstant pro všechny vzorky disperzí, společně s výslednou koncentrací Ag v reakční soustavě

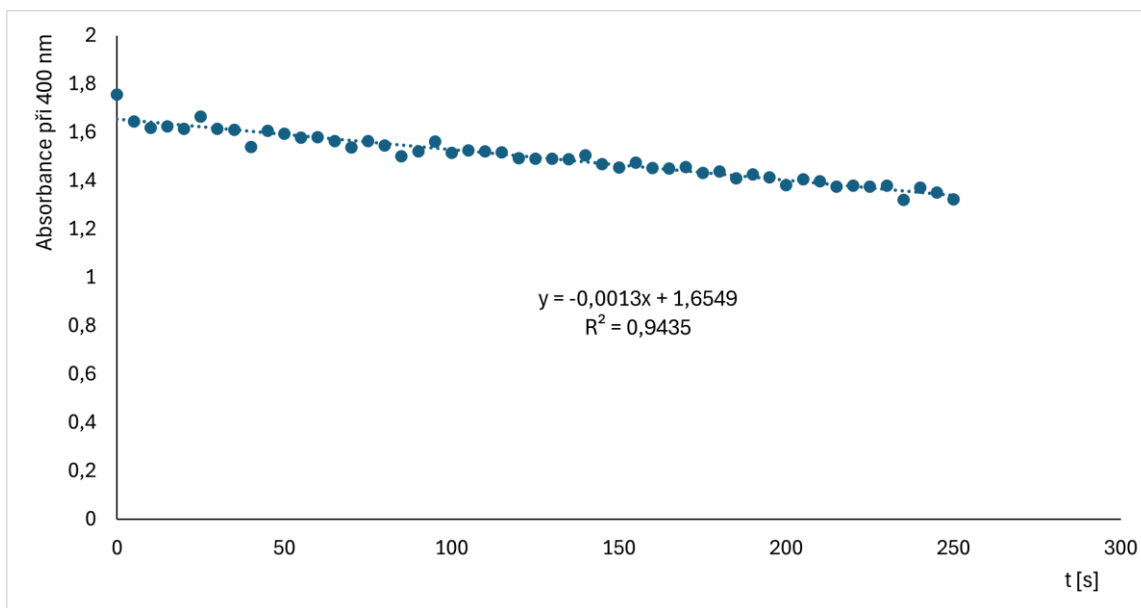
číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8	9
rychlostní konstanta [s <sup>-1</sup> ]	0,042	0,089	0,043	0,103	0,127	0,181	0,038	0,065	0,122
koncentrace Ag [mg/l]	1	0,5			0,25				

Tato kapitola byla věnována studiu katalytických vlastností připravených nanočástic stříbra. U obou modelových reakcí pro katalýzu docházelo ke zvyšování rychlostních konstant při přechodu k vyššímu číslu disperze. Z toho vyplývá, že s posunem absorpčního maxima disperzí k vyšším vlnovým délkám docházelo ke zrychlování katalyzovaných reakcí. To by bylo možné vysvětlit velikostí specifického povrchu jednotlivých soustav nanočástic. S narůstající plochou specifického povrchu roste taktéž počet aktivních míst katalyzátoru, a tím dochází ke zrychlení reakce. Výjimkou byla disperze č. 2, která vykazovala vyšší katalytickou aktivitu, než disperze č. 3. V tomto případě však také mohla hrát roli velikost specifického povrchu. Podle snímků z transmisního elektronového mikroskopu (Obrázek 15 b) a c)) lze předpokládat menší velikosti částic disperze č. 2, což by vedlo k většímu specifickému

povrchu, a tím opět k většímu počtu aktivních míst. Všechny provedené experimenty pro redukci 4-nitrofenolu probíhaly kinetikou nultého řádu, zatímco degradace methylenové modře probíhala pro všechny vzorky kinetikou prvního řádu.

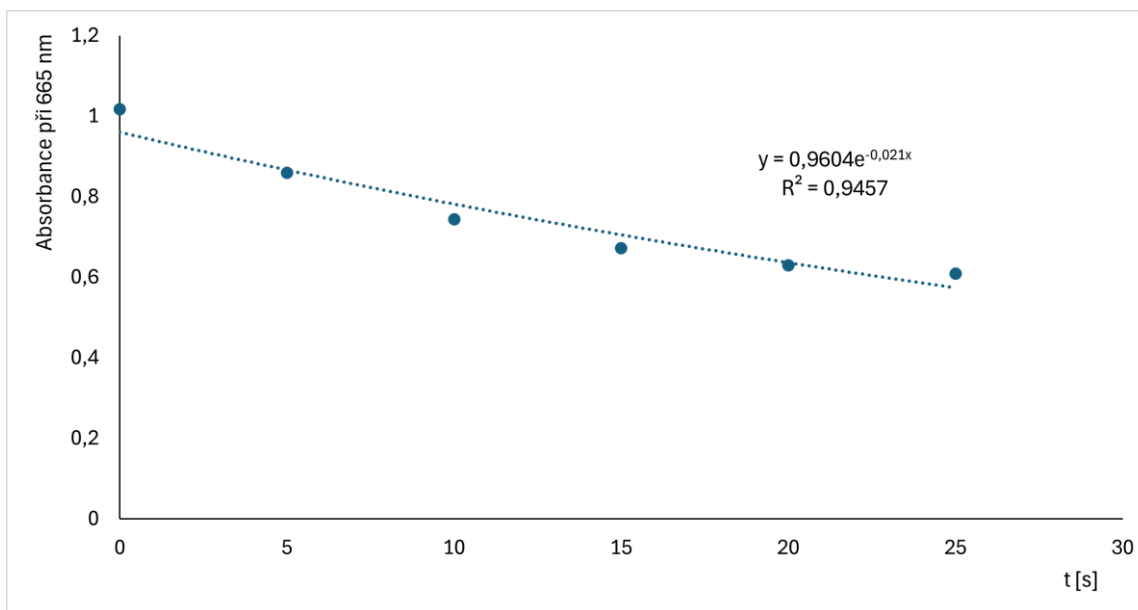
### 6.3.2 Katalytická aktivita kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Kompozit Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> byl připraven pro použití v plasmonické fotokatalýze, nicméně jeho katalytická aktivita v oblasti heterogenní katalýzy za přítomnosti redukčního činidla byla také otestována. K tomuto účelu byly opět použity redukce 4-nitrofenolu a degradace methylenové modře. V obou případech byl použit kompozit v teoretické koncentraci Ag 20 mg/1 g kompozitu. Pro plasmonickou fotokatalýzu byla zvolena jako modelová reakce degradace methylenové modře, při ozáření reakční směsi laserem o vlnové délce 637 nm. Průběh jednotlivých reakcí je zobrazen na Obrázcích 37 až 39. Odpovídající rychlostní konstanty shrnuje Tabulka 10.

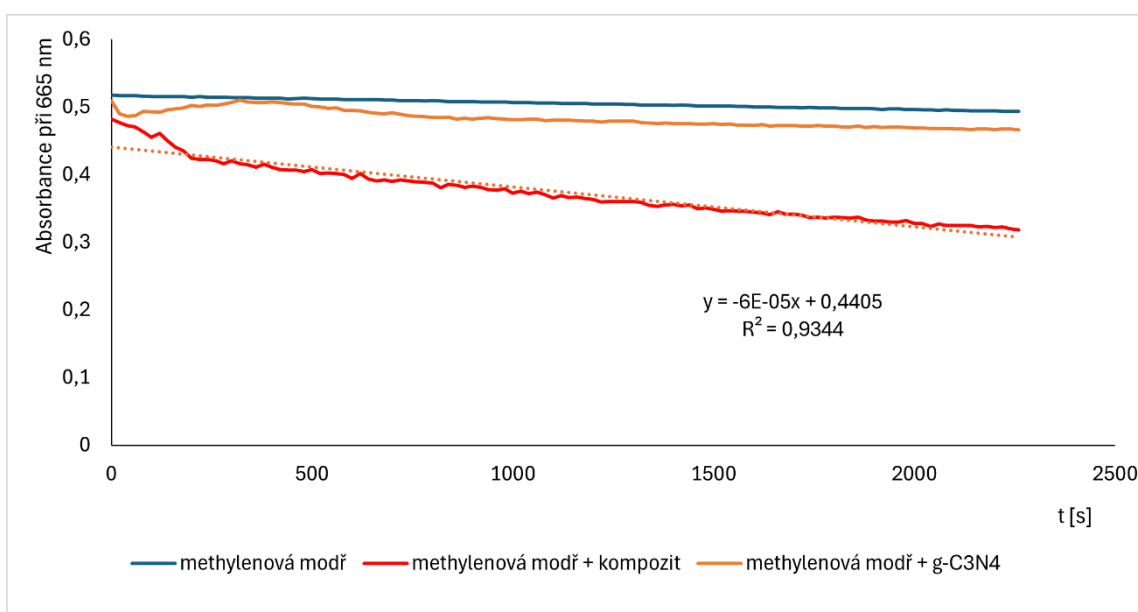


Obrázek 37: Stanovení rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu pomocí NaBH<sub>4</sub> pro kompozit Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>





Obrázek 38: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pomocí  $\text{NaBH}_4$  pro kompozit  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$



Obrázek 39: Stanovení rychlostní konstanty degradace methylenové modře pro kompozit  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  při ozáření laserem

Tabulka 10: Shrnutí rychlostních konstant jednotlivých modelových reakcí pro kompozit  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$

	redukce 4-nitrofenolu	degradace methylenové modře	degradace methylenové modře za použití laseru
rychlostní konstanta	$0,0013 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	$0,021 \text{ s}^{-1}$	$6\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

Tato kapitola se věnovala katalytickým vlastnostem kompozitu Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Z naměřených dat je patrné, že kompozit byl katalyticky aktivní jak pro heterogenní katalýzu v přítomnosti redukčního činidla, tak pro případ plasmonické fotokatalýzy. Při heterogenní katalýze za přítomnosti redukčního činidla katalýza s největší pravděpodobností probíhala pouze na nanočásticích stříbra. U plasmonické fotokatalýzy lze předpokládat, že byl u nanočástic stříbra excitován lokalizovaný povrchový plasmon, jehož rozpad umožnil transport nositelů náboje do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, na kterém poté reakce proběhla. Obrázek 39 ukazuje, že degradace methylenové modře probíhala rychleji v přítomnosti připraveného kompozitu ve srovnání s výchozím nitridem uhlíku. To lze interpretovat pomocí UV/Vis spekter kompozitu a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na Obrázku 16 v kapitole 7.2. Z těchto spekter vyplývá, že grafitický nitrid uhlíku má absorpční maximum okolo 400 nm, zatímco kompozit byl cíleně připraven tak, aby absorboval více v oblasti 637 nm, což je vlnová délka, která odpovídá laseru použitému pro fotokatalýzu.

## Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo připravit nanočástice stříbra, které by projevily zajímavou katalytickou aktivitu. Nanočástice stříbra byly připraveny dvoustupňovou redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  pomocí  $\text{NaBH}_4$  a kyseliny askorbové. Jako stabilizátor byl použit dihydrát dihydrogencitranu draselného, jehož přidavkem byly také variovány výsledné vlastnosti nanočástic. Takto připravené nanočástice byly charakterizovány pomocí UV/Vis spektroskopie a transmisní elektronové mikroskopie.

Dále byl připraven kompozit  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ , pro jehož přípravu byla použita disperze č. 9. Její výhodou byla absorpce záření blízko 637 nm, což je vlnová délka použitého laseru při dalších katalytických experimentech. Kompozit byl také charakterizován pomocí UV/Vis spektroskopie a TEM. Následně byl podroben analýze pomocí atomové absorpční spektrometrie pro zjištění množství navázaného stříbra.

Následně byla otestována katalytická aktivita jednotlivých disperzí a kompozitu v heterogenní katalýze v přítomnosti redukčního činidla. K tomu posloužily dvě modelové reakce – redukce 4-nitrofenolu a degradace methylenové modře. U disperzí byl v obou případech pozorovatelný trend, kdy docházelo ke zrychlování katalyzovaných reakcí s posunem charakteristického absorpčního maxima disperzí k vyšším vlnovým délkám. Jak u nanočástic, tak u kompozitu probíhala redukce 4-nitrofenolu kinetikou nultého řádu a degradace methylenové modře kinetikou prvního řádu.

Kompozit  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$  prokázal aktivitu v oblasti plasmonické fotokatalýzy. Jako modelová reakce zde byla vybrána degradace methylenové modře. Při ozáření reakční směsi laserem o vlnové délce 637 nm skutečně docházelo k degradaci barviva. Reakce probíhala kinetikou nultého řádu s rychlostní konstantou  $k_r = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pro kontrolu byla tatáž reakce provedena pouze za přítomnosti methylenové modře a výchozího grafitického nitridu uhlíku, kdy degradace methylenové modře v tomto případě takřka neproběhla.

Velkým pokrokem do budoucna by mohla být plasmonická katalýza, která by probíhala v přítomnosti samotných nanočástic. Fotokatalýza je proces, který je šetrnější k přírodním zdrojům, protože ji lze provozovat na základě dodávání sluneční energie. V takovém případě mohou být plasmonické nanočástice vnímány jako velký přínos pro různá odvětví chemického průmyslu, která katalýzu ve svých procesech používají.

## Summary

The aim of this bachelor thesis was to prepare silver nanoparticles that would exhibit interesting catalytic activity. Silver nanoparticles were prepared by a two-step reduction of  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  using  $\text{NaBH}_4$  and ascorbic acid. Potassium dihydrogen citrate dihydrate was used as a stabilizer, and its addition was also used to vary the resulting properties of the nanoparticles. The prepared nanoparticles were characterized using UV/Vis spectroscopy and transmission electron microscopy.

Furthermore, an Ag/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  composite was prepared using dispersion number 9, chosen for its absorption at approximately 637 nm, matching the wavelength of the laser used in catalytic experiments. The composite was also characterized using UV/Vis spectroscopy and TEM. Subsequently, it was analyzed using atomic absorption spectrometry to determine the amount of bound silver.

The catalytic activity of individual dispersions and the composite in heterogeneous catalysis in the presence of a reducing agent was then tested. Two model reactions were used – the reduction of 4-nitrophenol and the degradation of methylene blue. For both dispersions, a trend was observed where the catalyzed reactions accelerated as the characteristic absorption maximum of the dispersions shifted towards higher wavelengths. Both the nanoparticles and the composite exhibited zero-order kinetics in the reduction of 4-nitrophenol and first-order kinetics in the degradation of methylene blue.

The Ag/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  composite demonstrated activity in plasmonic photocatalysis, with the degradation of methylene blue chosen as the model reaction. Irradiation of the reaction mixture with a 637 nm laser indeed led to the degradation of the dye, with the reaction proceeding at zero-order kinetics with a rate constant of  $k_r = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . For control, the same reaction was conducted only in the presence of methylene blue and graphite carbon nitride, with almost no degradation of methylene blue observed.

Plasmonic catalysis, conducted in the presence of the nanoparticles alone, could represent a significant advancement in the future. Photocatalysis is a process that is more environmentally friendly as it can be operated based on solar energy input. In such a scenario, plasmonic nanoparticles could be seen as a great asset to various sectors of the chemical industry that utilize catalysis in their processes.

## Seznam použité literatury

1. Mekuye, B. & Abera, B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select* **4**, 486–501 (2023).
2. Khan Ibrahim, Saeed Khalid & Khan Idrees. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* **12**, (2019).
3. Atkins, P. & De Paula, J. *Fyzikální Chemie*. (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2013).
4. Kvítek, L. & Panáček, A. *Základy Koloidní Chemie*. (Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2007).
5. Information and Notices. *Official Journal of the European Union* **65**, (2022).
6. Buzea, C. & Pacheco, I. Nanomaterials and their Classification. in *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials. Advanced Structured Materials* vol. 62 3–45 (Springer, New Delhi, 2017).
7. Poh, T. Y. *et al.* Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: Clinical, immunological and toxicological perspectives. *Part Fibre Toxicol* **15**, (2018).
8. Cosgrove, T. (Terence). *Colloid Science : Principles, Methods and Applications*. (Blackwell Pub, 2005).
9. Brownian Motion. <https://chemistrytalk.org/brownian-motion/#>.
10. Vojuckij & S. S. *Kurs Koloidní Chemie*. (SNTL, Praha, 1984).
11. Shaw, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. (Butterworth-Heinemann, 1992).
12. Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*. (Royal Society of Chemistry, London, 1988).
13. Rogers, B., Pennathur, S. & Adams, J. *Nanotechnology: Understanding Small Systems*. (CRC Press, Boca Raton, 2011).
14. Chakhtouna, H., Benzeid, H., Zari, N., El Kacem Qaiss, A. & Bouhfid, R. Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. doi:10.1007/s11356-021-14996-y/Published.
15. Marchuk, K. & Willets, K. A. Localized surface plasmons and hot electrons. *Chemical Physics* vol. 445 95–104 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.10.016> (2014).
16. Camargo, P. H. C. & Cortés, E. *Plasmonic Catalysis: From Fundamentals to Applications*. (Wiley, 2021). doi:10.1002/9783527826971.
17. Dong, Y., Hu, C., Xiong, H., Long, R. & Xiong, Y. Plasmonic Catalysis: New Opportunity for Selective Chemical Bond Evolution. *ACS Catal* **13**, 6730–6743 (2023).

18. Besteiro, L. V. *et al.* The fast and the furious: Ultrafast hot electrons in plasmonic metastructures. Size and structure matter. *Nano Today* vol. 27 120–145 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.05.006> (2019).
19. Wang, F. *et al.* Plasmonic harvesting of light energy for suzuki coupling reactions. *J Am Chem Soc* **135**, 5588–5601 (2013).
20. Wang, H., Fu, K., Drezek, R. A. & Halas, N. J. Light scattering from spherical plasmonic nanoantennas: Effects of nanoscale roughness. *Appl Phys B* **84**, 191–195 (2006).
21. Altammar, K. A. A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Frontiers in Microbiology* vol. 14 Preprint at <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622> (2023).
22. Abid, N. *et al.* Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* vol. 300 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597> (2022).
23. Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A. & Bukhari, A. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews* vol. 13 59–81 Preprint at <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517> (2020).
24. Baig, N., Kammakam, I., Falath, W. & Kammakam, I. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances* vol. 2 1821–1871 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a> (2021).
25. Anandan, S., Grieser, F. & Ashokkumar, M. Sonochemical synthesis of Au-Ag core-shell bimetallic nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 15102–15105 (2008).
26. Lee, W. J. *et al.* Facile synthesis of iron-ruthenium bimetallic oxide nanoparticles on carbon nanotube composites by liquid phase plasma method for supercapacitor. *Korean Journal of Chemical Engineering* **34**, 2993–2998 (2017).
27. Evanoff, D. D. & Chumanov, G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *ChemPhysChem* vol. 6 1221–1231 Preprint at <https://doi.org/10.1002/cphc.200500113> (2005).
28. Xu, L. *et al.* Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety. *Theranostics* vol. 10 8996–9031 Preprint at <https://doi.org/10.7150/thno.45413> (2020).
29. Tan, Q. *et al.* Getting drugs to the brain: advances and prospects of organic nanoparticle delivery systems for assisting drugs to cross the blood-brain barrier. *Journal of Materials Chemistry B* vol. 10 9314–9333 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d2tb01440h> (2022).

30. Cheng, T. M. *et al.* Toxicologic Concerns with Current Medical Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences* vol. 23 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ijms23147597> (2022).
31. García-Barrasa, J., López-De-luzuriaga, J. M. & Monge, M. Silver nanoparticles: Synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. *Central European Journal of Chemistry* **9**, 7–19 (2011).
32. Panáček, A. *et al.* Polyacrylate-assisted size control of silver nanoparticles and their catalytic activity. *Chemistry of Materials* **26**, 1332–1339 (2014).
33. Yang, P., Zheng, J., Xu, Y., Zhang, Q. & Jiang, L. Colloidal Synthesis and Applications of Plasmonic Metal Nanoparticles. *Advanced Materials* **28**, 10508–10517 (2016).
34. Yin, Y. *et al.* Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. *J Mater Chem* **12**, 522–527 (2002).
35. Raj, S., Rai, P., Majhi, S. M. & Yu, Y. T. Morphology controlled Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **25**, 1156–1161 (2014).
36. Qin, Y. *et al.* Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **372**, 172–176 (2010).
37. Xing, L., Xiahou, Y., Zhang, P., Du, W. & Xia, H. Size Control Synthesis of Monodisperse, Quasi-Spherical Silver Nanoparticles to Realize Surface-Enhanced Raman Scattering Uniformity and Reproducibility. *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 17637–17646 (2019).
38. Aslan, K. *et al.* Metal-enhanced fluorescence: An emerging tool in biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology* vol. 16 55–62 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2005.01.001> (2005).
39. Loiseau, A. *et al.* Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing. *Biosensors* vol. 9 Preprint at <https://doi.org/10.3390/bios9020078> (2019).
40. Bian, W. *et al.* Review of Functionalized Nanomaterials for Photothermal Therapy of Cancers. *ACS Applied Nano Materials* vol. 4 11353–11385 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c01903> (2021).
41. Dhanalekshmi, K. I. *et al.* Photodynamic cancer therapy: role of Ag- and Au-based hybrid nano-photosensitizers. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* vol. 40 4766–4773 Preprint at <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1858965> (2022).
42. Chaturvedi, S., Dave, P. N. & Shah, N. K. Applications of nano-catalyst in new era. *Journal of Saudi Chemical Society* **16**, 307–325 (2012).
43. G. M. Pančenkov & B. P. Lebeděv. *Chemická Kinetika a Katalýza*. (Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1964).

44. L. Bartovská. *Chemická Kinetika*. (VŠCHT Praha, Praha, 2008).
45. Michael J. Pilling & Paul W Seakins. *Reaction Kinetics*. (Oxford University Press, New York, 1995).
46. Ignacio Tinoco, Kenneth Sauer, James C. Wang & Joseph D. Puglisi. *Physical Chemistry: Principles and Applications in Biological Sciences*. (Pearson, Boston, 1995).
47. Novák, J. *Fyzikální Chemie Bakalářský a Magisterský Kurz VŠCHT PRAHA*. [www.vscht.cz/fch](http://www.vscht.cz/fch) (2016).
48. Wang, J. & Guo, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* vol. 258 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279> (2020).
49. Kumar, K. V., Porkodi, K. & Rocha, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. *Catal Commun* **9**, 82–84 (2008).
50. Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M. & Zhou, N. Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. in 1–45 (2014). doi:10.1007/978-3-319-06578-6\_1.
51. Araujo, T. P., Quiroz, J., Barbosa, E. C. M. & Camargo, P. H. C. Understanding plasmonic catalysis with controlled nanomaterials based on catalytic and plasmonic metals. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* vol. 39 110–122 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.014> (2019).
52. Koopman, W., Sarhan, R. M., Stete, F., Schmitt, C. N. Z. & Bargheer, M. Decoding the kinetic limitations of plasmon catalysis: The case of 4-nitrothiophenol dimerization. *Nanoscale* vol. 12 24411–24418 Preprint at <https://doi.org/10.1039/d0nr06039a> (2020).
53. Naldoni, A. *et al.* Solar-Powered Plasmon-Enhanced Heterogeneous Catalysis. *Nanophotonics* vol. 5 112–133 Preprint at <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0018> (2016).
54. Albitar, E., Valenzuela, M. A., Alfaro, S., Valverde-Aguilar, G. & Martínez-Pallares, F. M. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub>: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. *Journal of Saudi Chemical Society* **19**, 563–573 (2015).
55. Joo, J. H., Kim, B. H. & Lee, J. S. Synthesis of Gold Nanoparticle-Embedded Silver Cubic Mesh Nanostructures Using AgCl Nanocubes for Plasmonic Photocatalysis. *Small* **13**, (2017).
56. Trammell, S. A. *et al.* Accelerating the initial rate of hydrolysis of methyl parathion with laser excitation using monolayer protected 10 nm Au nanoparticles capped with a Cu(bpy) catalyst. *Chemical Communications* **48**, 4121–4123 (2012).
57. Ding, F. *et al.* Plasmonic Ag nanoparticles decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced visible-light driven photocatalytic degradation and H<sub>2</sub> production. *Resources Chemicals and Materials* **1**, 1–7 (2022).



58. Barnhart, S. & Gunasekaran, S. Design and Development of a Coherent Detection Rayleigh Doppler Lidar System for Use as an Alternative Velocimetry Technique in Wind Tunnels. doi:10.13140/RG.2.2.32670.15688.
59. Chang, L. *et al.* Electronic Structure of the Plasmons in Metal Nanocrystals: Fundamental Limitations for the Energy Efficiency of Hot Electron Generation. *ACS Energy Letters* vol. 4 2552–2568 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01617> (2019).
60. Shyam, A., Chandran S, S., George, B. & E, S. Plant mediated synthesis of AgNPs and its applications: an overview. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* vol. 51 1646–1662 Preprint at <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852254> (2021).
61. Chemistry Learner. First Order Reaction. <https://www.chemistrylearner.com/chemical-reactions/first-order-reaction> (2024).