

# UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra fyzikální chemie**



Štúdium prípravy kompozitu  $\text{Cu@ZrO}_2$  a jeho  
katalytickej aktivity

## BAKALÁRSKA PRÁCA

Autor:

Michaela Čižmárová

Školiteľ:

doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

Štúdijný program:

B1407 Chemie

Štúdijný odbor:

Nanomateriálová chémia

Forma štúdia:

Prezenčná

Olomouc 2016

## **Bibliografická identifikácia:**

Meno a priezvisko autora:	Michaela Čižmárová
Názov práce:	Štúdium prípravy kompozitu Cu@ZrO <sub>2</sub> a jeho katalytickej aktivity
Typ práce:	Bakalárska
Pracovisko:	Katedra fyzikálnej chémie
Vedúci práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D
Rok obhajoby práce:	2016
Abstrakt:	Cieľom tejto bakalárskej práce bola príprava kompozitu Cu@ZrO <sub>2</sub> pomocou chemickej redukcie mednatej soli za využitia redukčného činidla NaBH <sub>4</sub> a N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> a štúdium optimálnych podmienok jeho prípravy. Najprv boli pripravené nanočastice oxidu zirkoničitého alkalickou hydrolyzou, ktoré boli v následnom kroku použité na prípravu kompozitu Cu@ZrO <sub>2</sub> . Pripravený kompozit bol charakterizovaný metódami: transmisnou elektrónovou mikroskopiou a röntgenovou štruktúrnou analýzou. Vysyntetizovaný kompozit bol skúmaný pre jeho katalytickú aktivitu na vzorovej reakcii, a to redukcii 4-nitrofenolu pomocou NaBH <sub>4</sub> .
Kľúčové slová:	kompozit, katalytická aktivita, Cu@ZrO <sub>2</sub> nanočastice medi, nanočastice ZrO <sub>2</sub>
Počet strán:	49
Jazyk:	slovenčina

## **Bibliographical identification:**

Author's first name and surname: Michaela Čižmárová

Title: Synthesis and catalytic efficiency of  
Cu@ZrO<sub>2</sub> composite

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Bachelor

Supervisor: doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D

The year of presentation: 2016

Abstract: The aim of this bachelor thesis was the preparation of Cu@ZrO<sub>2</sub> composite using chemical reduction of copper salt by NaBH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> as reducing agents and study of optimal reaction conditions for composite synthesis. In the first step, nanoparticles of zirconium dioxide were prepared by alkaline hydrolysis and in the second step they were used for the synthesis of Cu@ZrO<sub>2</sub> composite. The prepared composite was characterized by methods of transmission electron microscopy and X-Ray diffraction analysis. Synthesized composite Cu@ZrO<sub>2</sub> was studied for its catalytic effect in reduction of 4-nitrophenol by NaBH<sub>4</sub>.

Keywords: copper nanoparticles, catalytic efficiency, composite, Cu@ZrO<sub>2</sub>, nanoparticles ZrO<sub>2</sub>

Number of pages: 49

Language: slovak

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne pod vedením doc. RNDr. Aleša Panáčka, Ph.D. a s použitím uvedenej literatúry. Práca bola vypracovaná na Katedre fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dňa.....

.....

Michaela Čižmárová

### *Podakovanie*

*Ďakujem svojmu vedúcemu bakalárskej práce, pánovi doc. RNDr. Alešovi Panáčkovi, Ph.D, za dôležité rady, cenné pripomienky, a najmä za ústretový prístup pri vedení mojej bakalárskej práce. Ďakujem aj pánovi Mgr. Josefovi Kašíkovi za prevedenie RTG analýzy. Taktiež by som sa chcela poďakovať svojej rodine za neustálu pomoc a podporu počas štúdia a v neposlednom rade svojmu priateľovi.*

# Obsah

Úvod.....	8
TEORETICKÁ ČASŤ.....	9
1. Disperzné sústavy.....	9
1.1 Prehľad disperzných sústav.....	9
1.2 Klasifikácia disperzných sústav.....	10
1.3 Koloidné disperzné sústavy.....	10
1.3.1 Klasifikácia koloidných disperzií.....	11
2. Kinetické vlastnosti koloidných sústav.....	12
2.1 Brownov pohyb.....	12
2.2 Difúzia.....	13
2.3 Osmóza.....	14
2.4 Sedimentácia.....	14
3. Optické vlastnosti koloidných sústav.....	15
3.1 Absorpcia žiarenia.....	15
3.2 Rozptyl žiarenia.....	16
4. Elektrické vlastnosti koloidných sústav .....	18
4.1 Elektrická dvojsrťva.....	18
4.2 Elektrokinetické javy.....	20
4.2.1 Elektroosmóza.....	20
4.2.2 Elektroforéza.....	20
4.2.3 Sedimentačný a prúdový potenciál.....	21
4.3 Stabilita koloidných sústav.....	21
4.3.1 Koagulácia stabilizovaných koloidných sústav.....	23
5. Príprava koloidných disperzných sústav.....	23
5.1 Dispergačné metódy.....	24
5.2 Kondenzačné metódy.....	25
6. Kompozitné materiály.....	25
6.1 Nanočastice medi.....	26
6.1.1 Príprava nanočastíc medi a ich stabilizácia.....	27
6.1.2 Katalytické vlastnosti nanočastíc medi.....	27
6.2 Nanočastice oxidu zirkoničitého.....	28
6.3 Kompozity medi na báze oxidov.....	29

7 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	31
7.1 Chemikálie.....	31
7.2 Prístroje a zariadenia.....	31
7.3. Príprava nanočastíc oxidu zirkoničitého.....	31
7.4 Príprava kompozitu Cu@ZrO <sub>2</sub> .....	32
7.5 Katalytická aktivita kompozitu Cu@ZrO <sub>2</sub> .....	32
8 Výsledky a diskusia.....	34
8.1 Príprava nanočastíc ZrO <sub>2</sub> .....	34
8.2 Príprava kompozitu Cu@ZrO <sub>2</sub> .....	34
8.3 Katalytická aktivita kompozitu Cu@ZrO <sub>2</sub> .....	38
9 Záver.....	45
10 Summary.....	46
LITERATÚRA.....	47

# Úvod

Po celé stáročia došlo ľudstvo k nespočetnému množstvu objavov, no málokto však vie, že prvé zmienky o nanočasticiach pochádzajú už z 5.storočia p.n.l. z Egypta a Číny. Vtedy bolo objavené rozpustné zlato, ktoré bolo používané na estetické účely pri výrobe rubínového skla či farbení keramiky, ale aj na lekárske účely proti epilepsii, nádorom, srdcovým ochoreniam či syfilisu. V Rímskej ríši sa zasa v 4.storočí p.n.l. vyrábali tzv. Lykurgove poháre, pri ktorých chemická analýza ukázala, že sklo obsahuje 73 %  $\text{SiO}_2$ , 14 %  $\text{Na}_2\text{O}$  a 7 %  $\text{CaO}$  a malé množstvo zlata a striebra vo forme nanokryštálov o rozmere 70 nm.

Dnes sa nanočastice uplatňujú v rôznych odvetviach, aj preto je nanotechnológia veľmi rýchlo rastúce odvetvie chemického priemyslu. V elektronike sa využívajú pri výrobe palivových článkov, batérií či fotočlánkov. V automobilovom priemysle sa nanočastice pridávajú do vrstvy, ktorá je nanosená na predné sklo pre zvýšenie odolnosti. Obrovským prínosom sú taktiež v oblasti medicíny, kde slúžia ako transportné médiá na prenos lieku na postihnuté miesto, na tvorbu implantátov, ale aj ako kontrastné látky v podobe nanočastíc oxidov železa, ktoré sa využívajú pri magnetickej rezonancii. Nanočastice striebra sú pre svoju antimikrobiálnu aktivitu najčastejšie využívané ako prídavok do antibakteriálnych gélov, náplastí či obväzov, ale aj ako alternatívna možnosť na zabránenie rezistencie voči antibiotikám.

V neposlednom rade sú oblasťou záujmu a výskumu aj iné nanočastice kovov ako napríklad nanočastice zirkónia, striebra, zlata a medi. Nanočastice medi majú taktiež široké spektrum využitia vďaka svojim neobyčajným optickým, elektrickým, antimikrobiálnym a najmä katalytickým vlastnostiam. Preto sú využívané vďaka svojej katalytickej aktivite ako urýchľovače rôznych chemických reakcií, čo je nepochybne veľkým pozitívom.

Cieľom mojej bakalárskej práce bolo pripraviť nanokompozit  $\text{Cu@ZrO}_2$ , sledovať optimálne podmienky jeho prípravy a následne študovať jeho katalytický účinok na vzorovej reakcii.



# TEORETICKÁ ČASŤ

## 1. Disperzné sústavy

Disperzná sústava alebo tiež disperzia je sústava, ktorá pozostáva z dvoch základných zložiek. Prvou z nich je disperzný podiel (disperzum), ktorý je rozptýlený vo forme častíc v druhej zložke, a to v disperznom prostredí, ktoré tvorí spojitú časť sústavy. Ide zvyčajne o látku v nadbytku.<sup>1</sup>

Ak disperzná sústava obsahuje dve fázy - disperzný podiel a disperzné prostredie, ide o heterogénnu sústavu. Častice disperzného podielu a prostredia, ktoré ho obklopuje, oddeľuje fázové rozhranie, čo je úsek, kde sa vlastnosti látky menia skokom. V tomto systéme sú veľké častice pozorovateľné optickým mikroskopom a malé častice elektrónovým mikroskopom.<sup>1</sup>

Za homogénnu sústavu sa považuje taký disperzný systém, ktorý obsahuje iba jednu fázu, ktorej zložkami sú zasa disperzný podiel a disperzné prostredie. Keďže sú rozptýlené častice disperzného podielu veľmi malé, je možné fázové rozhranie medzi disperzným podielom a prostredím zanedbať.<sup>2</sup>

### 1.1 Prehľad disperzných sústav

Disperzné sústavy sú z hľadiska porovnania charakteristických vlastností podľa veľkosti častíc, čiže stupňa disperzity rozdelené na analytické, koloidné a hrubé disperzie.

U analytických disperzií sa veľkosť častíc pohybuje do 1 nm. Sú to homogénne sústavy, ktoré sú termodynamicky stále a vyvolávajú veľký osmotický tlak a difúziu. Prechádzajú filtračným papierom aj membránami a rýchlo difundujú. Môžu to byť pravé roztoky nízkomolekulárnych látok.

Koloidné disperzie obsahujú častice, ktorých veľkosť sa pohybuje v rozmedzí od 1 nm do 1  $\mu\text{m}$ . Sú to mikroheterogénne sústavy, ktoré môžu byť stále aj nestále. Vyvolávajú nízky osmotický tlak a difúziu. Prechádzajú filtračným papierom, nie však cez niektoré membrány. Difundujú a sedimentujú pomaly. Patria sem napríklad roztoky vysokomolekulárnych látok.

Poslednú skupinu tvoria hrubé disperzie, ktoré sa ďalej delia na mikrodisperzné, ktoré sú viditeľné optickým mikroskopom a makrodisperzné, ktoré sú viditeľné voľným okom. Tento systém obsahuje častice väčšie ako 1  $\mu\text{m}$ .

Ide o makroheterogénne sústavy, ktoré sú termodynamicky nestále. Neprechádzajú cez filtračný papier ani cez membrány a taktiež nevyvolávajú osmotický tlak a difúziu. Častice nedifundujú a sedimentácia prebieha rýchlo.

Medzi jednotlivými skupinami disperzných sústav však nemožno určiť presné hranice.<sup>1,3</sup>

## 1.2 Klasifikácia disperzných sústav

Okrem už spomínaného stupňa disperzity je možné disperzné sústavy triediť do rôznych kategórií. Podľa rozptýlenia disperzného podielu delíme sústavy na monodisperzné (uniformné), ktoré obsahujú častice rovnakej veľkosti a polydisperzné, kde sa nachádzajú častice s rôznou veľkosťou.

Z hľadiska rozmerov delíme disperzie na systémy s izometrickými a anizometrickými časticami. Izometrické častice majú vo všetkých rozmeroch približne rovnaké rozmery a do tohto typu patria globulárne disperzné systémy. U anizometrických častíc prevláda buď jeden rozmer, pričom ide o fibrilárne disperzný systém, alebo prevládajú dva rozmery a systém označujeme ako laminárny.<sup>1,3</sup>

U disperzných sústav sa tiež môžeme stretnúť s pojmom deformabilita disperzných častíc, čo je schopnosť meniť tvar častice napríklad vplyvom tepelného pohybu.<sup>2</sup>

## 1.3 Koloidné disperzné sústavy

Koloidné sústavy sa vyznačujú osobitými fyzikálno-chemickými vlastnosťami, ktorými sa odlišuje od hrubých aj analytických disperzných sústav. Príznačné správanie koloidných disperzií súvisia s veľkou plochou fázového rozhrania medzi disperzným podielom a disperzným prostredím v porovnaní s vlastným množstvom rozptýleného disperzného podielu.

Plocha fázového rozhrania medzi disperzným podielom a disperzným prostredím sa zväčšuje s klesajúcou veľkosťou častíc. Keďže koloidné častice majú malé rozmery a rozmernú plochu fázového rozhrania, uplatňuje sa tu adsorpcia. Špecifické správanie koloidných systémov sa tiež prejavuje pri interakcii s elektromagnetickým žiarením.<sup>3</sup>

### 1.3.1 Klasifikácia koloidných disperzií

V koloidnej chémii môžeme označovať všetky sústavy zodpovedajúce stupňu disperzity príznačné pre koloidné systémy ako sóly. Sústavy, kde je disperzné prostredie tvorené plynom nazývame aerosóly. Sústavy s kvapalným disperzným prostredím nazývame lyosóly. Koloidné disperzie môžeme taktiež roztriediť do niekoľkých kategórií. Podľa skupenského stavu ich môžeme rozdeliť do nasledujúcich charakteristických ôsmich skupín (Tab.1).<sup>1</sup>

Disperzný podiel	Disperzné prostredie	Značka koloidnej disperzie	Názov koloidnej disperzie
plyn	plyn	g/g	neexistuje ako koloid
kvapalina	plyn	l/g	aerosóly, hmla, dážď
pevná látka	plyn	s/g	aerosóly, dym, prach
plyn	kvapalina	g/l	peny
kvapalina	kvapalina	l/l	emulzie
pevná látka	kvapalina	s/l	lyosóly, suspenzie
plyn	pevná látka	g/s	tuhé peny, pórovité látky
kvapalina	pevná látka	l/s	tuhé emulzie
pevná látka	pevná látka	s/s	tuhé sóly

Tab.1 Klasifikácia podľa skupenského stavu disperzného podielu a prostredia<sup>1</sup>

Koloidné sústavy, ktoré pozostávajú z kvapalného disperzného prostredia a z pevného disperzného prostredia, čo sú lyosóly, delíme ďalej na lyofóbne, lyofilné a asociatívne.

Lyofóbna koloidná sústava je charakteristická ostro vymedzeným rozhraním, obsahuje zväčša anorganické látky a je termodynamicky nestála. Je ireverzibilná, pretože po odstránení disperzného prostredia koagulujú a následným pridaním kvapaliny ich nemožno previesť na pôvodnú koloidnú sústavu. Táto sústava sa delí na dve skupiny – hydrofóbnu a organosóly.<sup>1</sup>

U hydrofóbnej sústavy je disperzné prostredie tvorené vodou, u organosólov je disperzné prostredie tvorené organickou zlúčeninou.

Lyofilná koloidná sústava je tvorená vysokomolekulárnymi látkami a jej fázové rozhranie sa rozprestiera do väčšej šírky. Je termodynamicky stabilná a reverzibilná, teda vratná. Patria sem napríklad roztoky bielkovín či polysacharidov. Ak je u lyofilnej sústavy disperzné prostredie tvorené vodou, hovoríme o hydrofilnej koloidnej sústave.

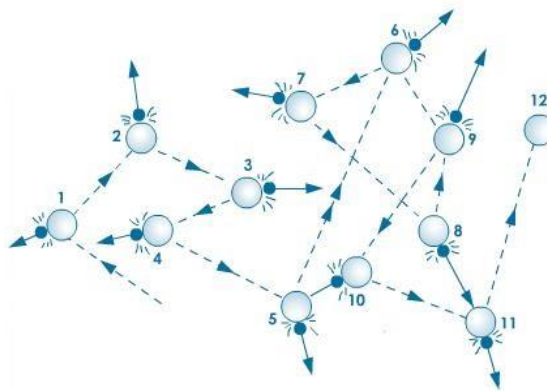
Poslednú skupinu tvorí asociatívna koloidná sústava. Ide o sústavu, ktorá vzniká spájaním molekúl povrchovo aktívnych látok do častíc veľkosti koloidov, ktoré sa nazývajú micely. Asociatívne koloidy nemajú presne vymedzené fázové rozhranie. Nazývajú sa taktiež polokoloidy. Patria medzi reverzibilné systémy. Príkladom asociatívnych koloidov môžu byť disperzie syntetických zmáčadiel, surfaktantov, ale aj mydlá či farbivá. Používajú sa na čistenie či odmasťovanie a väčšina z nich je rozpustná vo vode.<sup>2,3,1</sup>

## **2. Kinetické vlastnosti koloidných sústav**

### **2.1 Brownov pohyb**

Robert Brown, anglický botanik, v roku 1827 prvýkrát popísal, že sa rozptýlené častice v koloidných a mikroheterogénnych sústavách pohybujú chaoticky, keď sledoval mikroskopom suspenziu peľových zrníčok vo vode. O pár rokov neskôr na tento popis nadviazali Gouy a Exner, ktorý tvrdili, že podstatou Brownovho pohybu je tepelný pohyb molekúl disperzného prostredia. Tvrdenie o Brownovom pohybe v roku 1905 posilnili Einstein a Smoluchowski svojimi teoretickými výpočtami a experimentálne sa to podarilo dokázať Perrinovi a Svedbergovi.<sup>4</sup>

Dnes môžeme Brownov pohyb definovať ako pohyb častíc, ktorý vyvolali nárazy molekuly disperzného prostredia do koloidných častíc vplyvom tepelného pohybu. Čím sú častice menšie a teplota vyššia, tým je pohyb intenzívnejší. S rastúcou veľkosťou a hmotnosťou častice je čoraz pravdepodobnejšia kompenzácia nárazov. U koloidných častíc je pravdepodobnosť kompenzácie nárazov veľmi malá, pretože získavajú oveľa menší počet nárazov a pohybujú sa v prevládajúcej výslednici pôsobenia. Prejavom Brownovho pohybu sú sedimentácia a difúzia, no taktiež má tento pohyb značný vplyv na stabilitu koloidných sústav.<sup>5</sup>



Obr.1. Schéma Brownovho tepelného pohybu<sup>6</sup>

## 2.2 Difúzia

Difúzia je ireverzibilný dej, ktorým sa v sústave vyrovnávajú koncentračné rozdiely atómov, iónov, molekúl či koloidných častíc. Hnacou silou je rozdiel chemických potenciálov difundujúcej látky v rôznych častiach sústavy. Smer difúzie je vždy z prostredia vyššej koncentrácie do prostredia nižšej koncentrácie, pričom sa dej zastaví, až sa koncentrácie úplne vyrovnajú. Difúziu môžeme matematicky vyjadriť prvým Fickovým zákonom (1):

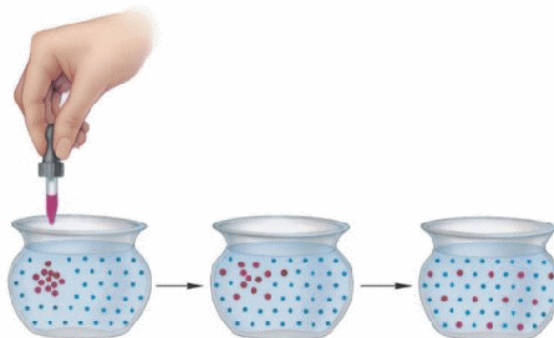
$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

pričom  $S$  je plocha kolmá na smer difúzie,  $D$  je difúzny koeficient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $dn/dt$  je látkové množstvo difundujúcej látky v čase a  $dc/dx$  je koncentračný gradient.

Difúzny koeficient si môžeme vypočítať nasledujúcou Einsteinovou rovnicou (2):

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

pričom  $k$  je Boltzmanova konštanta,  $T$  je termodynamická teplota a koeficient trenia  $B$  platí Stokesova rovnica:  $B = 6\pi\eta r$ , kde  $r$  je polomer symetrickej častice a  $\eta$  je viskozita prostredia.<sup>3</sup>



Obr.2 Schematické znázornenie difúzie<sup>7</sup>

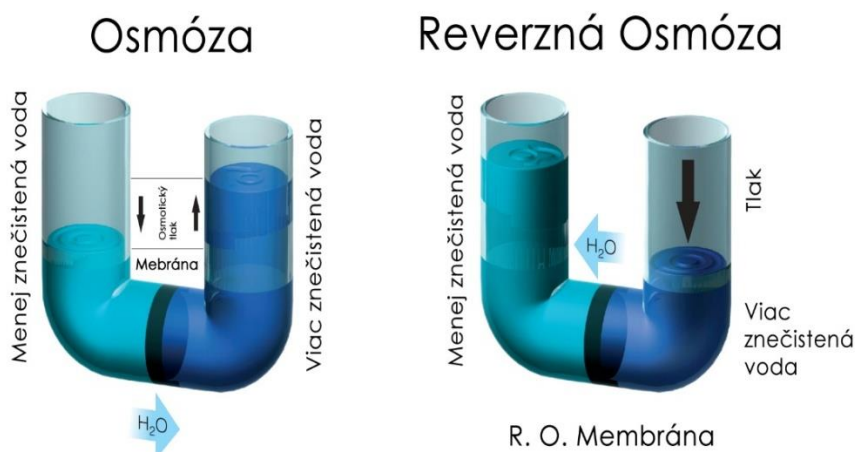
## 2.3 Osmóza

Za osmózu sa považuje dej, ku ktorému dochádza pri vyrovnávaní koncentrácií roztokov, ktoré prechádzajú cez polopriepustnú, teda semipermeabilnú membránu. Cez ňu dokážu prechádzať iba molekuly rozpúšťadla. Smer osmózy pôsobí proti smeru koncentračného gradientu – z prostredia s nižšou koncentráciou do prostredia s vyššou koncentráciou. Hnacou silou pohybu molekúl rozpúšťadla je osmotický tlak, ktorý je možné vypočítať pomocou van't Hoffovej rovnice (3):

$$\pi = cRT \quad (3)$$

pričom  $c$  je molárna koncentrácia [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ],  $R$  je univerzálna plynová konštanta a  $T$  je termodynamická teplota.

Ak na roztok, ktorý je oddelený polopriepustnou membránou od čistého rozpúšťadla, pôsobí väčší ako osmotický tlak, dochádza ku prúdeniu rozpúšťadla opačným smerom ako pri osmóze – do oddelenia čistého rozpúšťadla, ide o reverznú osmózu. Na princípe osmózy sú založené separačné metódy ako dialýza, ultrafiltrácia, elektrodialýza a elektrofiltrácia.<sup>2,3</sup>



Obr.3 Schematické znázornenie osmózy a reverznej osmózy<sup>8</sup>

## 2.4 Sedimentácia

Sedimentácia alebo usadzovanie je dej, pri ktorom dochádza ku pohybu koloidných častíc v smere pôsobenia gravitačnej sily  $F_g$ . Pohyb častíc závisí od ich veľkosti, tvaru prostredia, v ktorom vykonávajú pohyb.

Častice sa najskôr pohybujú zrýchleným pohybom dôsledkom prevýšenia gravitačnej sily nad trecou, no čím rýchlejšie sa dispergované častice pohybujú, tým viac narastá aj trecia sila.

Po istom čase nastane okamih, kedy sa obe sily vyrovnajú a dochádza ku konštantnej rýchlosti sedimentácie pod vplyvom gravitačného poľa, ktorej hodnotu môžeme podľa vypočítať podľa rovnice (4):

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (4)$$

pričom  $r$  je polomer dispergovaných častíc,  $\rho$  je hustota dispergovaných častíc,  $\rho_0$  je hustota disperzného prostredia,  $g$  je gravitačné zrýchlenie a  $\eta$  je viskozita.

Sedimentačná rovnováha nastáva, ak sa je rýchlosť sedimentácii rovná rýchlosti difúzie. Je možné ju urýchliť ultracentrifugáciou, pri ktorej je gravitačná sila nahradená silou odstredivou a častice sedimentujú rýchlejšie.<sup>1,3</sup>

### 3 Optické vlastnosti koloidných sústav

Interakcie svetla s disperznými sústavami nám dávajú možnosť študovať rôzne javy, ktoré nám umožňujú chápať základné poznatky o charakteristických vlastnostiach dispergovaných častíc, ale aj o medzimolekulových silách medzi disperzným podielom a prostredím. Vďaka nim je možné určiť veľkosť, morfológiu, ale aj stupeň agregácie častíc.

Svetelné lúče, ktoré dopadajú na danú disperznú sústavu, sa môžu rozptýliť alebo môžu byť absorbované sústavou. Tieto javy sú nelineárne závislé na veľkosti prítomných častíc v koloidnej sústave.<sup>1</sup>

#### 3.1 Absorpcia žiarenia

O absorpcii žiarenia hovoríme, ak dôjde ku pohlteniu kvanta energie elektromagnetického žiarenia, pričom nastane zmena energetických stavov valenčných a väzbových elektrónov, pričom molekuly prechádzajú na vyššie energetické hladiny, teda ku zvýšeniu vnútornej energie molekúl systému, ktorá sa mení na tepelnú energiu. Výpočet absorpcie žiarenia popisuje Lambert – Beerov zákon (5):

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = \epsilon cl \quad (5)$$

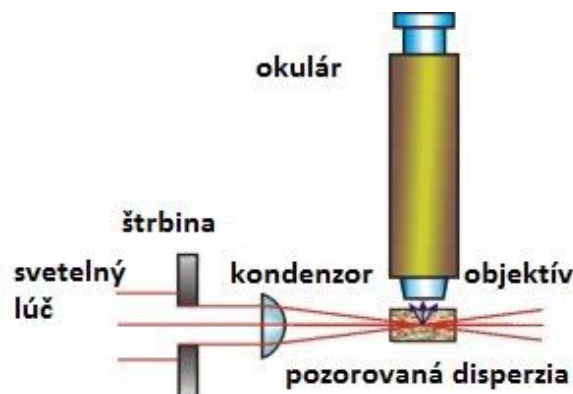
kde  $I$  je intenzita žiarenia, ktoré prešlo látkou,  $I_0$  je intenzita dopadajúceho žiarenia,  $T$  je transmitancia,  $\epsilon$  je molárny absorpčný koeficient,  $c$  je koncentrácia látky a  $l$  je hrúbka vrstvy, ktorou lúč prechádza.<sup>1,2,3</sup>

## 3.2 Rozptyl žiarenia

Už v roku 1869 pozoroval John Tyndall, írsky fyzik, rozptyl žiarenia. Jav, ktorý bol po ňom pomenovaný sa nazýva Tyndallov efekt. Je to jav, kedy sa zväzok lúčov prestupujúci cez sústavu, v ktorej sú rozptýlené častice, stáva v dôsledku rozptylu svetla na časticiach pri bočnom sledovaní viditeľným.

Pri dostatočnej veľkosti častíc naše oko dokáže vnímať každú časticu ako žiariaci bod, ktorý sa pohybuje chaoticky na čiernom pozadí. Ak sú častice menšie, oko vníma iba rozptýlený kužeľ.

Tyndallov efekt našiel využitie na skúmanie vlastností rozptýlených častíc, ak ich z boku osvetlíme v ultramikroskope.<sup>1</sup>



Obr.4 Schematické znázornenie ultramikroskopu<sup>9</sup>

Rozptyl žiarenia sa od absorpcie líši tým, že nedochádza pri pohltení kvanta energie ku zmene energetických stavov, no kvantum prijatej energie sa hneď vyžiari náhodne všetkými smermi bez zmeny vlnovej dĺžky. Rozptyl žiarenia preto zahŕňa podľa situácie odraz, lom, ohyb a taktiež interferenciu svetla.

Mechanizmus rozptylu svetla závisí na indukcii elektrického dipólu v častici vplyvom elektromagnetického poľa, pričom tento indukovaný dipól vysiela žiarenie rovnakej vlnovej dĺžky akú malo dopadajúce žiarenie. Keďže pritom dochádza aj ku čiastočnej polarizácii odrazeného lúča, platí pre zmenšenie intenzity primárneho lúča za predpokladu, že dochádza iba k rozptylu svetla tento vzťah (6):

$$-\log \frac{I}{I_0} = \tau l \quad (6)$$

pričom  $I$  je intenzita dopadajúceho žiarenia,  $I_0$  je intenzita zoslabenia,  $\tau$  je turbidita, ktorá je mierou energie, ktorá sa pri postupe svetelného lúča vrstvou suspenzie o jednotkovej hrúbke  $l$  rozptýli na všetky strany tohto lúča. Závisí na veľkosti, tvare častíc aj na vlnovej dĺžke.<sup>3</sup>



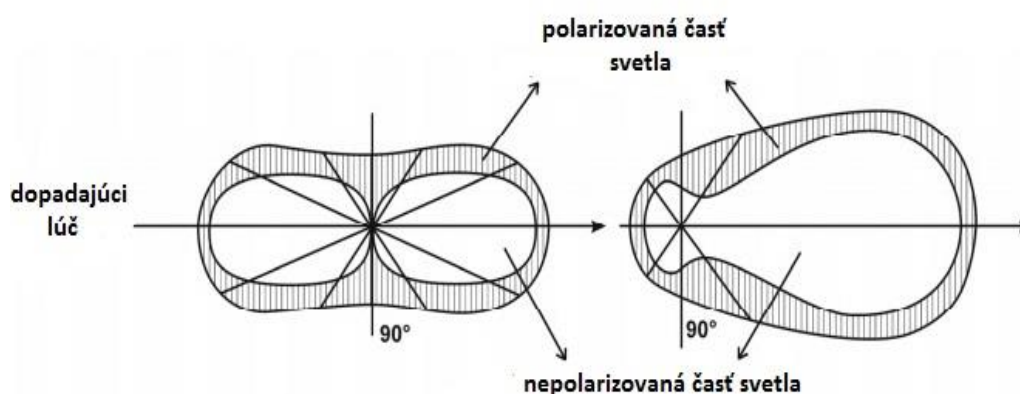
V roku 1871 John W. Rayleigh, britský fyzik, popísal rozptyl žiarenia, pričom túto teóriu aplikoval na veľmi zriedené systémy, kde sú dostatočne malé guľové častice, ktoré sú od seba dostatočne vzdialené a nie sú schopné vlastnej absorpcie.

Z tejto teórie vyplýva, že intenzita rozptýleného žiarenia vertikálne polarizovanej zložky je priamo úmerná polarizabilite častice  $\alpha$ , a zároveň je v nepriamej úmere s vlnovou dĺžkou  $\lambda^4$  (7):

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_v = \frac{16\pi^4}{r^2\lambda^4} \cdot \left(-\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \quad (7)$$

pričom  $r$  je vzdialenosť od detektoru a  $\epsilon_0$  je permitivita vákuu.

Rozptyl svetla popísal aj nemecký fyzik Gustav Mie v roku 1908, ktorý sa pokúšal vysvetliť zmenu sfarbenia zlatých častíc vo vode. Podľa jeho teórie môžeme rozptyl žiarenia znázorniť pomocou vektorových diagramov, v ktorých sa vynáša intenzita nepolarizovaného a polarizovaného svetla, ktorá je vyjadrená vhodnou veličinou, v podobe rádius vektorov, ktoré smerujú na všetky strany smerom od bodu, ktorý zobrazuje časticu a konce vektorov sa spájajú plnou čiarou.<sup>1,3,5</sup>



Obr.5 Mieho diagramy pre rozptyl žiarenia a.) časticou  $d \ll \lambda$  a b.) časticou s  $d \approx \lambda$

Z Mieho vektorových diagramov (Obr.5) môžeme vidieť, že pri malých časticach je intenzita rozptýleného žiarenia pod uhlom  $90^\circ$  najmenšia a najväčšia je v smere a v protismere dopadajúceho lúča. Ak ide o väčšie častice, intenzita rozptýleného žiarenia je najmenšia pre uhly väčšie ako  $90^\circ$ .<sup>3</sup>

## 4 Elektrické vlastnosti koloidných sústav

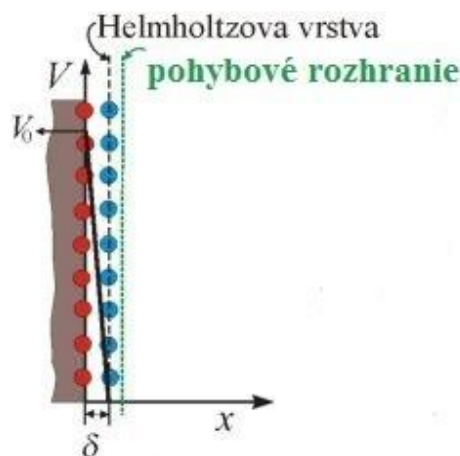
Elektrický náboj, ktorý sa nachádza na povrchu častíc, je jedným z najdôležitejších pôvodcov kinetickej stability koloidných disperzií. Vlastnosti každej fázy však závisia na druhu častíc a na silách, ktoré na častice pôsobia. Odlišné vlastnosti a štruktúra je v oblasti na rozhraní dvoch fáz, kde je taktiež nehomogenita prostredia. So vzdáľovaním od rozhrania sa nehomogenita znižuje.<sup>1</sup>

### 4.1 Elektrická dvojvrstva

Na hranici dvoch fáz nastáva iné usporiadanie nábojov ako vo vnútri fáz a vytvára sa tak elektrická dvojvrstva, čo je priestorové rozdelenie dvoch vrstiev nábojov, ktorých znamienka sú opačné.

Helmholtz, nemecký fyzik, bol prvým človekom, ktorý priniesol prvú predstavu o štruktúre elektrickej dvojvrstvy. Jeho predstavu (Obr.6) možno chápať ako dve k sebe priliehajúce rovnobežné dosky nabitého kondenzátora. Prvú tvoria ióny fixované na povrchu pevnej fázy, ktoré určujú potenciál danej vrstvy. Druhú dosku tvoria opačne nabité ióny kvapalnej disperzie.<sup>1,3,2,11</sup>

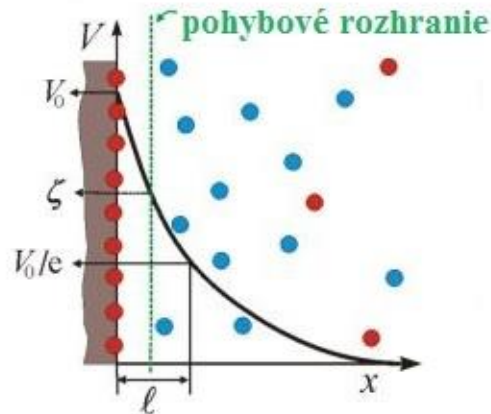
Táto teória zlyháva na predpoklade, že dvojvrstva je nehybná, čo nie je možné vzhľadom na tepelný pohyb molekúl disperzného prostredia.



Obr.6 Schématické znázornenie Helmholtzovho modelu elektrickej dvojvrstvy<sup>10</sup>

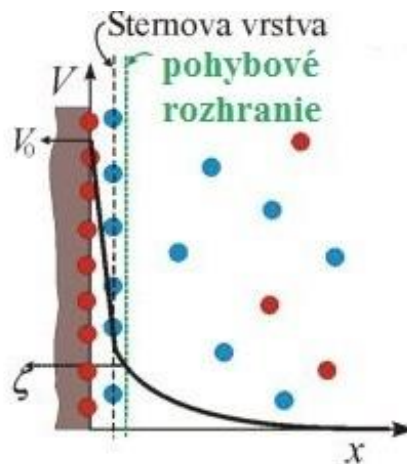
Helmholtzovu teóriu nahradila teória difúznej dvojvrstvy (Obr.7), na ktorej sa podieľali v roku 1910 a 1930 Goüy a Chapman.

Ani táto teória však nebola bezchybná, keďže sa elektróny tvoriace elektrickú dvojvrstvu vnímali ako bodové náboje, následkom čoho boli nesprávne vypočítané vysoké koncentrácie nábojov v blízkosti fázového rozhrania.<sup>11</sup>



Obr.7 Schematické znázornenie Goüy - Chapmanovho modelu<sup>10</sup>

Až v roku 1924 zaviedol Stern pojem hrúbka adsorbovanej vrstvy, ktorá odpovedá hodnote iónových polomerov. V elektrickej dvojvrstve (Obr.8) je možné vymeniť kompaktnú časť, ktorá je bližšie k povrchu, kde pôsobia adsorpčné sily.<sup>1,3</sup> Druhou vymeniteľnou časťou je difúzna, ktorá je ďalej od povrchu a je možné zanedbať adsorpčné sily.



Obr.8 Schematické znázornenie Sternovho modelu<sup>10</sup>

Keďže majú koloidné častice povrchový náboj, medzi ich povrchom a roztokom, nastáva potenciálový rozdiel, ktorý delíme na dva druhy. Prvým je elektrochemický potenciál, ktorého hodnota je potenciálovým rozdielom povrchu častice a objemom kvapaliny.

Druhým je elektrokinetický potenciál  $\zeta$ , ktorý sa tiež nazýva zeta potenciál, ktorého hodnota je daná potenciálovým rozdielom objemom kvapaliny a tenkou vrstvou protiiónov, ktorá je viazaná medzi kompaktnou a difúznou časťou elektrickej dvojvrstvy.

S rastúcou absolútnou hodnotou elektrokinetického potenciálu rastie taktiež stabilita koloidnej sústavy.<sup>12</sup>

## 4.2 Elektrokinetické javy

Už začiatkom 19. storočia sa prvýkrát pozorovali elektrické vlastnosti koloidných sústav pri štúdiu elektrolýzy. Najskôr bola objavená elektroosmóza a elektroforéza a neskôr sedimentačný a prúdový potenciál. Tieto deje nazývame elektrokinetickými javmi, ktoré vlastne nasvedčujú tomu, že fázové rozhranie medzi koloidnou časticou a kvapalnou fázou je obvykle elektricky nabité.<sup>1</sup>

Častice disperznej fázy, ktoré majú nenulový povrchový náboj, sa pod vplyvom vonkajšieho elektrického poľa pohybujú v závislosti na znamienku náboja ku kladnej alebo zápornej elektróde.<sup>12</sup>

### 4.2.1 Elektroosmóza

Elektroosmóza je jav, pri ktorom je disperzné prostredie tvorené nepohyblivou tuhou fázou a pod vplyvom vonkajšieho elektrického poľa dochádza ku pohybu kvapalnej disperznej fáze. Tento jav sa využíva najmä v stanovovaní látok pri kvantitatívnej a kvalitatívnej analýze, no uplatňuje sa aj v priemyselnej oblasti.<sup>1,3</sup>

### 4.2.2 Elektroforéza

Princípom elektroforézy je pohyb častíc v prostredí, kde je konštantná hodnota elektrického potenciálu, kedy sa častice pohybujú na základe rôznej pohyblivosti rôznou rýchlosťou.

Delí sa na voľnú a zónovú, pričom zónová elektroforéza je spoľahlivejšia, keďže vzorky sú nanosené na nosiči, ktorým je napríklad filtračný papier, chromatografický papier, gél z agaru, škrobový gél alebo polyakrylamidový gél. Táto metóda sa využíva ku separácii koloidných častíc.<sup>1</sup>

### 4.2.3 Sedimentačný a prúdový potenciál

Ak preteká roztok elektrolytu kapilárou pôsobením vonkajšej mechanickej sily, nastáva prúdový potenciál. Je to rozdiel elektrických potenciálov medzi obidvoma koncami kapiláry.

Pri sedimentácii elektricky nabitých častíc dochádza ku vzniku elektrického potenciálového rozdielu medzi elektródami, ktoré sú umiestnené v rôznej výške stĺpca častíc, ktoré sa usadzujú.<sup>1,3</sup>

### 4.3 Stabilita koloidných sústav

O stabilite koloidných sústav môžeme hovoriť vtedy, ak je schopná odolávať spájaniu dispergovaných častíc do väčších útvarov, ktoré sa nazývajú agregáty. Agregáty následne sedimentujú. Zmena štruktúry, rozdeľovanie častíc podľa ich rozmerov či stupeň disperzity je následkom vzniku agregátov.<sup>1</sup>

Keďže majú častice disperznej fázy veľký povrch, koloidná sústava má prebytok povrchovej energie, tým pádom sú interakcie medzi časticami a disperzným prostredím slabé. Existencia fázového rozhrania je následkom prebytku povrchovej energie, preto sa koloidná sústava nachádza v metastabilnom stave. Ak sa však častice dostanú do stavu s nižšou povrchovou energiou, je nutné prekonať určitú energetickú bariéru. Energia, ktorú je nutné dodať na prekonanie energetickej bariéry sa nazýva aktivačná energia, vďaka ktorej dochádza ku spájaniu častíc. Vznik stabilnej koloidnej sústavy môžeme doceliť tak, že vytvoríme takú energetickú bariéru, ktorá bude brániť spájaniu častíc.<sup>3</sup>

V koloidnej disperzii medzi časticami disperznej fázy dochádza ku príťažlivým, ale aj ku odpudivým medzimolekulovým silám. Výslednica pôsobiacich síl sa nazýva krivka interakčnej energie (Obr.9), pričom  $H$  predstavuje vzdialenosť častíc. Na krivke sa nachádza minimum energie označenej  $M_1$ , pri ktorom sú častice koloidnej sústavy spojené vplyvom silných príťažlivých síl a nie je ich možné reverzibilne previesť do koloidnej formy. Toto spájanie častíc sa nazýva koagulácia, pričom vzniknutý útvar nazývame koagulát.<sup>3</sup>

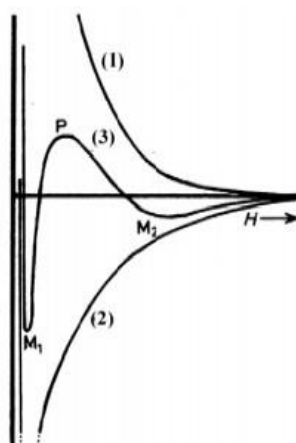
Ak je vzdialenosť častíc vo vzdialenosti, kedy interakčná krivka dosahuje maximum označené písmenom  $P$ , koloidná sústava je stabilná, pretože prevažujú odpudivé medzimolekulové sily nad silami príťažlivými.<sup>3</sup>

Maximum energie zodpovedá energetickej bariére, ktorá zabraňuje spájaniu častíc. S ďalšou rastúcou vzdialenosťou častíc klesá veľkosť príťažlivých a odpudivých síl, tým pádom klesá aj hodnota interakčnej energie. <sup>3</sup>

Sekundárne minimum, označené ako  $M_2$ , predstavuje spájanie častíc, ktorým vznikajú útvary častíc názvom flokuláty. Častice vo flokulátoch sú medzi sebou pútané slabými silami a je ich možné reverzibilne previesť do koloidnej formy tým, že ich od seba oddelíme. Flokuláty však nemôžu prejsť na koaguláty, pretože im v tom bráni dostatočná energetická bariéra. Flokulácia a koagulácia sa dokopy nazývajú jednotným názvom - agregácia a vzniknuté útvary označujeme ako agregáty. <sup>1</sup>

Následkom príťažlivých síl pôsobia medzi molekulami van der Waalsove interakcie, ktoré súvisia s fluktuáciou elektrického náboja v molekule, pričom klesajú so šiestou mocninou vzdialenosti častíc. <sup>3,5</sup>

Následkom síl odpudivých pôsobia Bornove repulzie, ktoré klesajú až s dvanástou mocninou vzdialenosti častíc. Odpudivé sily majú zreteľne kratší dosah ako van der Waalsove sily. Bez odpudivých síl je energetická bariéra malá a ľahko dochádza k agregácii častíc. <sup>3</sup>



Obr.9 Schéma krivky interakčnej energie (3) v závislosti na rastúcej častíc H

(1)- krivka odpudivých síl, (2) – krivka príťažlivých síl

Odpudivé interakcie zabezpečujúce potrebnú energetickú bariéru sú charakterizované elektrickým nábojom na povrchu častice.

Toto elektrostatické odpudzovanie dvoch častíc môžeme vyjadriť Coulombovým zákonom: (8):

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (8)$$

$F$  je sila pôsobiaca medzi dvoma časticami,  $\epsilon_0$  je permitivita vákua,  $\epsilon_r$  relatívna permitivita,  $q_1$  a  $q_2$  sú náboje medzi časticami a  $r$  je vzdialenosť medzi nimi. Z rovnice vyplýva, že veľkosť sily medzi dvoma časticami je priamo úmerná veľkostiam súčinu nábojov a nepriamo úmerná druhej mocnine vzdialenosti medzi nimi.<sup>3</sup>

### 4.3.1 Koagulácia stabilizovaných koloidných sústav

Destabilizácia koloidnej sústavy by nastala, ak by bol pridaný do stabilizovanej koloidnej sústavy elektrolyt, ktorý by znížil elektrokinetický potenciál alebo prípadne zrušil povrchový náboj.

Fyzikálny popis koagulácie koloidných častíc pôsobením elektrolytov, pri ktorom sa berú do úvahy prít'azlivé medzimolekulové interakcie a odpudivé elektrostatické sily povrchovo nabitých častíc sa nazýva DLVO.

Je pomenovaná podľa jej autorov, ktorí sú Derjagin, Landau, Verwey a Overbeek. DLVO – teória rozdeľuje koaguláciu na dva typy: neutralizačnú a koncentračnú koaguláciu.<sup>13</sup>

Neutralizačnú koaguláciu určujú adsorpčné javy. Počet naadsorbovaných iónov určuje veľkosť povrchového náboja, adsorpcia protiiónov potom vedie k poklesu veľkosti povrchového náboja. Koncentračná koagulácia je spôsobená stlačením elektrickej dvojvrstvy po prídavku elektrolytu, pričom dochádza ku zníženiu elektrokinetického potenciálu koloidných častíc.<sup>1,3</sup>

## 5 Príprava koloidných disperzných sústav

Príprava koloidných častíc vyžaduje dodanie energie vo forme chemickej reakcie či vysokej teploty, taktiež je nutné koloidné častice stabilizovať a zaistiť podmienky, ktoré budú zabraňovať agregácii, teda zhlukovaniu častíc. Metódy prípravy je možné všeobecne rozdeliť do dvoch skupín. Do prvej skupiny patria dispergačné metódy, kde je nutné pripraviť z makroskopickej látky častice koloidných rozmerov. Do druhej skupiny sa zaraďujú kondenzačné, pričom sa z analytických sústav pripravujú koloidné.<sup>1,3</sup>

## 5.1 Dispergačné metódy

Dispergačné metódy sa využívajú na prípravu koloidných častíc, ktoré sú založené na rozmetí hrubých častíc alebo iného materiálu na častice, ktorých veľkosť je rádovo v nanometroch. Dispergácia však neprebíha samovoľne, je nutné vynaložiť prácu, ktorá môže byť dodaná vo forme mechanickej práce alebo elektromagnetického žiarenia.<sup>1</sup>

Do tejto oblasti môžeme zaradiť rozmeľňovanie pomocou ultrazvuku, elektrické rozprašovanie, mechanické rozmeľňovanie, peptizáciu či laserovú abláciu.

Mechanické rozmeľňovanie - na prípravu koloidných častíc mletím sa používajú guľové mlyny, pričom v najúčinnjšom z nich obsahujú gule 30 - 40% objemu mlyna. Nevýhodou je nízky stupeň disperzity bez prídavku pomocných látok a ich kontaminácia. Postup je taký, že najprv sa pevná látka pred mletím rozmieša s disperznú kvapalinou na tuhú suspenziu.

V mlyne sa tieto častice najprv drvia tlakom, úderom alebo roztieraním. Následne sa vplyvom kinetickej energie rozomelú na koloidy, pričom vzniká jemný prášok v disperznom prostredí.<sup>1,3</sup>

Peptizačná metóda sa využíva u zrazenín, ktoré vznikli koaguláciou a je ich možné znova previesť do koloidnej formy. Niekedy postačuje zrazeninu premyť vodou, aby sa zbavila elektrolytov. Inokedy je nutné pridať peptizátor, čo je látka, ktorá stabilizuje koloidnú sústavu a funguje tak, že sa adsorbuje na povrchu častice. Peptizáciu je možné nazvať tiež opakom koagulácie.<sup>3</sup>

Elektrické rozprašovanie sa používa pri rozptyľovaní kovov v kvapaline. Z príslušných kovov sú zhotovené elektródy blízko pri sebe. Po prechode silného elektrického prúdu sa elektróda drobí za vzniku disperzie kovu.<sup>1</sup>

Princípom laserovej ablácie je pôsobenie laserového lúča na cieľový materiál, pričom dochádza k vytvoreniu koloidnej sústavy. Veľkosť častíc pomocou tejto metódy sa pohybuje rádovo od jednotiek po niekoľko desiatok nanometrov a je závislá na vlnovej dĺžke, intenzite daného laseru, použitom rozpúšťadle a na dĺžke ožarovania.<sup>14,3</sup>

Poslednou spomenutou metódou je rozmeľňovanie ultrazvukom, ktorej princípom je periodické stlačovanie a expanzia v látkach vyvolaná frekvenciou ultrazvuku. Častice sa pri tejto metóde rozpadávajú na koloidné rozmery.<sup>3</sup>



## 5.2 Kondenzačné metódy

Do druhej skupiny metód prípravy koloidných častíc patria metódy kondenzačné. Obvykle sa kondenzačná metóda prirovnáva ku kryštalizačnému deju a vzniknuté častice môžeme označiť ako kryštáliky. Prvé vznikajúce častice sa nazývajú zárodky. Nová fáza sa začne vylučovať až vtedy, ak presýtime celú sústavu. Na presýtenie sústavy sa používajú fyzikálne postupy ako je napríklad zmena rozpúšťadla, v ktorom má látka nižšiu rozpustnosť alebo postupy chemické, pričom reakciou dosiahneme nerozpustnosť látky. Medzi tieto postupy patrí napríklad zmena rozpúšťadla, v ktorom má látka nižšiu rozpustnosť.<sup>1,3</sup>

## 6 Kompozitné materiály

Kompozitný materiál (kompozit) je materiál, ktorý je zhotovený z dvoch alebo viacerých materiálov. Pozostáva z dvoch fáz, a to z matrice a plniva. Pripravuje sa najmä kvôli vylepšeniu alebo dosiahnutiu viacerých vlastností, ktoré nie je schopná dosiahnuť ani jedna súčasť takéhoto kompozitu. Kompozitný materiál tak môže byť vylepšený o pevnosť, silu, odolnosť voči korózii, izoláciu, konduktivitu, životnosť alebo váhu.<sup>15</sup>

Kompozitné materiály môžeme rozdeliť do niekoľkých skupín (Obr.10). Prvou skupinou sú vlákňité kompozity, ktoré sa zhodujú s matricou. Tie sa môžu ďalej deliť podľa toho, či majú krátke alebo dlhé vlákna. Druhou skupinou sú vrstevnaté kompozity, ktoré pozostávajú z vrstiev rôznych materiálov, treťou skupinou sú časticové kompozity, ktoré sú tvorené časticami v matrici a poslednou skupinou sú kombinácie niektorých alebo všetkých predchádzajúcich troch typov.<sup>15</sup>



j

Obr.10 Schematické znázornenie delenia kompozitov<sup>16</sup>

Kompozity je možné triediť aj na základe báz. Najtypickejším príkladom je kompozit tvorený na báze polyméru. Väčšina biologických systémov ako napríklad kosti, koža, drevo či bunky sú zložené z polymérov, ktoré spĺňajú mechanické či chemické funkcie. Okrem prírodných polymérov je množstvo polymérov syntetických ako napríklad kompozity s práškovým plnivom, kde patria oxidy kovov alebo kompozity vláknité, čo sú bavlnené, celulózové, grafitové alebo kovové.<sup>17</sup>

Ako konštrukčné materiály majú najväčší význam kompozity s kovovou maticou. Musia byť pevné a pružné. Nádejným využívaným systémom je Al – Al<sub>2</sub> Cu.<sup>17</sup>

## 6.1 Nanočastice medi

Nanočastice medi a mnohé iné ako napríklad zlata, striebra, paládia či platiny majú v súčasnosti širokú škálu použitia. Nanočastice medi majú vynikajúcu elektrickú a tepelnú vodivosť, nízke náklady na výrobu v porovnaní so zlatom alebo striebrom, antibakteriálnu účinnosť, katalytické správanie v heterogénnej katalýze či Ramanovej spektroskopii.<sup>18</sup>

Nanovodiče z medi sa používajú v oblasti nanoelektroniky a majú možnosti využitia v magnetických zariadeniach, nanosenzoroch, elektrónových žiaričov a iných elektronických aplikáciách. Veľké množstvo nanočastíc je pripravených najčastejšie disperziou vhodných polymérov, metódou odparovania rozpúšťadla a iónovou metódou želatinácie. Na výrobu veľmi malých častíc sa využíva ultrazvuk, laserová abelácia či UV žiarenie.<sup>18</sup>

Zistilo sa, že nulamocná meď je jedinečným katalyzátorom, ktorej účinnosť je pripisované ku jej charakteristickému vysokému pomeru povrchu častíc ku objemu. Hlavný problém spočíva v ich príprave a uchovávaní, pretože sú veľmi náchylné na oxidáciu v prítomnosti kyslíka.<sup>18</sup>

## 6.1.1 Príprava nanočastíc medi a ich stabilizácia

Nanočastice medi sa najčastejšie pripravujú chemickou redukcii mednatých iónov zo síranu mednatého alebo dusičnanu mednatého. Táto metóda je relatívne rýchla a jednoduchá. Ako redukčné činidlá sa používajú najčastejšie kyselina askorbová, tetrahydridoboritan sodný, fosfornan sodný alebo hydrazín.<sup>19</sup>

Z fyzikálnych metód sa na syntézu nanočastíc medi úspešne využíva ablácia pulzným laserom, vákuové naparovanie, mechanické mletie, ale aj plynová vaporizácia a hydrotermálna metóda.<sup>20</sup>

Zaujímavou metódou je biologická metóda, kde sa na syntéze nanočastíc medi podieľajú žijúce baktérie, huby či rastliny ako biofaktory. V roku 2010 boli sférické nanočastice medi vysyntetizované baktériou *Pseudomonas Stutzeri* o veľkosti 8-15 nm, o dva roky neskôr boli pripravené hubou *Penicillium aurantiogriseum*. U rastlín sa využíval ako redukčné činidlo síranu mednatého extrakt z listov magnólie, pričom vznikli častice veľké 40 – 100 nm.<sup>21</sup>

Stabilitu nanočastíc medi ovplyvňuje stupeň disperzity, koncentrácia disperzných častíc, skupenstvo a zloženie disperznej fázy a prostredia. Nanočastice medi je možné stabilizovať pred agregáciou a taktiež pred ich oxidáciou. Agregácii môžeme zabrániť použitím tiofenu alebo kyseliny polyakrylovej. Na ochranu nanočastíc medi pred oxidáciou sa používa kyselina askorbová alebo kyselina olejová.<sup>22</sup>

## 6.1.2 Katalytické vlastnosti nanočastíc medi

Na kovových koloidoch sa preukázalo, že katalytické vlastnosti a redoxný potenciál závisia na tvare, morfológii a veľkosti častíc. U nanočastíc medi pri redukcii 4-nitrofenolu sa preukázalo, že guľové nanočastice medi sú katalyticky aktívnejšie ako tyčinkové nanočastice. Čím sú nanočastice medi menšie, tým sú katalyticky účinnejšie.<sup>18,12</sup>

Heterogénna katalýza prebieha zväčša na povrchu katalyzátora a jeho účinnosť závisí na ploche povrchu. Preto sa na katalýzu používajú nanočastice s veľkým špecifickým povrchom a taktiež porézne látky na báze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  alebo aluminosilikátov.<sup>22</sup>

Katalytickú aktivitu je možné porovnávať medzi jednotlivými kovovými nanočasticami podľa rôznych kritérií ako napríklad chemické zloženie, morfológia, tvar alebo veľkosť. Katalytická aktivita je pozorovaná pomocou UV/VIS spektroskopie, pričom pokles píku za časový interval ukazuje katalytický účinok. Takýto katalyzátor však môže mať svoje negatívum v jeho náchylnosti k oxidácii. Pri vzniku oxidu na povrchu katalyzátora sa znižuje jeho aktívny povrch a taktiež jeho katalytický účinok.<sup>22</sup>

Zistilo sa, že nanočastice medi pripravené redukciou meďnatých iónov tetrahydridoboritanom sodným s prídavkom sodnej soli kyseliny polyakrylovej vykazujú výraznú katalytickú aktivitu, ktorá bola dokázaná redukciou 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanom sodným na aminofenol. Takto pripravené nanočastice medi sú chránené pred oxidáciou antioxidantami ako napríklad kyselinou olejovou či alkantiolmi.<sup>19, 22</sup>

Rozdiel v katalytickej aktivite nanočastíc medi sa zisťoval taktiež v závislosti na ich príprave. Nanočastice, ktoré boli pripravené pomocou zrážacej a gélovej metódy podporované oxidom kremičitým mali oveľa vyšší katalytický účinok ako nanočastice, ktoré boli pripravené impregnáciou.<sup>23</sup>

Tenké filmy nanočastíc medi, ktoré boli vytvorené na elektróde oxidu india a cínu s trimetoxysilánom sú jednotné a rovnomerne rozložené na povrchu elektródy. Zistilo sa, že majú vysoký elektrokatalytický účinok a sú využívané na redukciu dusitanu alebo oxidu dusnatého.<sup>24</sup>

## 6.2 Nanočastice oxidu zirkoničitého

Oxid zirkoničitý je známy v troch sústavách – jednoklonnej, tetragonálnej a kubickej. Jednoklonná je stabilná pri izbovej teplote, do tetragonálnej sústavy prechádza až pri teplote 1170°C a pri ďalšom zahrievaní nad teplotu 2370°C sa mení na kubickú sústavu. Oxid zirkoničitý má unikátne fyzikálne a chemické vlastnosti. Vyznačuje sa výbornou tepelnou a chemickou stabilitou, vysokou pevnosťou, nízkou tepelnou vodivosťou a vysokou odolnosťou voči korózii. Bol využívaný pri výrobe konštrukčných materiálov či palivových článkov.<sup>25</sup>

Oxid zirkoničitý sa okrem rôznych sústav vyskytuje aj v rôznych tvaroch. Známy je napríklad tyčinkový, trubicový, vlákniť, guľový či mezoporézny.

Syntéza nanočastíc oxidu zirkoničitého s optimálnou veľkosťou je v súčasnosti často skloňovanou otázkou.<sup>26</sup>

Poznáme viacero metód prípravy nanočastíc oxidu zirkoničitého. Jednoduchá metóda, pri ktorej vzniká tetragonálny oxid zirkoničitý sa nazýva sol-gél metóda. Ďalšími metódami syntézy sú hydrotermálna analýza, ktorej produktom sú nanočastice s rôznym chemickým zložením a úzkou distribúciou nanočastíc alebo sprejová pyrolýza.<sup>27,28</sup>

## **6.3 Nanokompozity medi na báze oxidov**

### **Nanokompozit Cu@Cu<sub>2</sub>O**

Kompozit Cu@Cu<sub>2</sub>O bol vysyntetizovaný pomocou medzifázovej hydrotermálnej metódy. Príprava je relatívne jednoduchá a ekonomicky nenáročná. Nanočastice medi sa najskôr pripravujú redukciami meďnatých iónov acetylacetonátom. Následne bol povrch oxidačne transformovaný na oxid meďný, čo má za následok core shell štruktúry Cu@Cu<sub>2</sub>O. Tento kompozit vykazuje katalytickú aktivitu pri redukcii 4-aminofenolu alebo 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanom sodným. Taktiež má elektronické a magnetické aplikácie.<sup>29</sup>

### **Nanokompozit Cu@CeO<sub>2</sub>**

Katalytické účinky sa prejavili aj pri kompozite Cu@CeO<sub>2</sub>, ktorý bol pripravený pomocou laserového odparovania a kondenzačnou metódou a slúži ako katalyzátor na oxidačné reakcie oxidu uhoľnatého. Charakterizovaný bol röntgenovou difrakciou a transmisnou elektrónovou mikroskopiou. Katalytická aktivita pre oxidačné reakcie oxidu uhoľnatého bola testovaná v rúrkovom reaktore, kde prúdila zmes oxidu uhoľnatého, argónu a kyslíka.<sup>30</sup>

### **Nanokompozit Cu@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Kompozit Cu@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vo forme prášku bol vyvinutý termochemickým procesom. Táto metóda využíva vo vode medené a hliníkové nitráty ako východiskového materiálu a skladá sa zo štyroch krokov. Najprv sa pripraví vodný roztok dusičnanu, ktorého rozprašovacím sušením sa pripraví počiatočný prášok.

Teplým vplyvom následne dochádza k rozkladu soli a v atmosfére vzduchu sa prebieha oxidácia na CuO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posledným krokom je redukcia oxidu medi na nulamocnú meď vodíkom. Tento kompozit sa využíva pre zlepšenie mechanických a elektrických vlastností.<sup>31</sup>

Transmisná elektrónová mikroskopia ukázala, že v tomto systéme sú medené kryštáliky obklopené jemnou disperziou nanočastíc Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ktorých veľkosť sa pohybuje okolo 10 nm. Veľkosť nanočastíc medi sa pohybuje okolo 50 nm.<sup>32</sup>

## **Nanokompozit Cu@SiO<sub>2</sub>**

Kompozit medi na báze oxidu kremičitého sa pripravuje sol-gél metódou a zistilo sa, že sú vysoko účinné v heterogénnej hydrogenizácii oxidu uhličitého, pričom sa oxid uhličitý premieňa na metanol a dioly. Kompozit je ako katalyzátor stabilný. Je však závislý na veľkosti častíc a pH.<sup>33</sup>

Ďalším spôsobom prípravy Cu@SiO<sub>2</sub> bola reakcia nanočastíc oxidu kremičitého a chloridu meďnatého pri izbovej teplote s katalyzátorom a bez katalyzátora. Výsledkom boli nanočastice SiO<sub>2</sub> o veľkosti 90 nm pokryté nanočasticami Cu. Nanokompozit bol skúmaný transmisnou elektrónovou mikroskopiou, röntgenovou a fotoelektrónovou spektroskopiou.<sup>34</sup>

## **Nanokompozit Cu@ZnO**

Jedným zo spôsobov prípravy kompozitu Cu@ZnO je redukcia pomocou vodíka. Na povrchu kompozitu sa však tvorí meď v oxidačnom stave I, ktorý zodpovedá za vysokú katalytickú aktivitu, avšak jeho stabilita je taktiež vysoká. Cu@ZnO bol testovaný na oxidáciu pevných častíc hmoty pod prúdom vzduchu medzi 25 – 800 °C.

Tento nanokompozit môže nájsť využitie ako súčasť výfukového katalytického systému, kde bude znižovať emisiu pevných častíc hmoty pri nízkej teplote. Okrem katalytickej aktivity má taktiež špecifické optické vlastnosti.<sup>35</sup>

# EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

## 7.1 Chemikálie

Na prípravu nanočastíc oxidu zirkoničitého boli použité chemikálie: chlorid zirkoničitý ( $\geq 99,5\%$  Sigma-Aldrich), hydroxid sodný – mikroperly (g.r., Lach-Ner).

Na prípravu kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> boli použité chemikálie: dihydrát dusičnanu meďnatého ( $\geq 99$  Sigma-Aldrich), hydroxid sodný - mikroperly (g.r., Lach-Ner), tetrahydridoboritan sodný ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), hydrazín (64 – 65% Sigma-Aldrich)

Na štúdium katalytickej aktivity boli použité chemikálie: 4-nitrofenol ( $\geq 99\%$  Sigma-Aldrich), tetrahydridoboritan sodný ( $\geq 98\%$  Sigma-Aldrich)

## 7.2 Prístroje a zariadenia

Digitálne analytické váhy (AND HM-120), pH meter (Eutech Instruments pH 700), elektromagnetická miešačka (Heidolph), UV/VIS Spektrometer (Analytik Jena, Germany), transmisný elektrónový mikroskop JEM 2010 (Jeol, Japan), rukavicový box, vákuová sušička (Mettler), laboratórna centrifúga (Hettich EBA 20), fotoaparát

## 7.3 Príprava nanočastíc oxidu zirkoničitého

Nanočastice oxidu zirkoničitého boli pripravené alkalickou hydrolyzou roztoku chloridu zirkoničitého.

Pri príprave nanočastíc oxidu zirkoničitého sa postupovalo nasledovným spôsobom. Do 50 ml odmernej banky bol pripravený roztok chloridu zirkoničitého o koncentrácii 0,05 mol/l a taktiež roztok NaOH o koncentrácii 5 mol/l. Výsledné pH reakčnej zmesi malo dosahovať hodnotu 10, takže ku 50 ml roztoku ZrCl<sub>4</sub> bolo za stáleho miešania na magnetickej miešačke pridaných 2 ml roztoku NaOH o koncentrácii 5 mol/l.

Vzniknutá zrazenina bola následne centrifugovaná, kde bola dvakrát premytá destilovanou vodou tak, aby sa zachoval pôvodný objem zmesi, a to 52 ml. Premytá zrazenina oxidu zirkoničitého bola po centrifugácii spätne dispergovaná v destilovanej vode, aby sa zachoval východiskový objem – 52 ml. Takto pripravené nanočastice mohli byť následne použité na ďalšiu prípravu kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub>.

## 7.4 Príprava kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub>

Na prípravu nanočastíc medi bola použitá metóda, ktorá je založená na chemickej redukcii meďnatých iónov redukčným činidlom, v tomto prípade roztokom tetrahydridoboritanu sodného alebo hydrazínom. Táto metóda je výhodnou, pretože môže byť riadený proces syntézy napríklad zvolením vhodného redukčného činidla, čím sa dosiahne požadovaná morfológia či veľkosť.

Kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> bol pripravený nasledovne. Do 50 ml kadičky umiestnenej na elektromagnetickej miešačke sa najprv vstriedlo 5 ml dusičnanu meďnatého o koncentrácii  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l, následne sa do nej pridalo príslušné množstvo destilovanej vody, 1 ml disperzie nanočastíc oxidu zirkoničitého, 3,5 ml hydroxidu sodného o koncentrácii 0,1 mol/l. Na záver sa nastriekalo redukčné činidlo o koncentrácii  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l, a to tetrahydridoboritan sodný alebo hydrazín o rôznych prídavkoch, v tomto prípade to bolo 5 ml; 7,5 ml; 10ml a 12,5 ml. Keďže objem reakčnej zmesi vždy prislúchal objemu 25 ml, množstvo destilovanej vody bolo pridávané v závislosti na prídavku redukčného činidla. Príprava kompozitu prebiehala za laboratórnej teploty a v alkalickom prostredí. Keď bola redukcia dokončená, kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> bol dvakrát oddelený centrifugáciou 4000 ot./min. a následne premytý roztokom hydroxidu sodného o koncentrácii 0,001 mol/l. Posledným krokom bolo novovzniknutý kompozit dispergovať v roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 0,001 mol/l.

Na záver boli takto pripravené vzorky kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> podrobené štúdiu jeho katalytickej aktivity a jeho základných charakteristík ako napríklad tvar a veľkosť častíc.



## 7.5 Katalytická aktivita kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub>

Ako vzorová reakcia na sledovanie katalytického účinku kompozitu bola vybraná redukcia 4-nitrofenolu na aminofenol pomocou redukčného činidla tetrahydridoboritanu sodného. Katalyzátorom tejto reakcie bol pripravený kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub>.

Najskôr bol pripravený roztok 4-nitrofenolu o koncentrácii  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l, ktorého pH bolo zvýšené na hodnotu 10. Následne boli do kremennej kyvety pridané 2 ml 4-nitrofenolu, 400  $\mu$ l destilovanej vody a 100  $\mu$ l kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub>. Kremennú kyvetu s reakčnou zmesou som vložila do UV/VIS spektrometra a rýchlo som vstrekla NaBH<sub>4</sub> o koncentrácii 0,02 mol/l. Absorpčné spektrum zaznamenávalo priebeh chemickej reakcie v pravidelnom časovom intervale 3 sekundy po dobu 180 sekúnd. Rozsah vlnových dĺžok bol od 280 do 550 nm. Na záver boli určené rýchlostné konštanty pre dané reakcie, ktoré boli stanovené zo závislosti poklesu absorbancie 4-nitrofenolu na čase. Z grafu bola určená funkcia, ktorej smernica predstavovala hodnotu rýchlostnej konštanty, ktorú bolo potrebné stanoviť.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUSIA

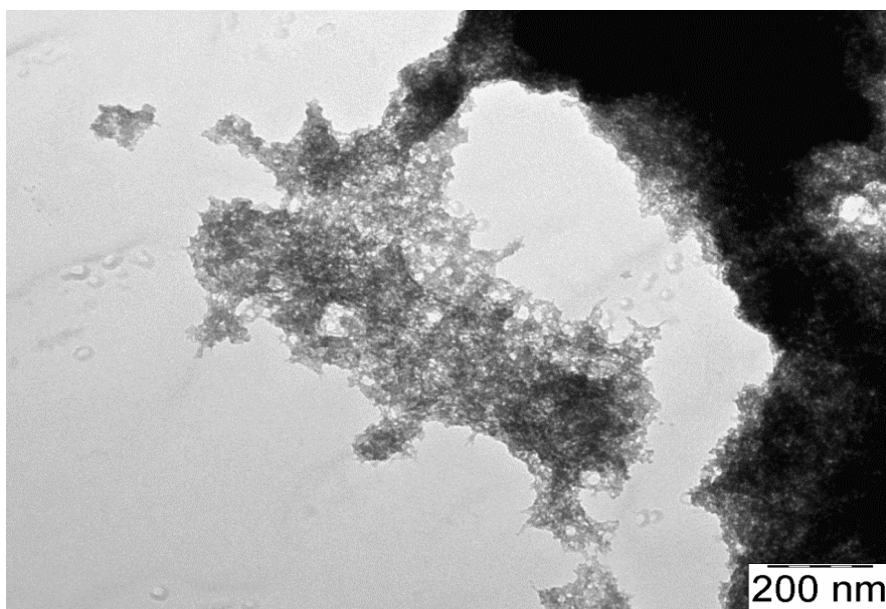
### 8.1 Príprava nanočastíc $ZrO_2$

Nanočastice oxidu zirkoničitého boli pripravené alkalickou hydrolyzou chloridu zirkoničitého roztokom hydroxidu sodného. Po ich príprave k nim nebolo pridané žiadne stabilizačné činidlo. Vzniknuté nanočastice po dosiahnutí pH hodnoty 10 sfarbením pripomínali mliečny zákal, ktoré po krátkom čase podľahli sedimentácii.



Obr. 11 Nanočastice oxidu zirkoničitého tesne po príprave

Na snímke z transmisného elektrónového mikroskopu s merítkom 200 nm (Obr.12) je zreteľne vidieť, že nanočastice  $ZrO_2$  sú veľmi malé o veľkosti asi 2 nm.



Obr.12 Snímok TEM nanočastíc  $ZrO_2$

## 8.2 Príprava kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub>

Na prípravu nanokompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> bola využitá chemická redukcia, ktorá je taktiež preferovaná pri syntéze samotných nanočastíc medi. Takto pripravené nanočastice medi majú veľkosť okolo 60 nm.<sup>22</sup>

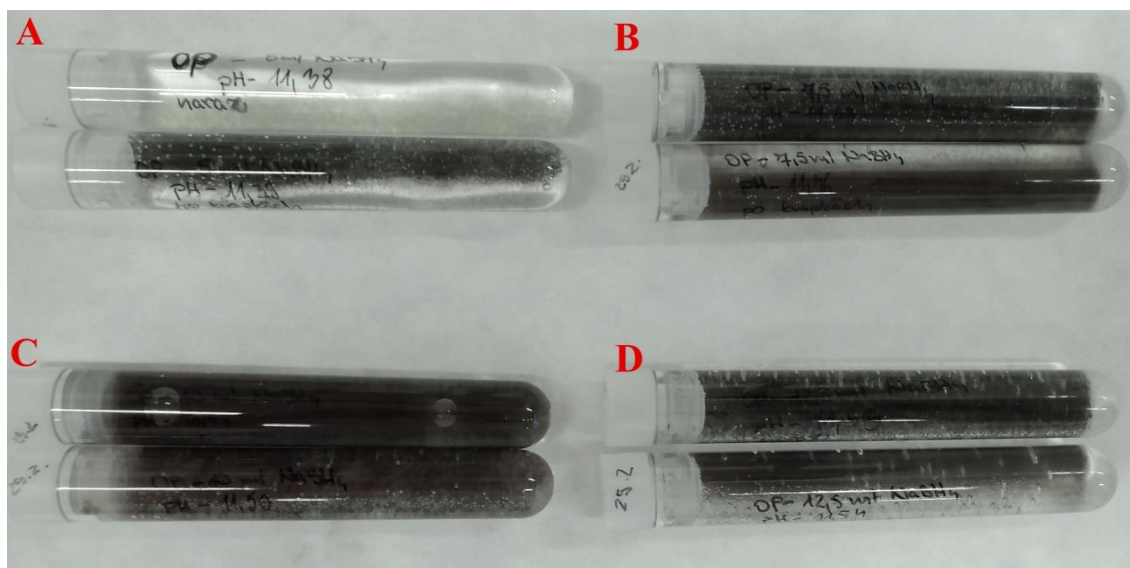
Vznik nanokompozitu tkvie v tom, že sa po pridaní redukčného činidla vyredukujú meďnaté katióny, ktoré sú v prítomnosti nanočastíc oxidu zirkoničitého. Následne sa vzniknuté nanočastice medi naviažu na prítomné nanočastice oxidu zirkoničitého, ktoré neskôr sedimentujú spolu s nanočasticami oxidu zirkoničitého.

Nanokompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> bol pripravovaný za použitia dvoch odlišných redukčných činidiel, odlišného prídavku, spôsobu pridávania redukčného činidla a taktiež za rôzneho pH. Bola sledovaná jeho stabilita, koagulácia a sedimentácia za laboratórnej teploty.

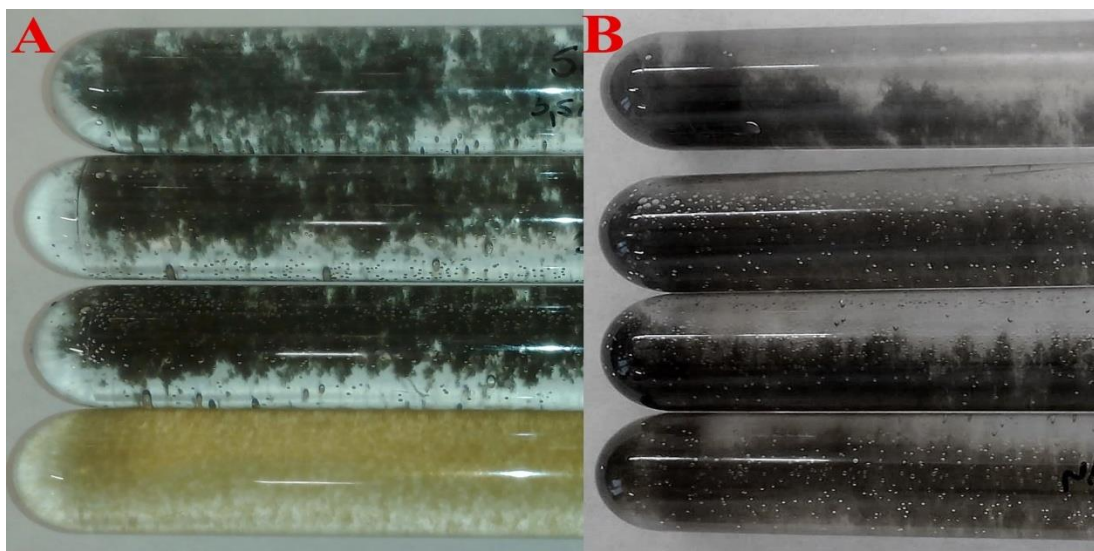
Najprv bol pripravený nanokompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> pomocou redukčného činidla tetrahydridoboritanu sodného. Vzorky boli postupne pripravované o prídavku 5 ml, 7,5 ml, 10 ml a 12,5 ml a to vždy s pridaním redukčnej látky naraz a po kvapkách. Pred prídavkom NaBH<sub>4</sub> sa vždy k reakčnej zmesi pridalo 3,5 ml roztoku NaOH o koncentrácii 0,1 mol/l, aby sa pH zachovalo v alkalickovej oblasti a nanokompozit ostal stabilný. Vzniknutý nanokompozit dosiahol čiernej farby, čo znamenalo vyredukované meďnaté ióny na príslušné nanočastice medi (Obr.13). Redukcia trvala 10 – 20 minút, pričom s narastajúcim objemom NaBH<sub>4</sub> sa doba redukcie skracovala. Tesne po vstreknutí NaBH<sub>4</sub> sa líšila iba vzorka s prídavkom 12,5 ml, ktorá sa ihneď sfarbila do žltohnedej farby (Obr. 14). Po cca 10 minútach sčernala obdobne ako ostatné vzorky. Príčinou prechodu cez žltohnedú farbu je prvotný vznik oxidu meďného, ktorý sa následne vyredukuje až na nanočastice medi.

Nanokompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> o rôznom prídavku NaBH<sub>4</sub> sa v hodnote pH líšil iba nepatrne. Všetky vzorky mali hodnotu pH v rozmedzí od 11,38 – 11,5 v závislosti na rastúcom prídavku NaBH<sub>4</sub>. Doba redukcie trvala dlhšie v prípade prídavku redukčnej látky naraz oproti prídavku po kvapkách, pretože dochádzalo ku skokovému navýšeniu hodnoty pH po prídavku redukčnej látky naraz, ktoré spomaľovalo redukciu. Preto mala redukcia nanokompozitu pripraveného pomocou 5 ml NaBH<sub>4</sub> s pridaním naraz (Obr.13 A) aj najdlhšie trvanie.

pH reakčnej zmesi sa po prídavku redukčnej látky navýšilo z hodnoty 10,5 na 11,38. Pri vyšších koncentráciách redukčnej látky sa vplyv zvýšenej hodnoty pH na rýchlosť redukcie neprejavoval.



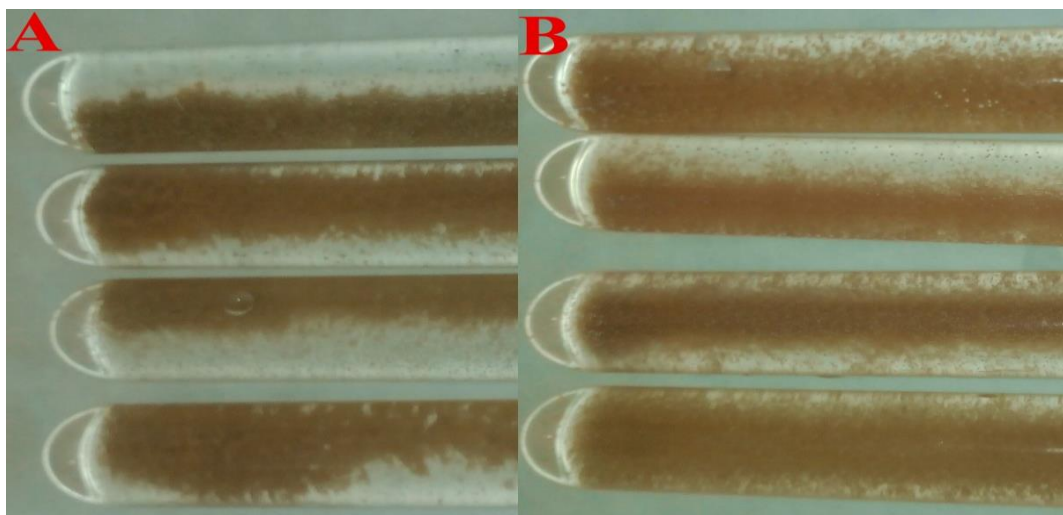
Obr.13 Kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> : A - 5 ml NaBH<sub>4</sub>; B - 7,5 ml NaBH<sub>4</sub>; C - 10 ml NaBH<sub>4</sub> a D - 12,5 ml NaBH<sub>4</sub>. Z každej dvojice je vrchná vzorka pripravená naraz a spodná po kvapkách



Obr.14 Kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub>: A – po príprave; B – po 10 minútach; objem NaBH<sub>4</sub> zhora 5 ml; 7,5 ml; 10 ml a 12,5 ml

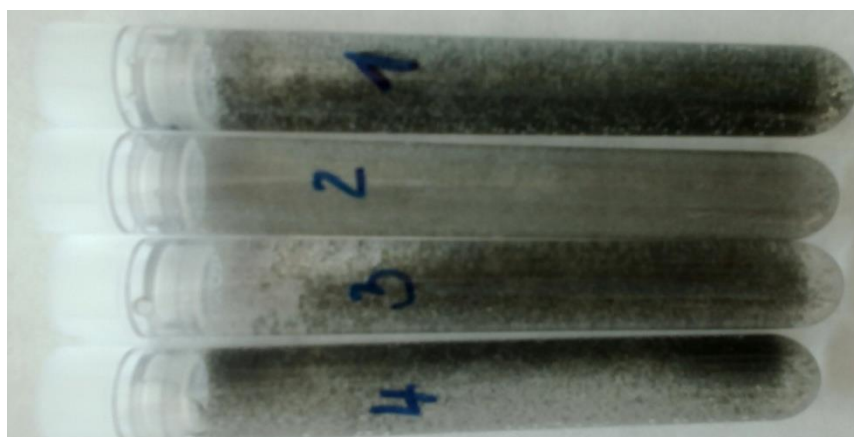
Následne bol pripravený nanokompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> redukčným činidlom N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Postup bol obdobný ako v prípade redukčného činidla NaBH<sub>4</sub>, avšak objem pridaného roztoku NaOH bol okrem 3,5 ml (Obr. 15) aj 1 ml (Obr.16).

Keďže roztok hydrazínu je podstatne slabšie redukčné činidlo, vzniknutý kompozit mal tesne po príprave oranžovohnedé sfarbenie, ktoré po 20 až 30 minútach iba minimálne stmavlo na hnedú farbu. Rozdiel vo farbe v závislosti na prídavku redukčného činidla nebol viditeľný. Vzorky s prídavkom roztoku NaOH o objeme 1 ml ( Obr. 15 B ) mali hodnotu pH od 10,97 do 11,00. Vzorky s prídavkom roztoku NaOH o objeme 3,5 ml (Obr.15 A ) mali hodnotu pH od 11,61 do 11,65.



Obr.15 Nanokompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> tesne po príprave: A - s prídavkom 3,5 ml NaOH a B - s prídavkom 1 ml NaOH o objeme N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zhora 5 ml; 7,5 ml; 10 ml a 12,5 ml

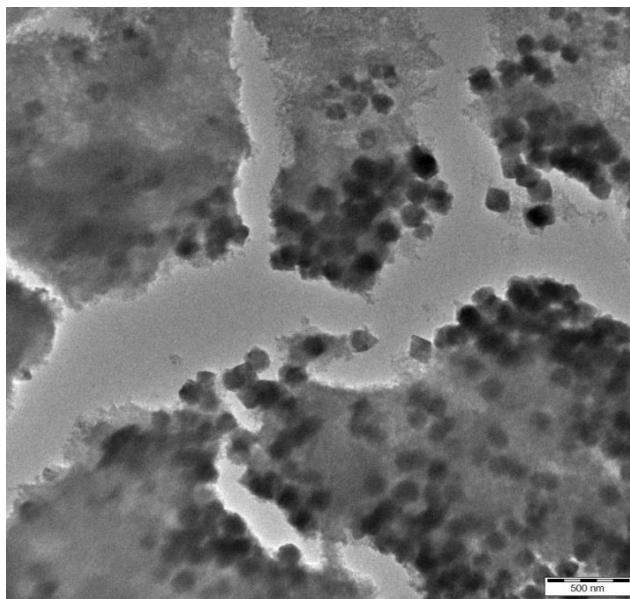
Po syntéze kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a NaBH<sub>4</sub> bol kompozit pripravený aj v opačnom poradí tetrahydridoboritanom sodným (Obr. 16) tak, že bol pridaný ako prvý a roztok dusičnanu meďnatého ako posledný. Redukcia prebehla v rovnakom čase, takže to nemalo vplyv na pH ani na stabilitu.



Obr.16 Kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> po príprave v opačnom poradí pomocou NaBH<sub>4</sub> zhora od najnižšieho prídavku

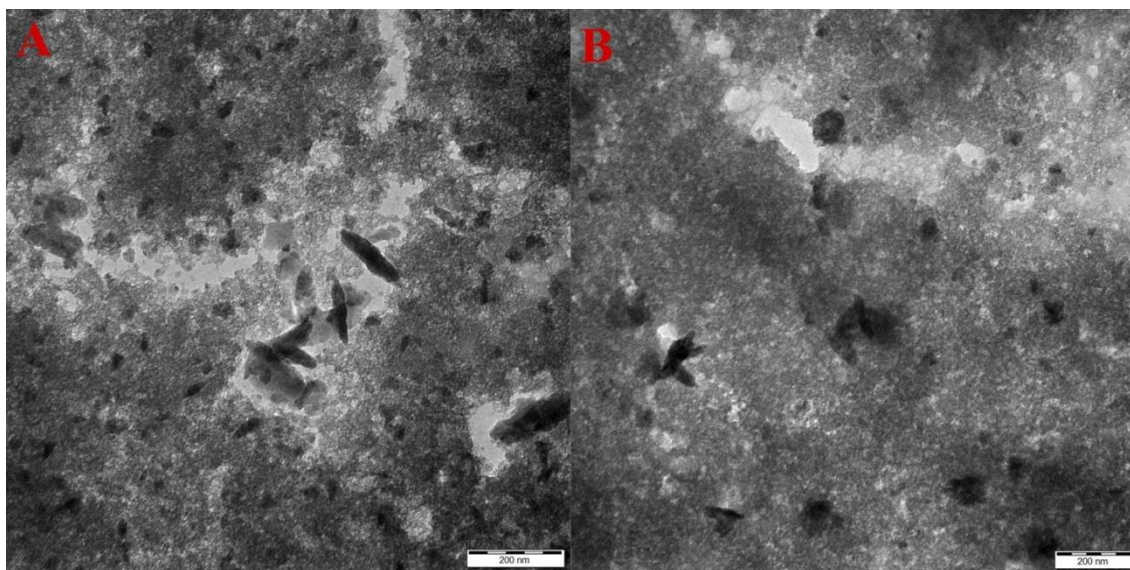


Na snímkach pripraveného kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> pomocou NaBH<sub>4</sub> z TEM (Obr.17) je zreteľne viditeľná sférická morfológia častíc (mierka na snímku 500 nm). Veľkosť nanočastíc medi sa pohybuje okolo 80 nm.



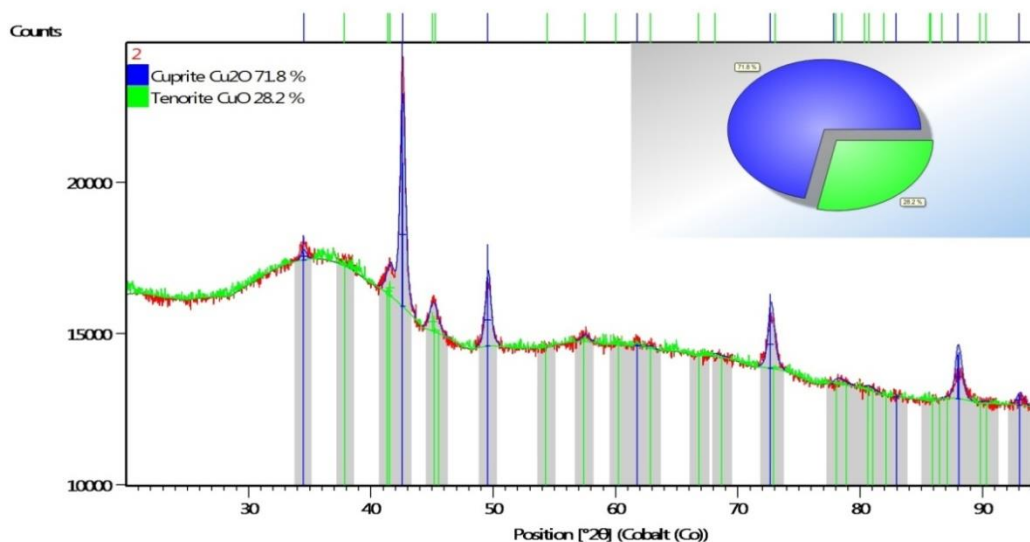
Obr.17 TEM snímok kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> pripraveného pomocou 7,5 ml NaBH<sub>4</sub>

Kompozity Cu@ZrO<sub>2</sub> pripravené pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sa podľa záznamov z TEM (Obr.18) s mierkou na snímkach 200 nm v závislosti na prídavku NaOH nelíšili ani veľkosťou, ani tvarom. V oboch prípadoch mali nanočastice veľkosť 60 až 100 nm. Ich tvar bol ako sférický, tak aj tyčinkový. Príčinou rôzneho tvaru a polydisperzity nanočastíc môže byť tvorba oxidov medi.



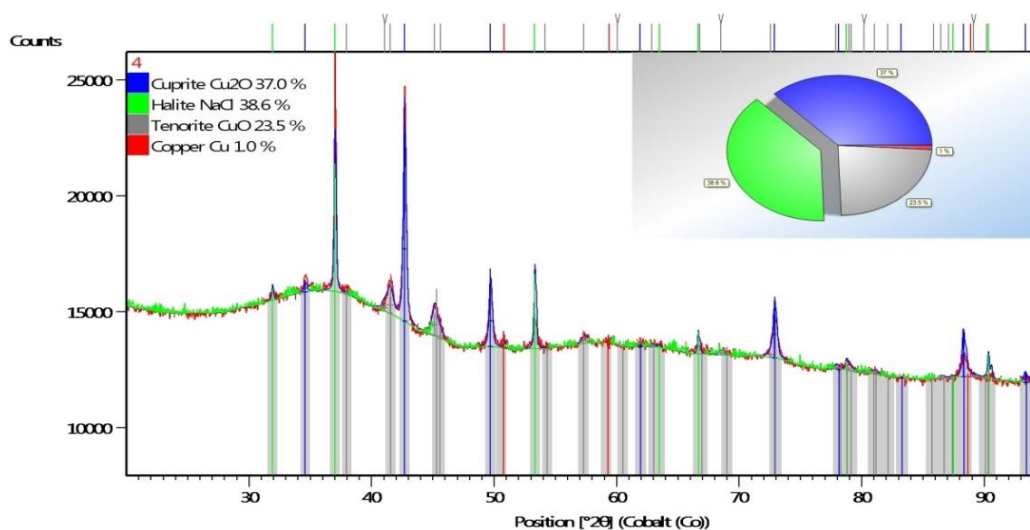
Obr.18 TEM snímky kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> pripraveného pomocou 7,5 ml N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: A – s prídavkom 3,5 ml NaOH; B – s prídavkom 1 ml NaOH

Kompozitné nanočastice boli podrobené RTG analýze, pred ktorou bolo potrebné vzorky zbaviť vody vo vákuovej sušičke a vysušiť na jemný prášok v dusíkovej atmosfére. Kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> pripravený pomocou 7,5 ml NaBH<sub>4</sub> (Obr.19) obsahoval 71,8% Cu<sub>2</sub>O a 28,2% CuO. Pôvodné nanočastice Cu v kompozite pravdepodobne zoxidovali už pri príprave vzorky pre RTG analýzu alebo pri samotnej RTG analýze.



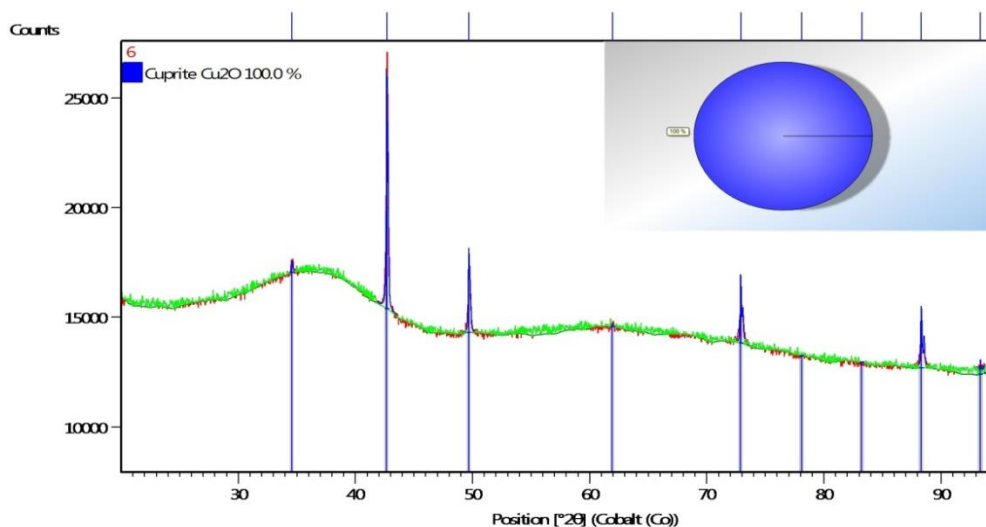
Obr.19 Štruktúrna RTG analýza kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> pomocou 7,5 ml NaBH<sub>4</sub>

Kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> pripravený pomocou 7,5 ml N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Obr.20) s prídavkom 3,5 ml NaOH obsahoval 37% Cu<sub>2</sub>O, 23,5% CuO, 1% nanočastíc Cu a 38,6% sodných solí. Pôsobením slabého redukčného činidla vznikol Cu<sub>2</sub>O. CuO vznikol pôsobením kyslíka.



Obr.20 Štruktúrna RTG analýza kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> pomocou 7,5 ml N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 3,5 ml NaOH

Kompozit Cu@ZrO<sub>2</sub> pripravený pomocou 7,5 ml N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 1 ml NaOH (Obr.21) obsahoval 100% oxidu meďného.



Obr.21 Štruktúrna RTG analýza kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> pomocou 7,5 ml N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 1 ml NaOH

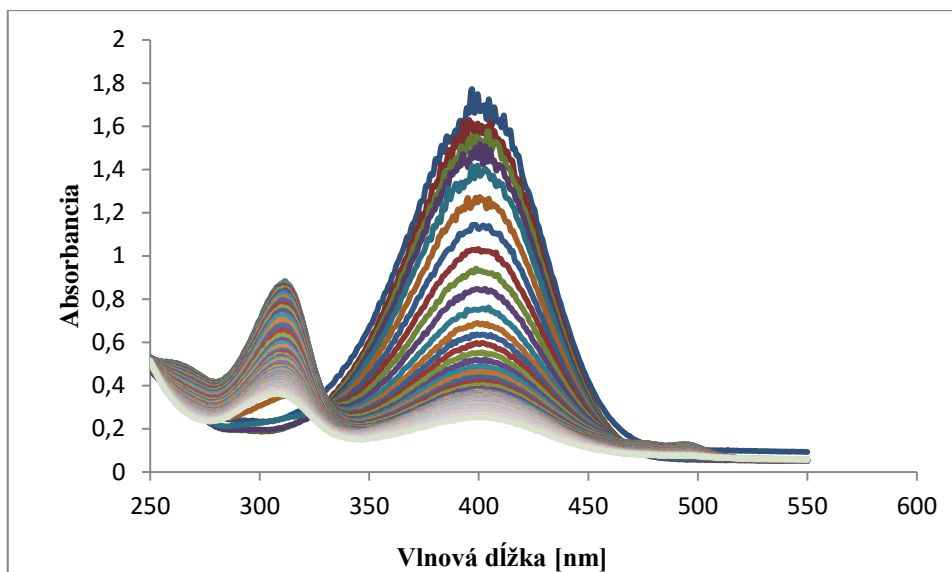
### 8.3 Katalytická aktivita kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub>

Pred samotnou katalýzou boli všetky vzorky kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> dvakrát zcentrifugované 4000 ot./min, a následne bol kompozit premytý roztokom NaOH o koncentrácii 0,001 mol/l, aby sa zachovala hodnota pH nanokompozitua nepodľahli ľahko oxidácii. Takto premytý kompozit bol tesne pred samotnou katalýzou dispergovaný v ultrazvuku v priebehu 5 minút, aby nanočastice nepodľahli sedimentácii či koagulácii.

Na sledovanie katalytickej aktivity kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub> bola využitá chemická redukcia 4-nitrofenolu na aminofenol redukčnými činidlami tetrahydridoboritanu sodného a hydrazínu. Najprv som začala katalýzou so vzorkami kompozitu pripraveného pomocou NaBH<sub>4</sub> s prídavkom 3,5 ml NaOH. Katalytická aktivita bola meraná na UV/VIS spektrometri a jeho záznam (Graf 1), ktorý ukazuje pokles píku absorpčného maxima 4-nitrofenolu pri vlnovej dĺžke 400 nm v závislosti na čase, pričom narastá pík aminofenolu pri vlnovej dĺžke 300 nm.

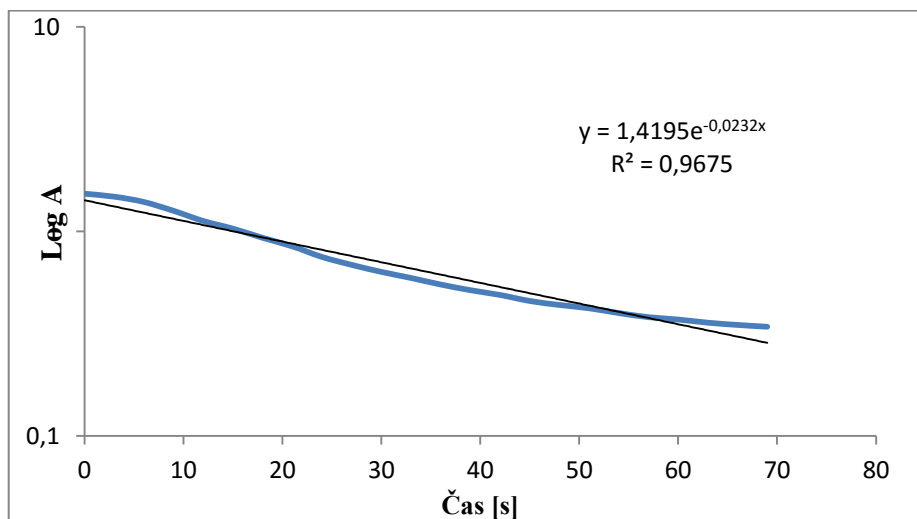
Redukcia prebiehala obdobne pri všetkých štyroch vzorkách, takže prídavok redukčného činidla pri príprave kompozitu nemal vplyv na jeho katalytickú aktivitu.





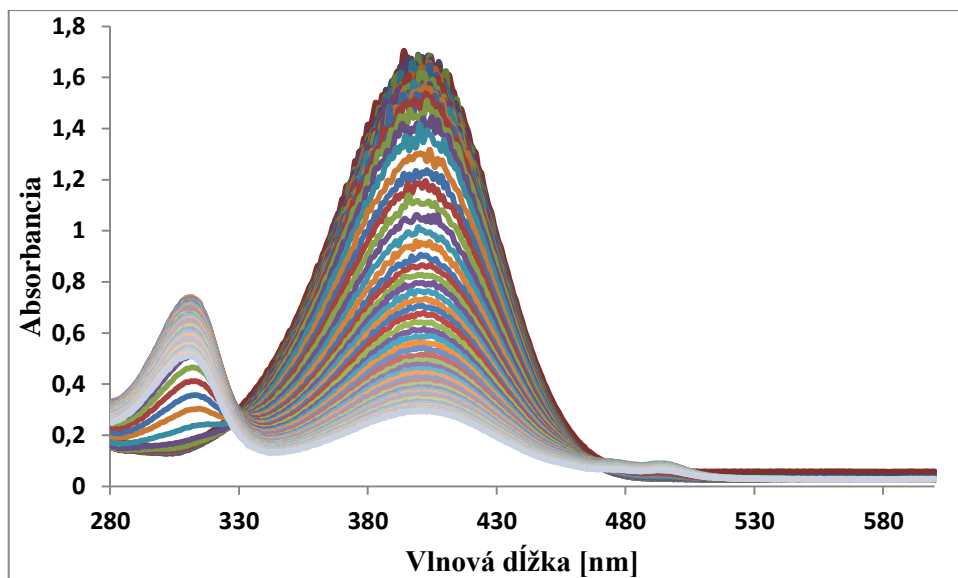
Graf 1: Absorpčné spektrum katalyzovanej reakcie Cu@ZrO<sub>2</sub> pripraveného pomocou NaBH<sub>4</sub>

Rýchlostná konštanta katalyzovanej reakcie bola zistená pomocou grafu, ktorý ukazoval závislosť poklesu absorbancie na čase reakcie (Graf 2) a z rovnice bola stanovená na  $2,32 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Keďže ide o exponenciálny priebeh katalyzovanej redukcie, ide o reakčnú kinetiku 1. poriadku, ktorej rovnováha je úplne posunutá k produktu.



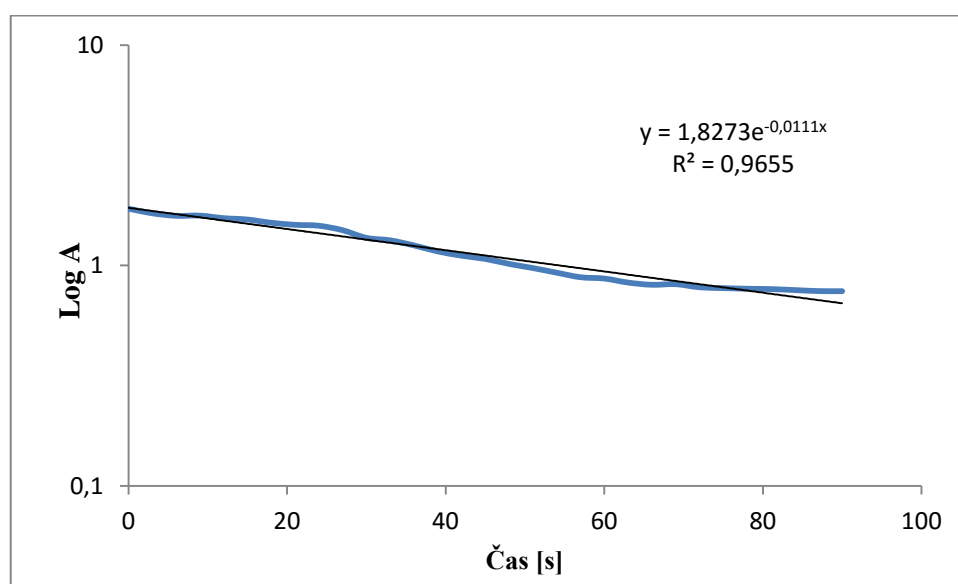
Graf 2: Katalytická aktivita Cu@ZrO<sub>2</sub> pripraveného pomocou NaBH<sub>4</sub>

Na ďalšom zázname spektra (Graf 2) je vyobrazená katalyzovaná redukcia nanokompozitom Cu@ZrO<sub>2</sub>, ktorý bol pripravený pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 3,5 ml NaOH. Prídavok redukčnej látky pri príprave nanokompozitu taktiež nemal vplyv na katalytické vlastnosti látky.



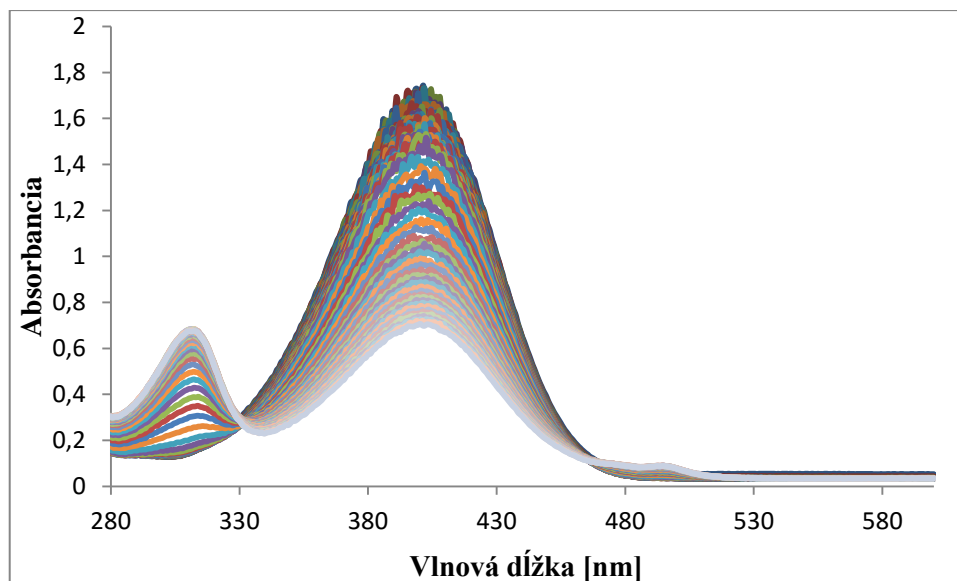
Graf 3: Absorpčné spektrum katalyzovanej reakcie Cu@ZrO<sub>2</sub> pripraveného pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 3,5 ml NaOH

Hodnota rýchlostnej konštanty v tomto prípade bola  $1,11 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Keďže ide o exponenciálnu funkciu grafu (Graf 4), reakčná kinetika je opäť 1. poriadku.



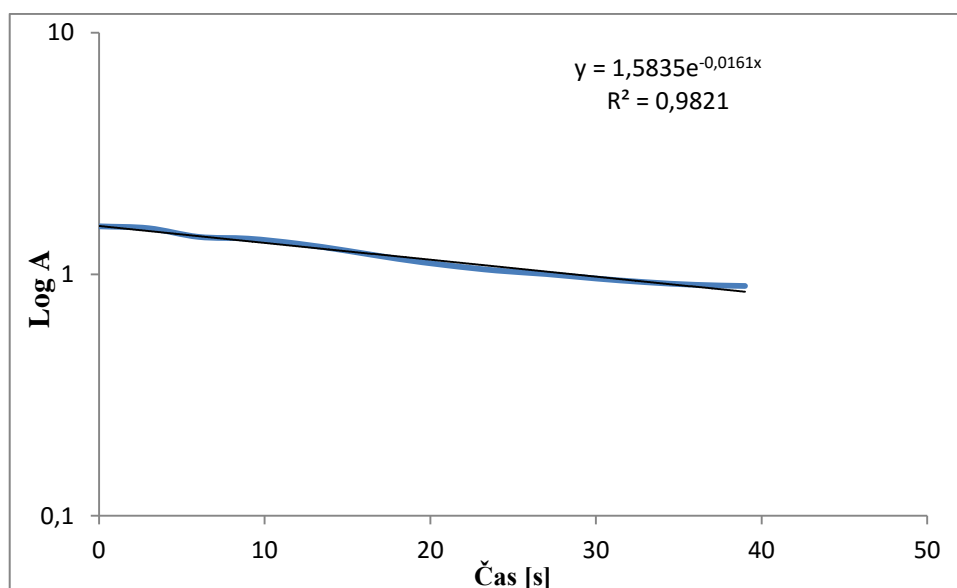
Graf 4: Katalytická aktivita Cu@ZrO<sub>2</sub> pripraveného pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 3,5 ml NaOH

Poslednou meranou vzorkou bol kompozit pripravený pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 1 ml NaOH. Vzorky sa s týmto prídavkom NaOH v závislosti na prídavku redukčnej látky nelíšili.



Graf 5: Absorpčné spektrum katalyzovanej reakcie Cu@ZrO<sub>2</sub> pripraveného pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 1 ml NaOH

Hodnota rýchlostnej konštanty pri poslednej katalýze bola určená na  $1,61 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Z priebehu reakčnej krivky, ktorá je znova exponenciálna (Graf 6) a rovnice možno usúdiť, že reakčná kinetika je 1. poriadku.



Graf 6: Katalytická aktivita Cu@ZrO<sub>2</sub> pripraveného pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s prídavkom 1 ml NaOH

V tabuľke (Tab.1) sú jednotlivé hodnoty rýchlostných konštant, ktoré sú priradené ku spôsobu prípravy kompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub>.

Cu@ZrO <sub>2</sub> podľa spôsobu prípravy	NaBH <sub>4</sub> 3,5 ml NaOH	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3,5 ml NaOH	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 1 ml NaOH
Rýchlostná konštanta [s <sup>-1</sup> ]	2,32 · 10 <sup>-2</sup>	1,11 · 10 <sup>-2</sup>	1,61 · 10 <sup>-2</sup>

Tab.1 Tabuľka rýchlostných konštánt podľa spôsobu prípravy kompozitu

Rýchlostné konštanty pripravených kompozitov Cu@ZrO<sub>2</sub> boli až na malé rozdiely vo všetkých troch prípadoch totožné napriek tomu, že na ich prípravu boli použité rozdielne redukčné činidlá, a to NaBH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Najvyššiu hodnotu rýchlostnej konštanty mal kompozit pripravený redukčným činidlom NaBH<sub>4</sub>. Taktiež je to silnejšie redukčné činidlo ako N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Napriek tomu je možné konštatovať, že všetky pripravené nanokompozity Cu@ZrO<sub>2</sub> vykazujú vysoký katalytický účinok.

## 9 Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce bola príprava nanokompozitu Cu@ZrO<sub>2</sub>. Syntéza pozostávala z dvoch na sebe závislých krokov. Najskôr boli pripravené nanočastice oxidu zirkoničitého alkalickou hydrolyzou roztoku chloridu zirkoničitého, ktoré neboli nijak stabilizované. Takto pripravené nanočastice boli v druhom kroku syntézy pridané do reakčnej zmesi na prípravu nanočastíc medi. Ako redukčné látky na prípravu kompozitu sa používali roztoky tetrahydridoboritanu sodného a hydrazínu.

Z hľadiska optimálnych podmienok prípravy kompozitných nanočastíc Cu@ZrO<sub>2</sub> bolo potrebné doceliť dostatočne alkalické pH, ktoré sa pohybovalo od 11,00 do 11,65 v závislosti na voľbe redukčného činidla či prídavku roztoku NaOH. Takto pripravený kompozit bol stabilný, avšak po čase podľahol agregácii a sedimentácii. Za prístupu vzduchu nanočastice medi podliehali oxidácii.

Nakoniec bola skúmaná katalytická aktivita kompozitov v závislosti na voľbe a prídavku redukčného činidla. Pred katalýzou boli vzorky vždy centrifugované a premyté roztokom NaOH, aby sa zachovalo pH kompozitu. Ako vzorová reakcia bola vybraná chemická redukcia 4 - nitrofenolu na aminofenol pomocou tetrahydridoboritanu sodného. Záznamy absorpčných spektier ukázali, že prídavok redukčného činidla nemá vplyv na výsledný katalytický účinok. Porovnaním absorpčných spektier a rýchlostných konštánt redukčných činidiel NaBH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sa zistilo, že ani voľba redukčného činidla nemá vplyv na katalytickú aktivitu.

Kompozit pripravený pomocou NaBH<sub>4</sub> mal najvyššiu hodnotu rýchlostnej konštanty, a to  $2,32 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s vyšším pH bola  $1,11 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  a nanokompozit pripravený pomocou N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> s nižším pH mal hodnotu rýchlostnej konštanty, a to  $1,61 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Je preto možné zhodnotiť, že všetky pripravené kompozitné nanočastice Cu@ZrO<sub>2</sub> vykazovali vysokú katalytickú aktivitu.

## 10 Summary

The aim of this thesis was the preparation of Cu@ZrO<sub>2</sub> nanocomposite. The synthesis consists of two steps. First, nanoparticles of zirconium dioxide were prepared by alkaline hydrolysis of zirconium tetrachloride. Prepared nanoparticles of zirconium dioxide were not stabilized additionally. These nanoparticles were added to the reaction mixture for the preparation of copper nanoparticles in the following step. Solutions of sodium borohydride and hydrazine were used as reducing agents for the preparation of the nanocomposite.

From the point of view of optimal reaction conditions for the preparation of the composite nanoparticles of Cu@ZrO<sub>2</sub> it was necessary to reach alkaline pH ranging from 11.00 to 11.65, which depends on the choice of reducing agent and the addition of NaOH. This way synthesized Cu@ZrO<sub>2</sub> composite was stable after preparation, aggregation and sedimentation occurred in several tens of minutes. Copper nanoparticles involved in Cu@ZrO<sub>2</sub> composite were not stable in air and they were transformed to copper oxide.

Finally, the catalytic efficiency of Cu@ZrO<sub>2</sub> composites was examined depending on the choice and the addition of the reducing agent involved in composite synthesis. Prior to catalysis each Cu@ZrO<sub>2</sub> nanocomposite sample was centrifuged and washed by NaOH solution to keep the pH of the composite. The chemical reduction of 4-nitrophenol to aminophenol using sodium borohydride was chosen as a model catalyzed reaction. Recorded absorption spectra showed that the addition of the different reducing agent has no effect on resulting catalytic activity of synthesized Cu@ZrO<sub>2</sub> nanocomposite.

The composite that was prepared by NaBH<sub>4</sub> showed the highest rate constant equal to  $2,32 \cdot 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . In the case of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> with higher and lower pH, value of the rate constant was  $1,11 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $1,61 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , respectively. So, it is possible to conclude that all of the Cu@ZrO<sub>2</sub> nanocomposites showed high catalytic activity.

## LITERATÚRA

---

- <sup>1</sup> Kladeková D.; *Vybrané kapitoly z koloidnej chémie*, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, **2011**
- <sup>2</sup> Bartovská, L.; Šišková, M.; *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, **2012**
- <sup>3</sup> Panáček, A.; Kvítek, L.; *Základy koloidní chemie*, vyd. 1. Olomouc: Univerzita Palackého Olomouc, **2007**
- <sup>4</sup> Ščukin, E. D.; Percov, A. V.; Amelinová, E. A.; *Koloidní chemie*, vyd. 1. Praha: Academia, **1990**
- <sup>5</sup> Pouchlý, J.; *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, **2001**
- <sup>6</sup><http://images.tutorvista.com/content/matter/brownian-motion.jpeg> (citované 7.11.2015)
- <sup>7</sup><http://astarmathsandphysics.com/a-level-physics/fluid-mechanics/diffusion-html-7935e525.gif> (citované 7.11.2015)
- <sup>8</sup> <http://www.osmoza.sk/upload/obsah/Osmoza.jpg> ( citované 7.11.2015)
- <sup>9</sup>[http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/figures/ultramikroskop.1.jpg](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/figures/ultramikroskop.1.jpg)  
( citované 8.11.2015)
- <sup>10</sup> [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/hesla/modely\\_elektricke\\_dvojvrstvy.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html)  
(citované 14.11.2015)
- <sup>11</sup> Cosgrove T.; *Colloid Science – Principles, Methods and applications*, 2 nd edition, Wiley, **2010**
- <sup>12</sup> Kvítek, L.; *Metody studia koloidních soustav*, Prozatímní učební text, Univerzita Palackého Olomouc, Příf. Olomouc **2006**
- <sup>13</sup> Panáček, A.; *Příprava a studium biologických vlastností nanočástic stříbra*. Habilitační práce, Univerzita Palackého Olomouc, **2013**
- <sup>14</sup> Kvítek, L.; *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra*. Habilitační práce, Univerzita Palackého Olomouc, 2008
- <sup>15</sup> Jones R.M.; *Mechanics of composite materials*, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, Virginia, **1999**, 2, 2-15
- <sup>16</sup><http://www.slideshare.net/neerajparmar68/svnit-composite-materials>  
(citované 21.11.2015)
- <sup>17</sup> [http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/02/teoria\\_kompozity.pdf](http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/02/teoria_kompozity.pdf)  
(citované 21.11.2015)

- 
- <sup>18</sup> Kumar A., Chandra S., Tomar P.K; *Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent*, Journal of Saudi Chemical Society, **2014**, 18, 149-153
- <sup>19</sup> Pucek R., Kvítek L., Panáček A., Vančurová L., Soukupová J., Jančík D., Zbořil R; *Polyacrylate-assisted synthesis of stable copper nanoparticles and copper(I) oxide nanocubes with high catalytic efficiency*, Journal of Material Chemistry, **2009**, 19, 8463–8469
- <sup>20</sup> Umer A., Naveed S., Naveed R., Rafique M.R., Imran M.; *A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L-ascorbic acid*, Revista Matéria, **2014**, 19, 197-203
- <sup>21</sup> Ghorbani H.R., *Biological and Non-Biological Methods for Fabrication of Copper Nanoparticles*, Chemical Engineering Communications, **2014**, 11, 1463-1467
- <sup>22</sup> Pucek R.; Kilianová M.; *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*, Olomouc, **2012**
- <sup>23</sup> Huang Z., Cui F., Kang H., Chen J., Zhang X., Chungu Ch; *Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation–Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis*, Chemistry of Materials, **2008**, 20 (15), pp 5090–5099
- <sup>24</sup> Wang H., Huang Y., Tan Z., Hu X.; *Fabrication and characterization of copper nanoparticle thin-films and the electrocatalytic behavior*, Analytica Chimica Acta, 2004, 526, 13-17
- <sup>25</sup> Siddiquia M.R.H, Al-Wassila A.I, Al-Otaibib A.M, Mahfouza R.M; *Effects of Precursor on the Morphology and Size of ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles, Synthesized by Sol-gel Method in Non-aqueous Medium*, Materials Research. **2012**; 15(6), 986-989
- <sup>26</sup> Nyak, B. B.; Mohanty, K. S.; Takmeel, M. Q. B.; Pradhan, D.; Mondal, A.; *Borohydride synthesis and stabilization of flake-like tetragonal zirconia nanocrystallites*, Materials Letters, **2010**, 64, 1909-1911
- <sup>27</sup> Reena D.,Maurya A.,Prasad R., Bartwal K.S; *Microwave assisted sol–gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles*, Journal of Alloys and Compounds, **2011**, 509, 6848–6851
- <sup>28</sup> Bugrov A.N, Almjasheva O.V.; *Effect of hydrothermal synthesis conditions on the morphology of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles*, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, **2013**, 4(6), 810-815



- 
- <sup>29</sup> Ai Z., Zhang L., Lee S., Ho W.; *Interfacial Hydrothermal Synthesis of Cu@Cu<sub>2</sub>O Core–Shell Microspheres with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity*, *The Journal of physical chemistry*, **2009**, 113, 20896–20902
- <sup>30</sup> Sundar R.S, Deevi S., *CO oxidation activity of Cu–CeO<sub>2</sub> nano-composite catalysts prepared by laser vaporization and controlled condensation*, *Journal of Nanoparticle Research*, **2006**, 8, 497-509
- <sup>31</sup> Lee D.W., Ha G. H., Kim B.K., *Synthesis of Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano composite powder*, *Scripta Materialia*, **2001**, 44, 2137–2140
- <sup>32</sup> Motta M.S., Jena P.K., Brocchi E.A., Solórzano I.G., *Characterization of Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-scale composites synthesized by in situ reduction*, *Materials Science and Engineering: C*, **2001**, 15, 175-177
- <sup>33</sup> Liu H.L., Huang Z.W., Han Z.B., Ding K.L., Liu, H.C., Xia, C.G., Chen J., *Efficient production of methanol and diols via the hydrogenation of cyclic carbonates using copper-silica nanocomposite catalysts*, *Green Chemistry*, **2015**, 17, 4281-4290
- <sup>34</sup> Kima H., Kima CH.W., Chaa H.G., Chaa H.J., Kanga CH., Kanga S., Job B.K., Ahnb G.W., *Preparation and Characterization of Cu–SiO<sub>2</sub> Nanocomposite*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2007**, 472, 217-223
- <sup>35</sup> Corroa G., Cebadaa S., Umapada P., Fierroc J.L.G., Alvaradod J., *Hydrogen-reduced Cu/ZnO composite as efficient reusable catalyst for diesel particulate matter oxidation*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 165, 555-565