

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Fakulta přírodovědecká

Katedra fyzikální chemie



**STUDIUM VLIVU KOVOVÝCH NANOČÁSTIC
NA KINETIKU MODELOVÉ REAKCE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce:

Bc. Alena Vanduchová

Studijní obor:

Materiálová chemie

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Tatjana Nevěčná, CSc.

Olomouc 2012

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Alena Vanduchová
Název práce:	Studium vlivu kovových nanočástic na kinetiku modelové reakce
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Tatjana Nevěčná, CSc.
Rok obhajoby práce:	2012
Abstrakt:	Cílem diplomové práce bylo studium katalytické aktivity nanočástic zlata, stříbra a mědi o průměrné velikosti přibližně 20 nm používaných jako heterogenní katalyzátory při redukci thiazinových barviv. Metodou UV-VIS spektroskopie byla měřena absorpční spektra v závislosti na čase a byl sledován vliv koncentrace kovových nanočástic na změnu rychlostní konstanty reakce.
Klíčová slova:	Nanočástice zlata, stříbra, mědi, kinetika, heterogenní katalýza, adsorpce, Eley-Rideal, Langmuir-Hinshelwood, methylenová modř, thionin
Počet stran:	87
Počet příloh:	1 CD
Jazyk:	Čeština

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Alena Vanduchová

Title The Effect of the Metal Nanoparticles on the Reaction Kinetics

Type of thesis: Master

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Tat'jana Nevěčná, CSc.

The year of presentation: 2012

Abstract: The aim of this thesis was to study of catalytic activity of nanoparticles of gold, silver and copper used as heterogeneous catalysts of the reduction thiazine dyes. The diameter of the metal nanoparticles was about 20 nm. The rate constants of the reduction of thiazine dyes were monitored by UV-VIS spectroscopy depending on the concentration of the metal nanoparticles.

Keywords: Nanoparticles of gold, silver and copper, kinetics, heterogeneous catalysis, adsorption, Eley-Rideal, Langmuir-Hinshelwood, methylene blue, thionine

Number of pages: 87

Number of appendices: 1 CD

Language: Czech

Prohlašuji, že jsem uvedenou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Taťjany Nevěčné, CSc. s využitím odborné literatury a laboratorního zázemí přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....
Bc. Alena Vanduchová

Poděkování:

Především děkuji doc. RNDr. Taťjaně Nevěčné, CSc. za odborné vedení mé diplomové práce, cenné rady a připomínky, za její čas a ochotu pomáhat a radit při experimentování i při vyhodnocování výsledků. Mé poděkování patří také doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc., který mi rovněž přispíval svými cennými radami při měření a zpracování dat.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Nanotechnologie a nanomateriály	9
2.1.1. Využití nanomateriálů a nanotechnologie	10
2.1.2. Způsoby přípravy nanočástic	13
2.2. Koloidní systémy	18
2.2.1. Koloidní disperzní systém	19
2.2.2. Vlastnosti disperzních soustav	19
2.3. Chemická reakční kinetika	23
2.3.1. Kinetika jednoduchých izolovaných reakcí	25
2.3.2. Katalyzované reakce	29
2.4. Redoxní indikátory	40
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	42
3.1. Použité chemikálie	42
3.2. Přístrojové vybavení	43
3.2.1. Zetasizer Nano ZS	43
3.2.2. UV-VIS Spektrofotometr Specord S600	44
3.3. Příprava nanočástic	45
3.3.1. Příprava a charakterizace nanočástic zlata.....	45
3.3.2. Příprava a charakterizace nanočástic mědi	46
3.3.3. Příprava a charakterizace nanočástic stříbra	49
3.4. Kinetický experiment	50
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	53
4.1. Redukce methylenové modři	53
4.1.1. Nanočástice zlata jako katalyzátor redukce methylenové modři.....	56
4.1.2. Nanočástice stříbra jako katalyzátor redukce methylenové modři	58
4.1.3. Nanočástice mědi jako katalyzátor redukce methylenové modři	61

4.2.	Redukce thioninu	66
4.2.1.	Nanočástice zlata jako katalyzátor redukce thioninu.....	69
4.2.2.	Nanočástice stříbra jako katalyzátor redukce thioninu	73
4.2.3.	Nanočástice mědi jako katalyzátor redukce thioninu	76
5.	ZÁVĚR.....	80
6.	SUMMARY	82
7.	POUŽITÁ LITERATURA.....	84

1. ÚVOD

Výrazný rozvoj a aplikace nových materiálů a zvláště nanomateriálů, ke kterému dochází v posledních letech, představuje nesmírný význam v mnoha odvětvích vědy a technologie. Nanostruktury na sebe upoutaly pozornost po celém světě převážně díky jejich převratným vlastnostem, mezi které bezvýhradně patří malý rozměr za to velký aktivní povrch, fyzikální, optické vlastnosti závislé na velikosti a tvaru, antibakteriální aktivita zejména nanočástic stříbra. Tyto vlastnosti mohou být v nanoměřítku podstatně rozdílné v porovnání s vlastnostmi běžných makroskopických materiálů. Případně nanomateriály mohou skrývat nové a taky lepší vlastnosti, jež se výrazně neprojevují u materiálů tradiční velikosti [1]. V roce 2010 byla udělena Nobelova cena v oblasti nanotechnologie za objevení další alotropické modifikace uhlíku neboli nanostruktury grafenu. Tento úspěch otevřel další dveře nanovýzkumu [2].

Lidstvo ani netušilo, že používání těchto částecek sahá dlouho do historie. Již staří Římané možná nevědomky přidávali do skla nanočástice zlata a stříbra, a však dodnes zůstává záhadou, jakou technologii výroby tehdejší skláři používali. Také v Číně se používalo koloidní zlato k obarvení keramických výrobků a dále bylo zjištěno, že se i v glazurách italské renesanční keramiky vyskytují nanočástice mědi a stříbra o velikosti 5 – 100 nm způsobující jedinečný metalizový efekt [1], [3].

Nyní v „době neomezených možností“ se setkáváme s mnoha různými druhy přípravy a konkrétních využití nanočástic a po čase nanotechnologie zřejmě proniknou prakticky do všech průmyslových odvětví a stanou se součástí našeho každodenního života [1], [4]. Nanočástice ušlechtilých kovů se běžně využívají při spoustě analytických metod a v dalších aplikacích. Využití najdou u povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie (SERS) či u fluorescenční spektroskopie, ve značení biologických vzorků, jako kontrastní látky, katalyzátory, senzory apod. [5], [6], [7], [8].

Nanočástice díky jejich ohromné ploše povrchu disponují vyšší katalytickou aktivitou než makroskopičtí konkurenti. Proto se předkládaná diplomová práce zaměřuje na studium průběhu modelové chemické reakce v přítomnosti heterogenního katalyzátoru v podobě nanočástic kovů (Ag, Au, Cu).

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Nanotechnologie a nanomateriály

Nanotechnologie patří k mladým vědám, i když ne tak docela. Nanometrový rozměr ani dříve nebyl úplně neznámý. Dřívější civilizace používaly nanostruktury v různých aplikacích a studium biologických systémů a mnoha materiálů jako koloidní disperze, kovové kvantové tečky a katalyzátory bylo známo už před staletími [9]. Například v Číně před více než tisíci lety se používaly nanočástice zlata jako anorganické barvivo k získání červeného zabarvení jejich keramických výrobků. Používání nanočástic zlata sahá dlouho do historie, ale na jednu z prvních kompletních studií přípravy a vlastností koloidního zlata si lidstvo muselo počkat až do poloviny 19. století. Stabilní koloidní disperzi zlata připravil v roce 1857 Faraday. Aplikace koloidního zlata v medicíně představuje další příklad dřívějšího využívání. Nanočástice zlata byly a nadále jsou používány k ošetřování kloubní artritidy [9].

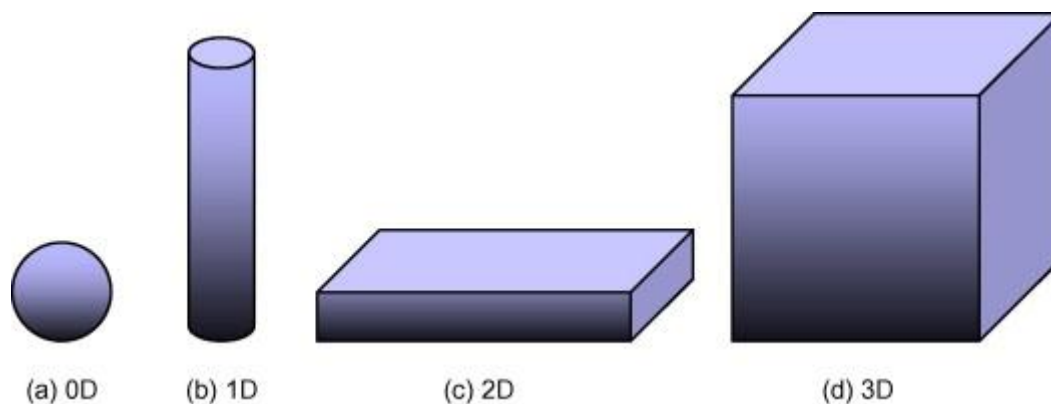
Laureát Nobelovy ceny Richard Feynman začal v roce 1959 svou přednášku v Kalifornii slovy „There’s Plenty of Room at the Bottom”. Feynman poukazoval na to, že je reálnou možností navrhovat materiály atom po atomu a předpovídal takové sci-fi úspěchy jako je vepsání všech 24 dílů Encyklopedie Britannica na špendlíkovou hlavičku. Díky těmto vizím je Američan Richard Phillips Feynman považován za průkopníka nanotechnologií [9].

Pro nanomateriály je charakteristický rozměr 1 – 100 nm (řádově 10^{-9} m) alespoň v jednom směru a díky této velikosti vykazují nové vlastnosti, které se zásadně liší od vlastností makroskopického materiálu. Od „velkých“ konkurentů se nanomateriály odlišují zvýšenou relativní plochou povrchu (velký podíl povrchových atomů) a kvantovými jevy. Nanomateriály se rozdělují podle různých omezení, například z hlediska strukturního členění se dělí podle jejich dimenzionality na:

- a) 0-dimenzionální objekty (0D) - nanočástice, nanoklastry, nanokrystaly
- b) 1-dimenzionální objekty (1D) - nanotrubičky, nanovlákná, nanodráty
- c) 2-dimenzionální objekty (2D) - nanodestičky

- d) 3-dimenzionální objekty (3D) - nanokompozity – vznikají různou kombinací předchozích typů materiálů [9], [10],

Dimenzionální členění ilustruje i obrázek 1.



Obrázek 1: Strukturální členění nanomateriálů podle jejich dimenzionality [11]

2.1.1. Využití nanomateriálů a nanotechnologie

Rychle se rozvíjejícím odvětvím je používání nanotechnologií k cílené dodávce léků a In-vivo imaging. Cílený transport léčiv do určitých orgánů má schopnost zlepšit farmakokinetiku a zvýšit biodistribuci terapeutických látek, což má za následek zlepšení účinnosti léčby [12].

Známa je také antibakteriální aktivita zejména iontů či solí stříbra, ale dodnes ještě nebyly jednoznačně odhaleny účinky nanočástic stříbra na mikroorganismy a antimikrobiální mechanismus. Antibakteriální aktivita stříbra je známá už od starověku, dnes se stříbro používá ke kontrolovanému růstu bakterií k různým aplikacím, které zahrnují mimo jiné obor stomatologie či léčbu popálenin. Je známo, že stříbrné ionty a sloučeniny stříbra jsou vysoce toxické pro mikroorganismy, vykazují silné biocidní účinky až na 12 druhů bakterií včetně E. coli. [13].

Nanočástice zlata se těší velkému zájmu hlavně pro jejich vynikající optické a fotoelektrické vlastnosti. Navíc nanočástice zlata vykazují jisté pozitivní výhody, jsou inertní a netoxické, vysoce stabilní a jejich příprava je velmi jednoduchá. Jsou vysoce účinné kontrastní látky při diagnostikování rakoviny. Chemoterapeutika se hojně využívají v onkologii už více než 25 let, ale chybí jim nádorová specifita a kvůli tomu vykazují limitující toxicitu. K překonání tohoto problému se výzkum

zaměřil na rozvoj již zmíněné cílené dodávky formou nanotechnologie, které mohou být zaměřeny přímo na nádorovou buňku, uvolnit v definovaném místě požadované množství léčiva a maximalizovat tak terapeutické účinky [6]. Na poli medicíny našla nanotechnologie uplatnění i při genové terapii, v molekulární diagnostice, při léčbě kardiovaskulárních chorob. Tyto techniky mohou být dále použity v oblastech diagnostikování, zobrazování, genového inženýrství apod. [7].

Unikátní chemické a fyzikální vlastnosti nanočástic dovolují jejich použití pro vytváření nových a lepších snímacích zařízení, zejména jako elektrochemické senzory a biosenzory. Pro konstrukci elektrochemických senzorů a biosenzorů bylo použito mnoho druhů nanočástic ve formě kovů, oxidů a polovodičů. Tyto nanočástice hrají různé role v různých snímacích systémech [8]. Kovové nanočástice přitahují vědecký a průmyslový zájem díky jejich neobyčejným elektrickým, optickým a katalytickým vlastnostem [14]. Mezi důležité funkce nanočástic se řadí schopnost imobilizace biomolekul, katalýza elektrochemických reakcí, posílení přenosu elektronů mezi plochami elektrod a proteinů, značení biomolekul apod. [8].

Nanočástice mědi a oxidu měďného zaujaly především svými nebývalými vlastnostmi a slibnému praktickému využití jako maziva, elektronické a optické nanozařízení, antibakteriální činidla, biosenzory, materiály pro přeměnu solární energie a obzvláště jako katalyzátory [14].

Pro své unikátní vlastnosti jsou známé také nanorozměrové částice oxidů železa. Tyto superparamagnetické nanočástice jsou základní podstatou mnoha průmyslových aplikací díky svým elektrickým, magnetickým, optickým, sorpčním či kinetickým vlastnostem. Využívají se při vývoji nových elektronických a optických zařízení nebo také při výrobě magnetických médií pro zápis dat. Na rozdíl od kovových nanočástic (Fe, Co, Ni) mají nanočástice Fe_2O_3 jistou výhodu, a tou je jejich chemická a termická stálost. Nanočástice oxidu železitého mohou být využívány jako katalyzátory mnoha důležitých chemických reakcí, jako nanopigmenty, dále při přeměně solární energie, při sorpčních a čistících procesech nebo v elektronice či v elektrochemii. Magnetické nanočástice oxidu železa ve formě Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mají svá uplatnění jako magnetické nosiče při cíleném transportu léčiv nebo mohou zlepšovat kontrast při zobrazování pomocí metody nukleární magnetické rezonance [15], [16].

Na magnetické mikročástice a nanočástice oxidů železa lze imobilizovat biologicky aktivní látky. To přináší mnohá uplatnění v oblasti přírodních věd, v analytických metodách i v medicíně a biotechnologiích. Magnetické chování takovýchto nanočástic dovoluje jejich manipulaci vnějším magnetickým polem a vhodnou kombinací magnetického nosiče s biologicky aktivní látkou (enzym, protilátka, oligonukleotid atd.) lze získat účinný nástroj využitelný v biochemickém výzkumu i v chemických a biotechnologických procesech [17].

Významný užitek v různých oblastech vědy a techniky přináší nejen železo ve formě oxidů, ale také železo v jeho elementární podobě. Nulamocné železo v nanometrovém rozměru slouží pro reduktivní sanace podzemních vod. Nanoprášek α -Fe připravený prekurzorovou redukční syntézou s využitím ferrihydritu pokrývá tenká ochranná slupka FeO, která brání nežádoucí oxidaci a umožňuje uchování nanoprášku [18].

Výhoda prekurzorových syntéz tkví v možnosti připravit ultrajemné částice Fe_2O_3 s mimořádně velkou plochou povrchu, což nabízí řadu aplikací v katalýze. Nanoprášky Fe_2O_3 připravené prekurzorovými syntézami lze použít pro katalytickou dekompozici peroxidu vodíku. Význam této chemické reakce spočívá v jejím využití pro účely ekologického čištění vod a je spojována s oxidy a hydroxid-oxidy železa především pro jejich netoxický dopad na životní prostředí („environmentally friendly catalysts“) [19].

Nanotechnologie mají také komerční potenciál v textilním průmyslu. Nanotechnologie totiž mohou tkaninám zaručit vysokou trvanlivost, protože nanočástice disponují velkou plochou povrchu oproti objemu a mají velkou povrchovou energii, což zapříčiňuje lepší afinitu k vláknům textilie vedoucí ke zvýšení trvanlivosti funkce. Navíc „nanopovlak“ na tkaninách neovlivní jejich prodyšnost ani pohodlí při nošení. Mezi žádané vlastnosti, které může nabídnout nanášení nanočástic na textilní zboží, patří odolnost proti ušpinění a proti vodě, nemačkavost, dále antibakteriální, antistatická a UV-ochrana či snížení hořlavosti atd. [20].

2.1.2. Způsoby přípravy nanočástic

K přípravě koloidní soustavy se mohou použít dva hlavní druhy metod a to metody kondenzační a dispergační.

U kondenzačních metod pro přípravu nanočástic kovů, jinak nazývané Bottom-Up, se spojují jednotlivé atomy či molekuly do větších agregátů. Jejich základem je chemická reakce, nejčastěji redukce iontových sloučenin. Zde lze kromě redukčních činidel anorganických či organických použít i radikály, které mohou být generovány působením ultrazvuku, světla nebo také radioaktivním zářením. Pro produkci velmi čistých nanočástic kovů představuje velký význam rovněž elektrolytická redukce. Tyto metody jsou obecně používanější a významnější, jelikož jejich průběh lze snadno kontrolovat.

Naopak principem dispergačních metod nazývané také Top-Down je rozptylování velkých částic za vzniku menších částic. Tyto metody nejsou příliš využívány, v praxi má význam především laserová ablace případně dispergace v elektrochemickém oblouku [21], [22].

2.1.2.1. Způsoby přípravy nanočástic zlata

Citrátová metoda

Mezi tradiční způsob přípravy nanočástic zlata už dlouho patří redukce zlatitých sloučenin. Nejpopulárnější z těchto druhů metod je redukce HAuCl_4 pomocí citrátu, která probíhá ve vodě, za vzniku částic s rozměrem okolo 20 nm. Tento proces byl popsán Turkevichem v roce 1951 [23]. Další úspěch zaznamenal Frens v roce 1973 [24], který připravil nanočástice zlata o kontrolované velikosti v rozmezí 16 – 147 nm a to formou změny poměru množství citrátu ku zlatu. Tato metoda je často používána i dnes. Jako účinný stabilizátor pro nanočástice zlata se může použít 3-merkaptopropionát sodný za současného přidavku citrátové soli a amfifilního surfaktantu. Velikost může být kontrolována řízenou změnou poměru množství stabilizátoru a zlata [25].

Metoda Brust-Schiffrin

Brust a Schiffrin publikovali v roce 1994 [26] další příklad syntézy nanočástic zlata, které jsou teplotně stálé a stálé na vzduchu s průměrem v rozmezí 1,5 - 5,2 nm. Technika tohoto procesu je inspirována Faradayovým dvoufázovým systémem za použití thiolů jako ligandů [27], [28]. AuCl_4^- je převeden do toluenu za použití tetraoctylammonium bromidu, který usnadňuje přechod mezi fázemi, a redukce pomocí NaBH_4 probíhá v přítomnosti dodekanthiolu. Po přidání NaBH_4 se změní barva organické fáze z oranžové na tmavě hnědou [25], [28].

Další metody přípravy nanočástic zlata

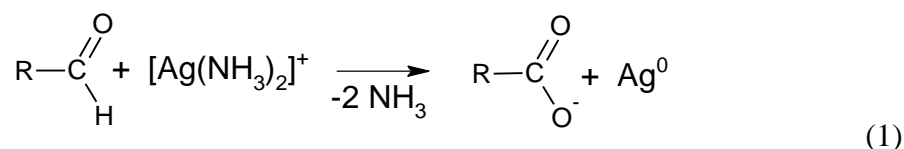
Za pomoci ultrazvuku (200 kHz) je možné v přítomnosti 2- propanolu ve vodném roztoku řídit redukci AuCl_4^- [25]. Velikost vznikajících nanočástic Au lze ovlivňovat parametry jako je teplota roztoku, doba a intenzita použitého ultrazvuku. Ultrazvuk se používá také např. k syntéze bimetalických částic Au/Pd. Navíc je možné formou ultrazvuku připravit nanočástice zlata s póry nebo dutinami [25], [29].

Dalšími způsoby přípravy nanočástic zlata je použití UV záření [30], laserová ablace [31], radiolýza, termolýza [25].

2.1.2.2. Způsoby přípravy nanočástic stříbra

Modifikovaná Tollensova metoda

Základní Tollensova metoda je vlastně redukce diaminstříbrného kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ jednoduchými organickými sloučeninami aldehydy [32].



Modifikovaná Tollensova metoda spočívá v redukci stříbrných iontů sacharidem v přítomnosti amoniaku, při čemž vznikající částice s velikostí 25 – 450 nm. Vhodnou změnou koncentrace amoniaku či stříbrných iontů lze kontrolovat rozměr vzniklých částic. Vliv na velikost nanočástic ovlivňuje i použitý redukující sacharid (monosacharidy či disacharidy) [33].

Borohydridová redukce

Základy této metody položili Creighton, Blatchford a Albrecht [34], kteří připravovali částice stříbra ve vodném prostředí redukcí dusičnanu stříbrného (AgNO_3) silným redukčním činidlem tetrahydridoboritanem sodným (NaBH_4). Dnes se tato metoda stala klasickým postupem jednoduché syntézy nanočástic stříbra. Rychlým smícháním 1 ml 1 mM AgNO_3 se 3 ml ledově vychlazeného 2 mM roztoku NaBH_4 za stálého intenzivního míchání vzniká stabilní disperze stříbra s částicemi o rozměru 5 – 20 nm. Změnou poměru $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ lze měnit velikost vzniklých nanočástic Ag. Značná nevýhoda přípravy nanočástic stříbra borohydridovou redukcí tkví v tom, že borát se adsorbuje na povrch částice, což není vždy vhodné pro některé další aplikace, např. SERS [22], [35].

Citrátová redukce

V případě citrátové redukce použili Lee a Meisel [36] slabší redukční činidlo v podobě citrátového aniontu, který zároveň dokáže vznikající částice stříbra stabilizovat. Smícháním 10 ml 1% roztoku citrátu sodného s 500 ml 1 mM AgNO_3 a následným vařením po dobu 1 hodiny vznikají nanočástice s rozměrem 30 – 100 nm, které nejsou příliš stabilní. Takto připravené částice Ag jsou využívány pro SERS aplikace. I tato metoda přípravy se stala tradiční v oblasti syntézy nanočástic stříbra [37].

Laserová ablace

Laserová ablace představuje fyzikální metodu pro přípravu koloidních částic, která má mnoho výhod. Tato metoda je univerzální pro přípravu nanočástic mnoha kovů, je snadno realizovatelná a vznikající nanočástice neobsahují kontaminanty. Zmíněnou metodou lze připravit nanočástice o rozměru řádově desítky nanometrů a jejich velikost lze ovlivnit intenzitou a vlnovou délkou laseru, délkou ozařování a také přítomností povrchově aktivních látek. Vysoká chemická čistota takto vzniklých nanočástic umožňuje jejich použití při povrchem zesílené Ramanově spektroskopii (SERS) [21].

Redukce ultrazvukem

Ultrazvukem je možno rozložit vodu na radikály a následné reakce s vhodnými přísadami poskytují organické radikály, které působí jako redukční činidla. Při použití ultrazvuku o frekvenci 200 kHz na sonifikaci vodného roztoku soli stříbra v přítomnosti surfaktantů vznikají částice stříbra o velikosti 10 – 16 nm [38].

2.1.2.3. Způsoby přípravy nanočástic mědi

Sonifikace a termální redukce

Nanočástice mědi se připravují například redukcí pomocí sonifikace a termální redukcí komplexů Cu^{2+} ve vodném prostředí. Oba redukční procesy probíhají v atmosféře argonu.

Příprava částic mědi termálním procesem spočívá v rozpuštění 300 mg prekurzoru $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml destilované vody. Reakční směs je potřeba po dobu 3 hodin udržovat při 80°C za použití zpětného chladiče v atmosféře argonu. Redukce se pozná změnou barvy roztoku z modré na červenou, což zároveň signalizuje vznik částic mědi. Výsledná načervenalá kaše se převede do centrifugy, kde se odstředí. Takto připravené částice o velikosti 200 – 300 nm vykazují nepravidelný tvar a jejich distribuce není jednotná [39].

Při použití ultrazvuku (20 kHz po dobu 3 hodin) je možno redukovat stejnou reakční směs opět v atmosféře argonu při 80°C . Po změně barvy směsi z modré na červenou a po odstředění mají takto vzniklé nanočástice mědi rozměr menší než 50 nm a jsou mnohem uniformnější [39].

Vzniklé nanočástice se promývají etanolem a vysouší ve vakuu. Suché vzorky se pro další experimenty převádí do vialek v inertní atmosféře rukavicového boxu [39].

Redukce tetrahydridoboritanem

Nanočástice mědi lze připravit také za použití dusičnanu měďnatého trihydrátu a tetrahydridoboritanu sodného v molárním poměru 6:1 a to rozpuštěním 250 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ v 70 ml CH_3CN a 30 ml destilované vody. Čerstvě připravený roztok borohydridu sodného se do reakční směsi injektuje po kapkách. Reakční směs se probublává argonem a to vše za stálého intenzivního míchání. Přídavky borohydridu

(2 – 8 ml) pokračují až do barevné změny, která je projevem redukce. Konečná barva směsi je tmavě červená. Po ukončení redukce se roztok odstředí v centrifuze a následně se částice promyjí metanolem a vysuší ve vakuu [40].

Redukce hydrazinem

Další metoda přípravy nanočástic mědi spočívá v redukcí octanu měďnatého hydrazinem a to ve vodě nebo v prostředí 2-ethoxyethanolu v přítomnosti poly(N-vinylpyrolidon) (PVP).

1 ml 0,01 M octanu měďnatého v etanolu se přidá k 5 ml 2-ethoxyethanolu obsahující různé procentové množství PVP (0,2; 0,5; 1,0 wt %). Reakční směs s ionty Cu^{2+} se redukuje na kovovou měď přidavkem nadbytku hydrazinu monohydrátu v ochranné atmosféře dusíku, aby se zabránilo oxidaci mědi atmosférickým kyslíkem. Příprava nanočástic Cu v prostředí vody probíhá podobně, akorát voda je zde použita i jako rozpouštědlo [41].

2.2. Koloidní systémy

Koloidní systémy tvoří přechod mezi homogenními soustavami či molekulárními roztoky a makroskopickými heterogenními soustavami. Jsou to soustavy skládající se ze dvou základních částí – disperzní fáze (disperzní podíl, dispersum) a disperzní prostředí. Dispergens neboli disperzní prostředí tvoří část disperzní soustavy, která je spojitá a v které je rovnoměrně rozptýlen disperzní podíl. Disperzní soustava může obsahovat dvě fáze, z nichž jedna tvoří disperzní prostředí a druhá disperzní fázi. Takovéto soustavy se nazývají nestejnorodé či heterogenní. Hranice mezi částicemi dispergované fáze a disperzním prostředím, kterým jsou obklopené, se říká fázové rozhraní. V případě že disperzní systém obsahuje dvě složky a jen jednu fázi, tvoří opět disperzní fázi jedna složka a disperzní prostředí druhá složka. Takovýto systém je stejnorodý či homogenní. Složka, která tvoří disperzní fázi, je ve složce disperzního prostředí rozptýlená v tak drobných částicích (atomy, molekuly, ionty) a nelze zde uvažovat o rozhraní mezi těmito částicemi a disperzním prostředím.

Třídění disperzních systémů ovlivňují různá kritéria, jako je velikost či tvar dispergovaných částic anebo také skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu, jehož částice mohou být různě velké. K vyjádření popisu velikosti částic disperzní soustavy se používá tzv. stupeň disperzity, který představuje převrácenou hodnotu lineárního rozměru částice (délka hrany, průměr apod.). Vyšší stupeň disperzity znamená, že disperzní fáze je rozptýlena jemněji.

U monodisperzních soustav mají všechny částice disperzního podílu stejnou velikost. V systémech polydisperzních se naopak vyskytují částice s různou velikostí. Soustavy obsahující částice stejného tvaru se nazývají homodisperzní, v heterodisperzních soustavách se vyskytují částice různých tvarů.

Disperzní soustavy lze rozdělit podle velikosti na [42], [43]:

- disperze analytické $d < 10^{-9}$ m, v těchto případech se jedná o pravé roztoky
- disperze koloidní ($d = 10^{-9}$ m - 10^{-6} m) a na hrubé disperze $d > 10^{-6}$ m
- hrubé disperze $d > 10^{-6}$ m

2.2.1. Koloidní disperzní systém

Koloidní disperzní soustava představuje dvou nebo vícefázovou, tj. heterogenní systém, ve kterém je alespoň jedna z fází tvořena velice malými částicemi, při čemž jejich rozměry nicméně převyšují molekulární rozměry. Takovými částicemi jsou částice fázové, které jsou vlastní dané fázi, a vykazují zřetelné rozhraní vzhledem k prostředí, které tyto částice obklopuje. Rozsah stupně disperzity, což je převrácená hodnota lineárního rozměru částice, je velmi široký. Zahrnuje vysocedisperzní systémy s rozměry částic přibližně od několika nanometrů po zlomky mikrometru. Pro tyto koloidně disperzní soustavy je charakteristická aktivní účast v Brownově pohybu, z čehož plynou typické molekulárně kinetické jevy jako difúze a osmóza. Specifický mezifázový povrch takových soustav může dosahovat hodnot desítek až stovek m^2 na jeden gram disperzní fáze. Do oblasti koloidní chemie rovněž spadají soustavy s částicemi, jejichž rozměry nabývají velikosti mikrometru a specifický mezifázový povrch je menší nebo roven $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [42]. Takovéto soustavy se obvykle označují jako hrubě disperzní a pod tento pojem se zahrnují i systémy s velice širokým spektrem částic, od jemných prášků až po štěrk.

2.2.2. Vlastnosti disperzních soustav

2.2.2.1. Molekulárně kinetické vlastnosti

Částice koloidní soustavy mají stejné chování jako molekuly pravých roztoků. Vykonávají chaotický termický pohyb, tzv. Brownův pohyb, a vzájemnými srážkami i srážkami s částicemi disperzního prostředí mění svou rychlost i směr pohybu. Se zvyšující se hmotností a velikostí částice se zvyšuje pravděpodobnost kompenzace nárazů. Proto větší částice (o efektivním průměru kolem $4 \mu\text{m}$) vykonávají pouze vibrace, zatímco u částic s průměrem větším než $4 \mu\text{m}$ již tepelný pohyb není pozorovatelný [44]. Brownův pohyb, který se zejména projevuje v difúzi a sedimentaci, má značný vliv na stabilitu koloidních systémů [43].

Difúze

Hnací silou difúze jako projev Brownova pohybu je rozdíl chemických potenciálů difundující látky, tedy koncentrační gradient, v různých částech systému. Snahou

je vyrovnat koncentraci v celé soustavě. Zákon pro stacionární difúzi je známý pod názvem I. Fickův zákon:

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

Ve vzorci n značí látkové množství v čase t a difúzní tok dn/dt je úměrný koncentračnímu gradientu dc/dx . Přičemž S je plocha kolmá na směr difúze.

Difúzní koeficient D [m^2s^{-1}] vystihuje Einsteinova rovnice:

$$D = k_b \frac{T}{B} \quad (3)$$

Kde T je termodynamická teplota a k_b Boltzmanova konstanta. Pokud je částice sféricky symetrická o poloměru r , platí pro její koeficient tření B Stokesova rovnice:

$$B = 6\pi\eta r \quad (4)$$

kde η značí viskozitu prostředí [43].

V roce 1908 odvodil Einstein vztah, který spojuje Stokesovu rovnici a Einsteinovu rovnici. Jedná se o vztah, který umožňuje na základě difúzního koeficientu koloidních částic spočítat jejich rozměr [42].

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \quad (5)$$

Sedimentace

Vlivem působení gravitační síly F_g , případně silového pole centrifugy, se koloidní částice pohybují ve směru působení síly, neboli sedimentují. Proti každé kulovité částici v kapalině pod vlivem gravitační síly F_g působí vztlaková síla F_{vztl} a viskozitní odpor F_{vis} , což lze vyjádřit Stokesovým vztahem [43], [45].

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

Sedimentaci lze urychlit odstředováním. Odstředivé pole je vhodné pro sedimentační analýzu koloidních disperzí. Hrubší disperze sedimentují na dně nádoby, u systému s vyšším stupněm disperzity se projevuje také tepelný pohyb disperzních částic [46]. Rychlost sedimentace závisí na velikosti částice, na rozdílu

hustoty částice a prostředí, na viskozitě prostředí. Pokud sedimentace probíhá v odstředivém poli, závisí též na rychlosti otáčení. Kinetická stálost je závislá na poměru rychlosti a sedimentace. Kineticky (sedimentačně) stálé částice jsou částice obvykle s rozměrem pod 100 nm, které jsou schopné udržet se v celém objemu disperzní fáze. Tento stav umožňuje vliv difúze (Brownova pohybu), která působí proti sedimentaci [47], [43].

2.2.2.2. Optické vlastnosti

Intenzita světelných paprsků se při prostupu světla disperzním systémem zmenšuje. Zodpovědné jsou za to dva efekty:

- Rozptyl světla – záření je opět emitováno ve formě světelné energie náhodně všemi směry beze změny vlnové délky.
- Pravá absorpce – pohlcené záření zapříčiní zvýšení vnitřní energie molekul a přemění se na teplo

Optické vlastnosti závisí na charakteru koloidní soustavy (chemické složení disperzní fáze, velikost částic) i na vlnové délce světla. U analytických disperzí převažuje prakticky jen pravá absorpce, kdežto v disperzních soustavách, které obsahují částice koloidních či větších rozměrů, se uplatňuje hlavně rozptyl světla [42], [43], [47].

Rozptyl světla

Základem pro pozorování rozptylu světla jsou různé indexy lomů disperzních částic a disperzního prostředí. V případě, že vlnová délka je menší než velikost částic, dochází k odrazu. U rozptylu záření nedochází při pohlcení kvanta energie ke změně energetických stavů valenčních resp. vazebných elektronů. Kvantum přijaté energie je následně opět vyzářeno. Tento jev byl poprvé pozorován v 17. století Tyndallem. Podle něj je také pojmenován efekt rozšiřujícího se paprsku (kužele), který prochází disperzním prostředím.

Rozptyl světla na koloidních částicích popsal v roce 1871 Rayleigh. Rayleighova rovnice popisuje intenzitu záření rozptýleného pod úhlem θ (úhel, který svírá

primární paprsek a paprsek rozptýleného světla dopadající na detektor). Intenzita rozptýleného záření I , intenzita dopadajícího záření I_0 o vlnové délce λ , poloměr částice R , vzdálenost od detektoru r v prostředí s relativním indexem lomu n_{rel} . R_θ značí Rayleighův poměr. [4], [43]

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{1}{r^2} \cdot \underbrace{\left[\frac{16\pi^4 R^6}{2\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2}\right)^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta) \right]}_{R_\theta} \quad (7)$$

Absorpce záření

U absorpce záření dojde k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření, výsledkem je změna energetických stavů vazebných a valenčních elektronů. Absorpce záření zapříčiňuje zvýšení vnitřní energie molekul v systému, která se přemění na tepelnou. Pro popis absorpce světla látkou A slouží Lambertův-Beerův zákon, kde I/I_0 je intenzita prošlého/dopadajícího světla, ε značí absorpční koeficient, c koncentraci látky a d je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (8)$$

Lambertův-Beerův zákon je však u koloidních soustav komplikován závislostí absorpce záření na velikosti částic disperzní fáze. Toto lze pozorovat zejména u elektricky vodivých koloidních částic [43].

2.3. Chemická reakční kinetika

Předmětem kinetiky je obecně studium pohybu, chemická kinetika se zabývá měřením a interpretací rychlostí chemických reakcí. Toto je jiná oblast než chemická termodynamika, ta se zabývá pouze počátečními stavy reagujících složek a končným stavem systému, kdy je dosažena rovnováha a ne mechanismem nebo kinetikou dějů, proto nemůže poskytnout žádné informace o průběhu, době či rychlosti. Co se děje mezi počátečními a konečným stavem soustavy spadá do oblasti chemické kinetiky. Chemická kinetika se snaží popsat chování molekul při jejich srážkách, při jejich transformacích a pohybech, zaobírá se rychlostí chemické reakce a činiteli, na kterých rychlost reakce závisí.

Historicky první kvantitativní studium chemické reakce provedl v roce 1850 německý vědec Ludwig Wilhelmy, jež studoval inverzi sacharózy, tj. její přeměnu na glukózu a fruktózu, a poukázal na přímou úměrnost rychlosti reakce a koncentrace reaktantů. Ale o chemické kinetice se hovoří až od roku 1884 v souvislosti s J. H. van't Hoffem a jeho prací studium reakční dynamiky. Proto můžeme Wilhelmyho a van't Hoffa považovat za zakladatele této oblasti fyzikální chemie [48], [49], [50].

Chemické reakce se z hlediska reakční kinetiky dělí podle různých charakteristik. Reakce, které probíhají v jediné fázi (kapalně nebo plynně), se nazývají homogenní reakce. Když jsou reagující látky v různých fázích a reakce tedy probíhá na jejich styčné ploše (fázovém rozhraní), mluvíme o heterogenní reakci.

Pokud v soustavě probíhá jen jedna chemická reakce, což bývá poměrně vzácné, říkáme takovýmto reakcím reakce izolované. Ale v soustavě probíhá daleko častěji několik reakcí současně. Souhrn těchto reakcí nazýváme jako reakce současné neboli simultánní. Simultánní reakce se rozdělují na několik dalších typů:

- zvrtné – současně s danou reakcí probíhá i zpětná reakce
- bočné – reakcí výchozích látek vzniká více hlavních a vedlejších produktů
- následné (konsekutivní) – produkty první reakce reagují dále mezi sebou nebo s jinými látkami v reakční směsi [50].

K tomu, aby proběhla chemická reakce, je nutné labilizovat stávající vazby v molekulách, teprve potom mohou vznikat vazby nové. Je známo, že prvky či sloučeniny jsou v běžné denní praxi více méně stálé a jejich stálost podmiňuje síla chemických vazeb, kterými jsou atomy poutány v molekulách. Vznik nové chemické vazby vždy provází uvolnění energie. K porušení stávajících vazeb je nutné dodat molekulám energii. Zvýšení energie molekul souvisí s jejich vzájemnými srážkami. Jejich vzájemné srážky, které jsou doprovázeny takovou energií, že při nich dojde k porušení původních vazeb a vzniku nových vazeb, se nazývají účinné srážky. K účinné srážce dojde mezi částicemi výchozích látek, které jsou vhodně prostorově orientované a mají dostatečnou energii tj. aktivační energii. Energie soustavy závisí na celkové teplotě soustavy. Větší energie molekul představuje vyšší teplotu soustavy a naopak. V případě nízkých teplot je energie molekul v soustavě malá a ta u mnohých reakcí nestačí k tomu, aby docházelo k dostatečnému počtu účinných srážek, tj. srážek, které vedou k porušení stávajících vazeb a tím také ke vzniku produktů. Proto mnoho reakcí za nízkých teplot neprobíhá prakticky vůbec nebo mají jen velmi pomalý průběh. Naproti tomu zvýšená teplota dává molekulám velké množství energie, které ale v některých případech může způsobit jejich nestálost. Chemické reakce mohou být řízeny srážkami molekul, chemickou rovnováhou, difúzí, fázovými přechody. [51].

Chemická rovnice probíhá určitou rychlostí, ta se obecně definuje jako rozsah reakce za jednotku času. Obecná rovnice popsána stechiometrickou rovnicí:



ve které α , β , η , ω značí stechiometrické koeficienty výchozích látek A , B a produktů Y , Z , má rychlost reakce W definovanou vztahem:

$$W = \frac{d\xi}{dt} \quad (10)$$

kde ξ značí rozsah reakce.

Pro rychlost chemické reakce lze použít i následující vztah:

$$W = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{1}{\omega} \frac{dn_Z}{dt} \quad (11)$$

ve kterém n_A , n_B , n_Y , n_Z značí látková množství látek A , B , Y , Z .

U reakcí probíhající v soustavě o konstantním objemu je výhodné vyjádřit reakční rychlost pomocí molární koncentrace c ($=n/V$):

$$W = -\frac{V}{\alpha} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{V}{\beta} \frac{dc_B}{dt} = \frac{V}{\eta} \frac{dc_Y}{dt} = \frac{V}{\omega} \frac{dc_Z}{dt} \quad (12)$$

Diferenciální rovnice mezi okamžitými koncentracemi látek v reakční směsi a časem se nazývá kinetická rovnice a pro modelovou reakci nabývá tvaru:

$$v = kc_A^\alpha \cdot kc_B^\beta = -\frac{1}{\alpha} \frac{dc_A}{dt} \quad (13)$$

Z této rovnice je patrné, že reakční rychlost je přímo úměrná různým mocninám okamžitých koncentrací reagujících složek. Exponenty koncentrací reagujících látek jsou dílčími řády daných látek a jejich součet se nazývá celkový řád reakce. Základní charakteristiku reakce popisuje rychlostní konstanta, která vyjadřuje úměrnost mezi okamžitými koncentracemi a rychlostí reakce. Z číselných hodnot rychlostní konstanty plyne, jak rychle reakce probíhá při jednotkových koncentracích všech výchozích složek reakční směsi. Hodnotu rychlostní konstanty ovlivňuje teplota a také přítomnost katalyzátorů, ale působení teploty a katalyzátoru není stejného typu. Molekularita reakce je číslo, které udává, kolik molekul se musí současně srazit, aby mezi nimi mohlo dojít k chemické přeměně. Většina reakcí probíhá bimolekulárně. Lze také pozorovat reakce monomolekulární, mezi které patří radioaktivní přeměna. Méně časté jsou reakce trimolekulární, neboť pravděpodobnost současné srážky tří molekul je velmi malá. Molekularita je u některých reakcí totožná s řádem reakce, jiné reakce mají tyto parametry různé. Molekularita je totožná s řádem reakce prakticky pouze u jednoduchých izolovaných reakcí [50], [51].

2.3.1. Kinetika jednoduchých izolovaných reakcí

Kinetika se zabývá matematickým popisem průběhu chemických reakcí. Řešením diferenciálního tvaru rychlostní rovnice se dospěje k integrální rovnici nazývané kinetická rovnice [49]. Izolované reakce lze rozdělit podle řádu na reakce nultého, prvního, druhého až n-tého řádu. Řád může být i zlomkový.

2.3.1.1. Reakce nultého řádu

Při reakcích nultého řádu nezávisí jejich rychlost na koncentraci látek, které se reakcí účastní.

Reakční rychlost potom vyjadřuje konstanta:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \quad (14)$$

po integraci:

$$(c - c_A) = kt \quad (15)$$

Výraz $(c - c_A)$ vyjadřuje úbytek reaktantu v čase t , při čemž c značí počáteční koncentraci reaktantu a c_A je okamžitá koncentrace. S reakcemi nultého řádu se setkáváme při homogenních reakcích jen zřídka. Častější výskyt pozorujeme u heterogenních reakcí.

2.3.1.2. Reakce prvního řádu

Pro reakce prvního řádu platí schéma:



Reakce prvního řádu je taková, při níž rychlost závisí přímo úměrně na koncentraci jen jedné reagující látky.

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (17)$$

Kde c_A je koncentrace látky A, k je rychlostní konstanta.

Integrací dostaneme rovnici ve tvaru [49]:

$$kt = \ln \frac{a}{a-x} \quad (18)$$

kde a značí výchozí koncentraci látky A a x je úbytek látky A.

Rychlostní konstantu, která představuje měrnou reakční rychlost, určuje směrnice lineární závislosti $c_A = f(t)$.

V chemické kinetice se používá také termín poločas reakce $t_{1/2}$, což je doba, za kterou koncentrace výchozí látky klesne na polovinu výchozí hodnoty [49]. Poločas reakcí prvního řádu nezávisí na počáteční koncentraci [47].

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (19)$$

Rychlost reakce prvního řádu může charakterizovat i veličina zvaná střední doba života t_s , která udává průměrnou dobu existence molekuly výchozí látky.

$$kt_s = -\ln\left(\frac{c_0/e}{c_0}\right) = -\ln\frac{1}{e} = 1 \quad (20)$$

Symbol c_0 značí počáteční koncentraci látky A (v čase $t = 0$). Z rovnice vyplývá, že střední doba života je vlastně převrácená hodnota rychlostní konstanty rovnice prvního řádu

$$t_s = \frac{1}{k} \quad (21)$$

a vyjadřuje dobu, za kterou klesne původní počet částic nebo jejich koncentrace na poměrnou hodnotu $1/e^1$, tj. přibližně na 37% [5].

2.3.1.3. Reakce druhého řádu

V případě jedné výchozí složky podle schématu:



má rychlostní rovnice tvar:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^2 \quad (23)$$

Z diferenciální rovnice dostaneme integrální tvar:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_1 t \quad (24)$$

¹ Symbol e značí základ přirozeného logaritmu zvaný Eulerovo číslo a jeho přibližná hodnota je 2,71828.

Poločas reakce druhého řádu se vyjadřuje rovnicí:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1 a} \quad (25)$$

V případě dvou výchozích složek podle schématu (častější případ):



Je rychlostní rovnice v následujícím tvaru [47]:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B \quad (27)$$

Rychlostní konstanta má tvar:

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (28)$$

a , b značí počáteční koncentrace reaktantů, reakční zplodiny a koncentrace reaktantů v daném čase vyjadřuje x . Reakce 2. řádu se zpomaluje zředěním.

Může nastat zvláštní případ, kdy je koncentrace jedné z výchozích látek mnohokrát vyšší než koncentrace druhého výchozího reaktantu, např. $b \gg a$, $b - x \approx b$, po té má rychlostní konstanta tvar:

$$k_2 b = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (29)$$

Výsledek je degenerace, snížení, reakčního řádu, jelikož rovnice odpovídá rovnici prvního řádu ($k_2 b = k$). Dané reakce nazýváme pseudomonomolekulární [49].

Pokud obě výchozí látky mají v obecné kinetické rovnici stejnou počáteční koncentraci, tj. $a \equiv b$, má kinetická rovnice tvar [50]:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 \quad (30)$$

Integrováním rovnice (30) dostaneme tvar rychlostní konstanty:

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \quad (31)$$

Průběh reakce druhého řádu je na rozdíl od reakcí prvního řádu značně závislý na výchozí koncentraci. Také v důsledku toho udává poločas takové reakce.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} \quad (32)$$

Z tohoto vztahu vyplývá, že je poločas nepřímo úměrný výchozí koncentraci látky vstupující do reakce podle schématu:



2.3.1.4. Reakce vyšších řádů

Reakce třetího řádu běží podle jednoho z obecných schémat:



Poločas reakce třetího řádu je nepřímo úměrný druhé mocnině počáteční koncentrace výchozích látek.

$$t_{1/2} = \frac{3}{2a^2 k_3} \quad (37)$$

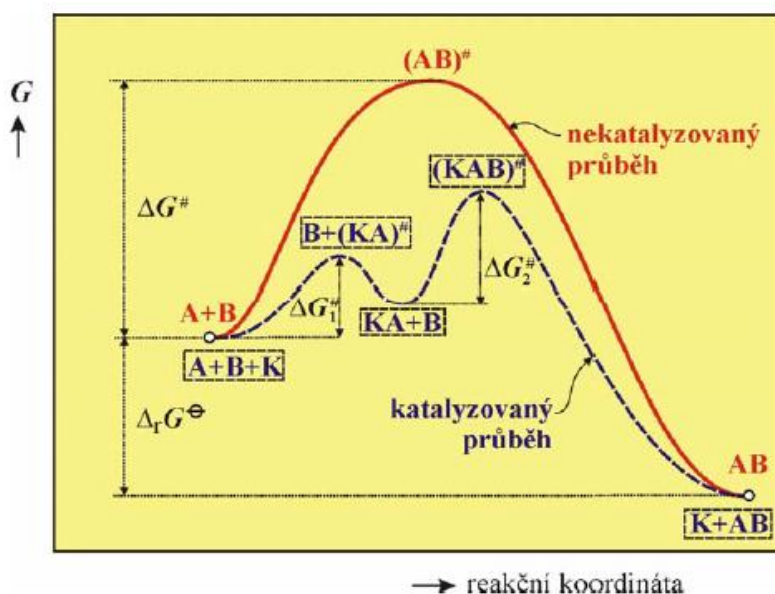
Pro určení řádu reakce může být vodítko právě závislost poločasu na počáteční koncentraci. Poločas reakcí prvního řádu nezávisí na počáteční koncentraci vůbec, kdežto u reakcí druhého řádu je závislost poločasu nepřímo úměrná první mocnině a u reakcí třetího řádu druhé mocnině počáteční koncentrace [50].

2.3.2. Katalyzované reakce

Pojem katalytické reakce pochází od Berzelia z roku 1836, jenž zjistil, že existují reakce, jejichž průběh ovlivňuje přítomnost určitých látek, které se při reakci nespotřebovávají, ale aktivují ji. Katalýzou se nazývá změna rychlosti chemické reakce, která je způsobena látkami, jež se v průběhu reakce chemicky nemění. Definicí katalyzátoru zavedl Wilhelm Ostwald (1902). Popsal jej jako látku, při jejímž přidání do systému se mění rychlost reakce, ale sama se neobjevuje

v sumárním zápisu reakce. Při použití katalyzátoru není rovnováha reakce narušena, pouze zapříčiňuje její rychlejší dosažení. Výsledkem je energeticky méně náročný průběh než u původního nekatalyzovaného mechanismu reakce. Dokonce můžeme řídit určitým směrem pouze jednu z více možných reakcí probíhajících v systému a to jednoduše vhodnou volbou katalyzátoru [47], [52], [53].

Katalyzátor může vyvolat reakci pouze v případě, že je z termodynamického hlediska možná. Jelikož se katalyzátor během chemické reakce nespotřebovává a na konci reakce se znovu uvolňuje v chemicky nezměněné formě, nedodává tak systému žádnou energii, nemůže tedy podle termodynamických zákonů ovlivnit polohu rovnováhy. Rovnovážná konstanta, která charakterizuje chemickou reakci, je rovna poměru rychlostních konstant reakce přímé i zpětné. Tím pádem katalyzátor musí ovlivňovat rychlost reakce ve směru přímém i zpětném stejným způsobem tak, aby poměr rychlostních konstant zůstal ve výsledku nezměněn. Výsledné přeměny dosahuje katalyzátor energeticky méně náročným procesem než původní nekatalyzovaná reakce, neboť přeměnu výchozích látek uskutečňuje reakcí nebo reakcemi, které mají aktivační energii menší než původní reakce (obrázek 2) [52].



Obrázek 2: Schéma katalyzovaného a nekatalyzovaného průběhu reakce $A + B = AB$ [52]

Množství katalyzátoru, které je nutné pro změnu reakční rychlosti, je vždy velmi malé. Každý katalyzátor umožňuje změnu rychlosti pouze určité reakce nebo skupiny zcela určitých reakcí, což znamená, že katalyzátory se vyznačují specifickým působením. Katalyzátory, které ovlivňují biochemické pochody, se nazývají fermenty

nebo také enzymy. Reakce, v kterých vystupují katalyzátory jako výchozí látky nebo konečné produkty, jsou reakce autokatalytické [52], [53].

Pokud je katalyzátor ve stejné fázi jako reagující látky (zpravidla ve fázi plynné nebo kapalně), jde o katalýzu homogenní. Proces homogenní katalýzy spočívá v tvorbě meziprojektu, který vzniká nejčastěji z jedné z výchozích látek a katalyzátoru. Experimentálně je však velmi obtížně takové přechodové stavy sledovat. Příkladem homogenně katalyzovaných reakcí jsou esterifikace a hydrolyza esterů, jejichž reakční rychlost silně závisí na koncentraci vodíkových iontů, dále rozklad peroxidu vodíku či inverze sacharózy.

O heterogenní katalýzu se jedná tehdy, pokud katalyzátor tvoří v reagující soustavě oddělenou fázi a k reakci dochází v hraniční vrstvě – na fázovém rozhraní. Nejčastěji je to rozhraní mezi tuhou látkou a kapalinou nebo plynem, proto má velký význam přenos látky z objemu kapaliny nebo plynu na tuhý povrch. Rychlost procesu je určena difúzí reagujících látek k aktivním místům systému a může probíhat pouze tehdy, existuje-li nepřetržitá difúze reagujících látek k povrchu, na kterém dochází k reakci, a existuje-li nepřetržitá difúze reakčních produktů v opačném směru. Heterogenní katalyzátor vytváří s jednou z reagujících látek přechodnou sloučeninu a tím aktivuje danou látku a ulehčuje tak reakci. Když se ke katalyzátoru přidá látka, která je sama katalyticky neúčinná a dojde tím ke zvýšení účinnosti procesu, látka se nazývá promotor. Přídavkem určitého množství promotoru vzniká směsný katalyzátor a jeho aktivita je maximální. Jako promotory mohou (ale nemusí) sloužit i nosiče aktivní složky katalyzátoru, který je rozdrčen a rozptýlen např. na aktivním uhlí, silikagelu či křemelině nebo sklu. Kovový katalyzátor pracuje pouze svým povrchem a tento proces má zajistit větší účinnou plochu katalyzátoru.

Experimentální zjištění ukázalo, že ve většině homogenně i heterogenně katalyzovaných reakcí platí pro rychlostní konstantu k vztah analogický Arrhenově rovnici.

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (38)$$

kde A značí frekvenční faktor.

Tímto vztahem je možné z experimentálních dat stanovit aktivační energii. Komplikace u heterogenních reakcí mohou nastat v souvislosti s difúzí při dostatečně vysokých teplotách.

Při heterogenním pochodu reagují pouze látky adsorbující se na povrch. Rychlost v katalyzované reakce se určuje jako množství látky reagující za jednotku času na jednotce plochy povrchu katalyzátoru:

$$v = \frac{dx}{Sdt} \quad (39)$$

kde S je celková plocha katalyzátoru, na kterém probíhá chemická reakce, a x značí množství reagující látky v čase t .

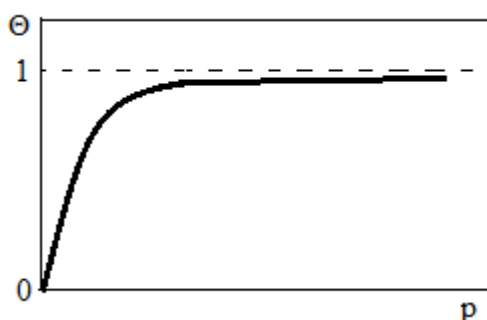
Rychlost heterogenní reakce je přímo úměrná povrchové koncentraci látek, která je přímo úměrná podílu pokrytí povrchu katalyzátoru Θ . Jelikož je povrch katalyzátoru konstantní, může se vztah

$$\frac{dx}{Sdt} = k'\Theta \quad (40)$$

zjednodušit na rovnici:

$$\frac{dx}{dt} = k\Theta \quad (41)$$

Kvantitativně lze adsorpci látky na povrch katalyzátoru za izotermických podmínek vyjádřit principem Langmuirovy adsorpční izotermy (obrázek 3). Původní odvození Langmuirovi adsorpční izotermy je za předpokladu, že molekuly se vážou jen v jedné vrstvě, všechna adsorpční místa jsou rovnocenná a jednotná, adsorbované molekuly se vzájemně neovlivňují a že v rovnovážném stavu se rychlost adsorpce rovná rychlosti desorpce. Matematický vztah popisuje závislost naadsorbované látky na parciálním tlaku respektive koncentraci.



Obrázek 3: Langmuirova izoterma pro jednovrstvou adsorpci. Závislost pokrytí povrchu Θ na tlaku p

Podle principu Langmuirovy adsorpční izotermy bude rychlost adsorpce v_1 přímo úměrná tlaku plynu p (resp. koncentraci roztoku adsorbující se látky) a volnému povrchu katalyzátoru $1 - \Theta$ podle rovnice:

$$v_1 = k_1 p (1 - \Theta) \quad (42)$$

kde k_1 značí konstantu charakterizující rychlost adsorpce.

Rychlost desorpce je přímo úměrná povrchu obsazenému reagujícími molekulami:

$$v_2 = k_{-1} \Theta \quad (43)$$

kde k_{-1} je konstanta charakterizující desorpci.

V rovnováze se rychlosti adsorpce a desorpce rovnají.

$$k_1 p (1 - \Theta) = k_{-1} \Theta \quad (44)$$

Úprava rovnice vede ke tvaru:

$$\Theta = \frac{k_1 p}{k_{-1} + k_1 p} \quad (45)$$

Zavedením adsorpčního koeficientu K , ($K = k_1/k_{-1}$), a další úpravou se získá vztah:

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (46)$$

Je-li adsorpce slabá, platí $\Theta \ll 1$ a $K \ll 1$, takže součin Kp ve jmenovateli lze zanedbat a rovnice má tvar:

$$\Theta = Kp \quad (47)$$

Při malých tlacích je tedy plocha povrchu obsazeného adsorbovanou látkou přímo úměrná tlaku a tato oblast se nazývá oblast lineární adsorpce. Je-li adsorpce silná, platí $Kp \gg 1$, ve jmenovateli lze zanedbat jedničku a povrch katalyzátoru je celý zaplněn vrstvou molekul Θ_{max} , jak znázorňuje rovnice [53]:

$$\Theta = 1 \quad (48)$$

Rozklad fosfanu (PH₃) za přítomnosti wolframu je za nízkého tlaku reakce prvního řádu, za zvýšeného tlaku je to reakce nultého řádu. Pokud se předpokládá, že rychlost je úměrná rozsahu pokrytí povrchu a že Θ je dán Langmuirovou adsorpční izotermou, může se psát rovnice [5]:

$$v = k\Theta = \frac{kKp}{1 + Kp} \quad (49)$$

kde p je tlak fosfanu, K adsorpční konstanta (k_1/k_{-1}).

Pokud je $Kp \ll 1$, může se Kp ve jmenovateli zanedbat a získá se tvar:

$$v = kKp \quad (50)$$

a rozklad je prvního řádu. Zatímco když je $Kp \gg 1$, můžeme ve jmenovateli zanedbat jedničku, Kp se vykrátí a dostaneme vztah:

$$v = k \quad (51)$$

který vypovídá, že rozklad je nultého řádu [5].

Heterogenní katalytická reakce probíhá tehdy, pokud alespoň jeden z kroků reakčního mechanismu je adsorpce reaktantu potažmo reaktantů na povrch, na kterém dochází k reakci. Nejjednodušší takováto reakce probíhá podle schématu:



A značí reaktant a S adsorpční plochu na povrchu. Ke schématu jsou přiřazeny rychlostní konstanty adsorpce, desorpce a reakce (k_1 , k_{-1} a k_2) a je získán vztah pro reakční rychlost v :

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_{AS} = k_2 C_S \Theta \quad (53)$$

C_S značí celkový počet obsazených či neobsazených míst, C_{AS} je koncentrace obsazených míst a Θ je pokrytí povrchu.

Jelikož je celkový počet míst C_S závislý na celkové ploše adsorbentu, tzn., že se zvětšujícím se povrchem je více možností obsazení reakční plochy a tím dochází ke zrychlení reakce, používají se heterogenní katalyzátory s obrovskou plochou povrchu (m²/g) [5].

V rovnováze je koncentrace obsazených míst konstantní a lze napsat vztah:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = 0 = k_1 C_A C_S (1 - \Theta) - k_2 \Theta C_S - k_{-1} \Theta C_S \quad (54)$$

ze kterého vyplývá:

$$\Theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (55)$$

a rovnice pro rychlost reakce má vztah:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A C_S}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (56)$$

Mechanismus heterogenně katalyzované reakce silně ovlivňuje adsorpce/desorpce látek a také vlastní kinetika reakce.

V případě, že je řídicím krokem heterogenní katalýzy adsorpce/desorpce, platí:

$$k_2 \lll k_1 C_A, k_{-1} \quad (57)$$

a pro rychlost reakce platí vztah (58), který značí rovnici prvního řádu.

$$v \approx k_1 C_A C_S \quad (58)$$

Pokud ovšem je řídicím krokem vlastní kinetika reakce, platí:

$$k_2 \ggg k_1 C_A, k_{-1} \quad (59)$$

pokrytí povrchu pak vystihuje vztah:

$$\Theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1}} \quad (60)$$

který je znám jako Langmuirova izoterma:

$$v = \frac{K_1 k_2 C_A C_S}{K_1 C_A + 1} \quad (61)$$

Různé koncentrace reaktantu mohou vyvolat změny v rychlosti reakce. Při adsorpci reaktantů o nízkých koncentracích platí:

$$v = K_1 k_2 C_A C_S \quad (62)$$

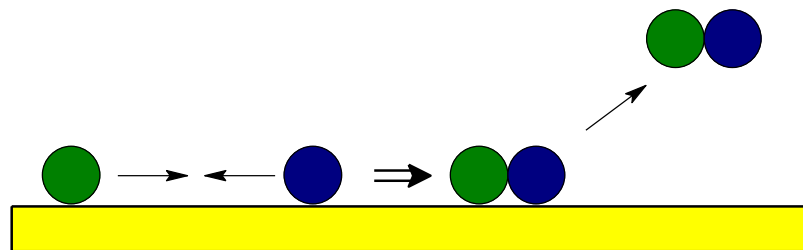
což značí reakci prvního řádu.

Při adsorpci reaktantů o vysoké koncentraci platí pro rychlost reakce:

$$v = k_2 C_S \quad (63)$$

značící reakci nultého řádu.

Podle Langmuirova-Hinshelwoodova mechanismu (obrázek 4) se heterogenní katalýza uskutečňuje tak, že molekuly reagentů se adsorbují na povrch a potom spolu reagují. Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus je převažujícím mechanismem katalytické oxidace CO na CO₂ na platině [5], [54], [55].



Obrázek 4: Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus heterogenní katalýzy

Molekula A má rychlostní konstantu adsorpce/desorpce ve tvaru k_1 , k_{-1} , molekule B přísluší k_2 , k_{-2} . Rychlostní konstantu katalyzované reakce značí k a rychlost reakce je dána vztahem:

$$v = k \Theta_A \Theta_B C_S^2 \quad (67)$$

Pro adsorpci molekul reaktantu A platí vztah:

$$\Theta_A = \frac{k_1 C_A \Theta_E}{k_{-1} + k C_S \Theta_B} \quad (68)$$

Ve kterém Θ_E značí podíl prázdných míst a platí:

$$\Theta_A + \Theta_B + \Theta_E = 1 \quad (69)$$

Je-li rychlost určující krok reakce adsorbovaných molekul, platí:

$$\Theta_A = K_1 C_A \Theta_E \quad (70)$$

Pravděpodobnost srážky dvou adsorbovaných molekul je nízká.

Výsledný vztah Langmuirova-Hinshelwoodova formalismu má tvar:

$$v = k C_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2} \quad (71)$$

kde k značí rychlostní konstantu, C_S celkový počet obsazených i neobsazených míst, C_A a C_B značí koncentrace obsazených míst a K_1 a K_2 jsou adsorpční konstanty.

Pokud se reaktanty adsorbují málo, znamená to:

$$1 \gg \gg K_1 C_A, K_2 C_B \quad (72)$$

a rychlostní tvar rovnice přechází na:

$$v = C_S^2 K_1 K_2 C_A C_B \quad (73)$$

což je tvar rovnice příslušící reakci prvního řádu pro oba reaktanty.

V případě, že se jeden z reaktantů adsorbuje málo: platí:

$$K_1 C_A, 1 \gg \gg K_2 C_B \quad (74)$$

Rovnice pro rychlost reakce lze zapsat:

$$v = C_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A)^2} \quad (75)$$

Vzhledem k reaktantu B se jedná o reakci prvního řádu.

Slabou adsorpcí reaktantu způsobuje jednak nízká koncentrace reaktantu A:

$$v = C_S^2 K_1 K_2 C_A C_B \quad (76)$$

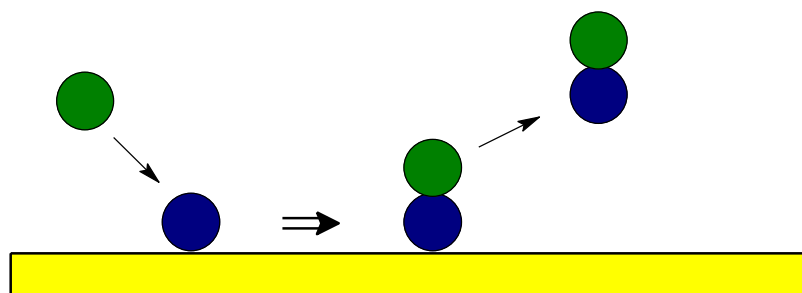
a tím pádem je reakce prvního řádu vzhledem k reaktantu A.

Nebo je koncentrace reaktantu A vysoká a tím může být reakce inhibována.

Řád reakce je nula vzhledem k látce A, rychlost reakce je dána vztahem:

$$v = C_S^2 \frac{K_2 C_B}{K_1 C_A} \quad (77)$$

Jako další možnost popisu povrchové katalýzy slouží jiný mechanismus a to Eleyův-Ridealův, který se od předchozího (Langmuirova-Hinshelwoodova) liší. Navrhuje možnost, že reakce probíhá naadsorbovaním pouze jednoho reaktantu a druhý s ním reaguje přímo bez adsorpce, jak znázorňuje následující schéma a obrázek 5 [5], [54], [55]:



Obrázek 5: Eleyův-Ridealův mechanismus heterogenní katalýzy

Pro rychlost reakce je odvozena rovnice:

$$v = kC_S \Theta_A C_A C_B \quad (80)$$

Výsledným matematickým vztah pro Eleyův-Ridealův mechanismus je popsán rovnicí:

$$v = C_S C_B \frac{K_1 C_A}{K_1 C_A + 1} \quad (81)$$

V tomto případě je řád reakce jedna. Symbolika je popsána u předchozího mechanismu.

Reaktanty mohou opět vykazovat různě silnou adsorpci. Pokud je koncentrace reaktantu A velmi nízká, je reakce prvního řádu vzhledem k A a rychlost lze vyjádřit takto:

$$v = C_S K_1 K_2 C_A C_B \quad (82)$$

Vysoká koncentrace reaktantu A znamená, že řád reakce vzhledem k A je nula. Rovnice pro rychlost se zapisuje ve tvaru:

$$v = C_S K_2 C_B \quad (83)$$

U větší části povrchově katalyzovaných reakcí se předpokládá Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus, ale u řady reakcí byl také identifikován Eleyův-Ridealův mechanismus. Například reakce mezi $H(g)$ a $D(ad)$ na $HD(g)$ je považována za Eleyův-Ridealův mechanismus zahrnující přímou srážku a odtrhnutí z povrchu adsorbovaného atomu D libovolným atomem H. Nicméně tyto dva mechanismy by měly být považovány za ideální hranice, přičemž všechny reakce leží mezi těmito dvěma formalismy a projevují rysy obou [5], [54], [55].

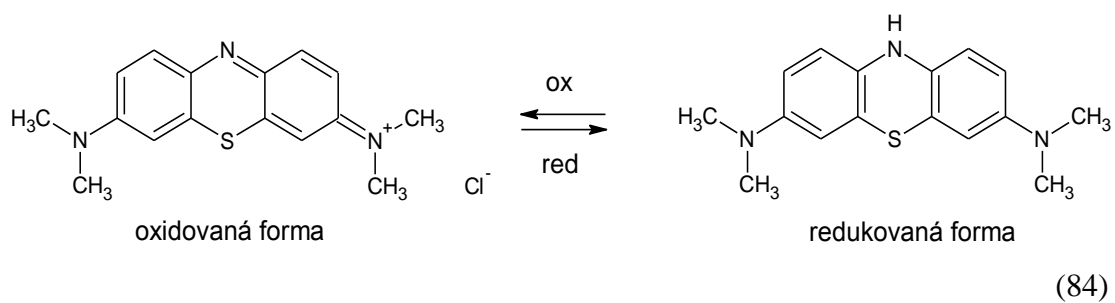
2.4. Redoxní indikátory

Oxidačně redukční reakce jsou děje, při kterých dochází k přenosu elektronu. Při procesu oxidace látka podléhající redukci tj. oxidační činidlo přijímá elektrony, zatímco látka oxidovaná je odevzdává. Při redukci látka podléhající oxidaci tj. redukční činidlo elektrony odevzdává, zatímco látka redukovaná je přijímá. Při oxidačně redukčních reakcích dochází nezbytně k oxidaci i redukci současně a také bilance odevzdaných a přijatých elektronů musí být vyrovnaná [56], [57].

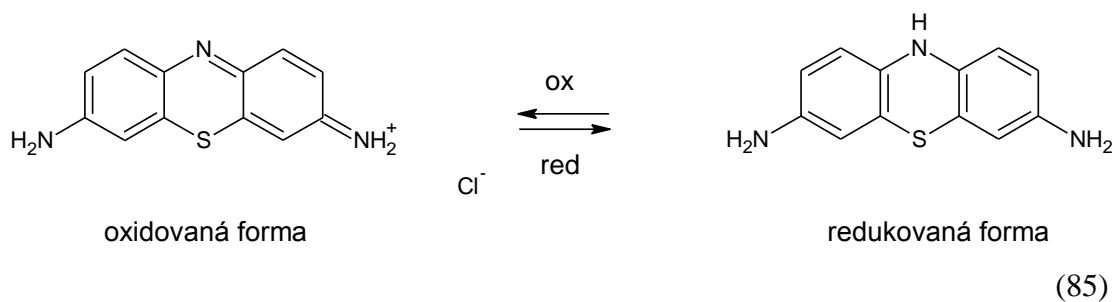
Redoxní indikátory jsou organická barviva, která dokáží odevzdávat a přijímat elektrony a v roztoku při různém pH mají odlišnou barvu.

Methylenová modř patří do skupiny thiazinových barviv a používá se jako redoxní indikátor v chemii a biologii. Má velkou barvicí schopnost, není citlivá na světlo, nerozkládá se v kyselých roztocích a její leukosloučenina je také stabilní. Oxidovaná forma methylenové modři má ve vodném roztoku v oblasti 200 – 700 nm intenzivní absorpční pás s absorpčním maximem kolem 664 nm. Naproti tomu u redukované formy se absorpční maximum objevuje při vlnové délce 232 nm. Z tohoto důvodu je možné monitorovat proces redukce methylenové modři metodou UV/VIS spektrofotometrie založené na měření absorbance během redukce [59]. Vlastnosti podobné methylenové modři má i thionin ze stejné skupiny barviv. Oxidovaná forma methylenové modři (modrá) a thioninu (fialová) a jejich redukované bezbarvé leukosloučeniny mají následující vzorce (rovnice 84, 85) [59], [60]:

Methylenová modř:



Thionin:



3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

Chemikálie používané během experimentů jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2. K přípravě roztoků byla použita destilovaná voda.

Tabulka 1: Seznam chemikálií pro přípravu nanočástic

Vzorec	Název	M.h.	Výrobce	Čistota
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Modrá skalice	249,68	Lachema	p.a.
$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Chlorid zlatitý trihydrát	393,79	Sigma-Aldrich	p.a.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Citronan draselný monohdrát	258,06	Lachema	
AgNO_3	Dusičnan stříbrný	169,88	Tamda	
NH_3 (25% vodný roztok)	Amoniak	17,03	Mikrochem	p.a.
NaOH	Hydroxid sodný	40,00	Lach-Ner	
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	D(+)-Maltóza monohdrát	360,3	Sigma-Aldrich	
NaPA (45% vodný roztok)	Sodná sůl kyseliny polyakrylové	1200	Sigma-Aldrich	

Tabulka 2: Seznam chemikálií pro kinetický experiment

Vzorec	Název	M.h.	Výrobce	Čistota
NH_4Cl	Chlorid amonný	53,49	Lachema	p.a.
NaBH_4	Borohydrid sodný	37,83	Sigma-Aldrich	
NH_3 (25% vodný roztok)	Amoniak	17,03	Mikrochem	p.a.
$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Methylenová modř	319,86	Lachema	
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{S}$	Thionin	263,75	Lachema	

3.2. Přístrojové vybavení

3.2.1. Zetasizer Nano ZS

Měření velikosti připravených nanočástic bylo prováděno na přístroji ZetaSizer Nano ZS (Malvern, UK), který je založen na principu dynamického rozptylu světla - Dynamic Light Scattering (DLS). Kromě měření velikosti částic v rozmezí 0,6 nm - 6 μm a velikostní distribuce lze na tomto přístroji také stanovit zeta-potenciál.



Obrázek 6: ZetaSizer Nano ZS (Malvern, UK)

Princip metody DLS, jinak nazývané kvazielastický rozptyl světla, je měření fluktuace intenzity rozptýleného světla kolem její průměrné hodnoty za použití laseru jako zdroje koherentního záření. K fluktuacím dochází při interferenčním zesilování a zeslabování světla rozptýleného na částicích disperzní fáze, které podléhají Brownovu pohybu. Okamžitá hodnota fluktuace lze vyjádřit autokorelační funkcí g_τ a její průběh popisuje po aproximaci exponenciála [58]:

$$g_\tau = \exp[-\tau / \tau_c] \quad (86)$$

kde τ_c je relaxační čas (doba návratu fluktuace k průměrné hodnotě intenzity rozptýleného světla). Hodnota relaxačního času souvisí s difúzním

koeficientem D rozptylujících částic. Pohyb menších částic je rychlejší a z toho důvodu fluktuace vyvolané jejich pohybem rychleji zanikají.

$$\tau_c = 1/DQ^2 \quad (87)$$

kde Q značí vlnový vektor, který je určený vlnovou délkou primárního světelného paprsku λ a úhlem, pod kterým je intenzita rozptylu měřena. Z hodnoty difúzního koeficientu D lze pak na základě Stokesovy-Einsteinovy rovnice získat poloměr r rozptylujících částic.

$$r = \frac{k_b T}{6\pi\eta D} \quad (88)$$

V této rovnici k_b značí Boltzmanovu konstantu, T absolutní teplotu a η viskozitu [58].

3.2.2. UV-VIS Spektrofotometr Specord S600

Kinetická měření byla sledována na UV-VIS spektrofotometru Specord S600 (Analytik Jena, SRN) vybavený peltierovým termostatem. Nedílná součást přístroje je i vhodný software výrobce Analytik Jena pro kinetická měření.



Obrázek 7: Spektrofotometr Specord S600 (Analytik Jena, SRN)

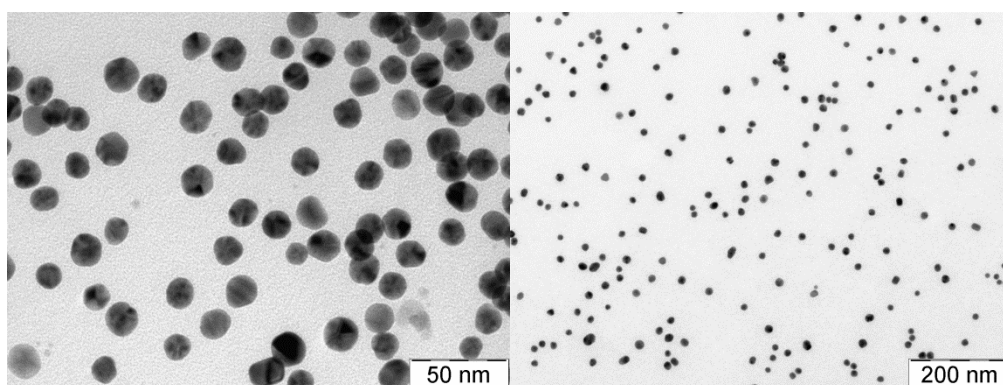
3.3. Příprava nanočástic

3.3.1. Příprava a charakterizace nanočástic zlata

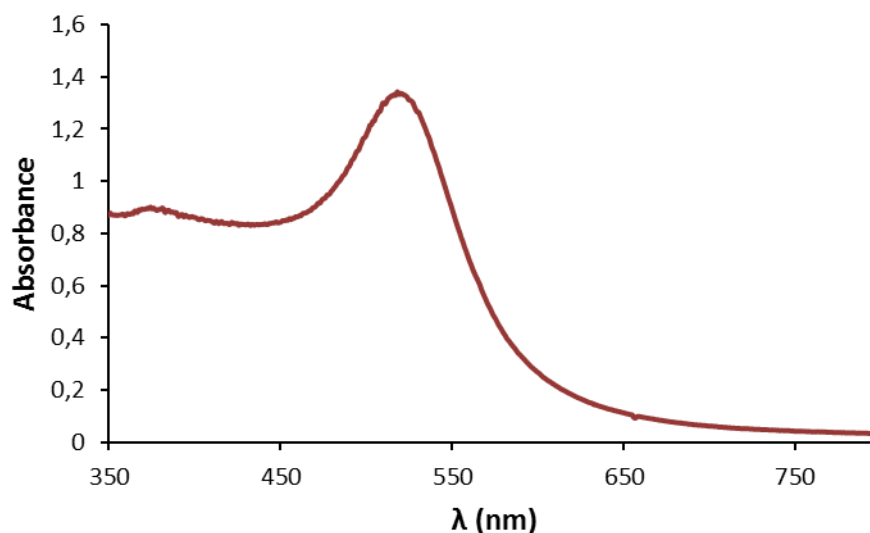
Příprava nanočástic zlata spočívala v redukci kyseliny tetrachlorozlatité pomocí roztoku citronanu draselného [61], [62].

Pro vznik částic s požadovanou velikostí okolo 20 nm bylo potřeba si připravit 90 ml vodného roztoku HAuCl_4 o koncentraci $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tento roztok byl za stálého míchání na elektromagnetické míchačce s vyhříváním přiveden k varu a v tomto bodě bylo pomalu přidáno pomocí automatické pipety 3,6 ml citronanu draselného o koncentraci $6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Po přidavku uvedeného množství citronanu draselného se v bodě varu začala měnit barva směsi ze žluté na modrošedou a barva postupně tmavla. Po necelých 10 minutách od přidavku citronanu draselného za stálého míchání byla reakce u konce a roztok měl barvu tmavě vínově červenou. Směs byla chlazená za pokojové teploty za pokračujícího stálého míchání a uchovávala byla v umělohmotné lahvi se šroubovacím uzávěrem. Konečná disperze nanočástic zlata byla stabilní a nepodléhala agregaci. Vše bylo prováděno za laboratorních podmínek [61], [62].

Výsledný koloidní roztok nanočástic zlata byl charakterizován měřením velikosti připravených částic pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS), podle které měly vzniklé nanočástice velikost okolo 17 nm. Vznik částic zlata potvrzuje i charakteristický absorpční pík v oblasti okolo 520 nm proměřen metodou UV/VIS spektroskopie (obrázek 9) a snímek z TEM (obrázek 8).



Obrázek 8: Nanočástice zlata na snímcích z TEM



Obrázek 9: Absorpční spektrum a charakteristický pík nanočástic zlata

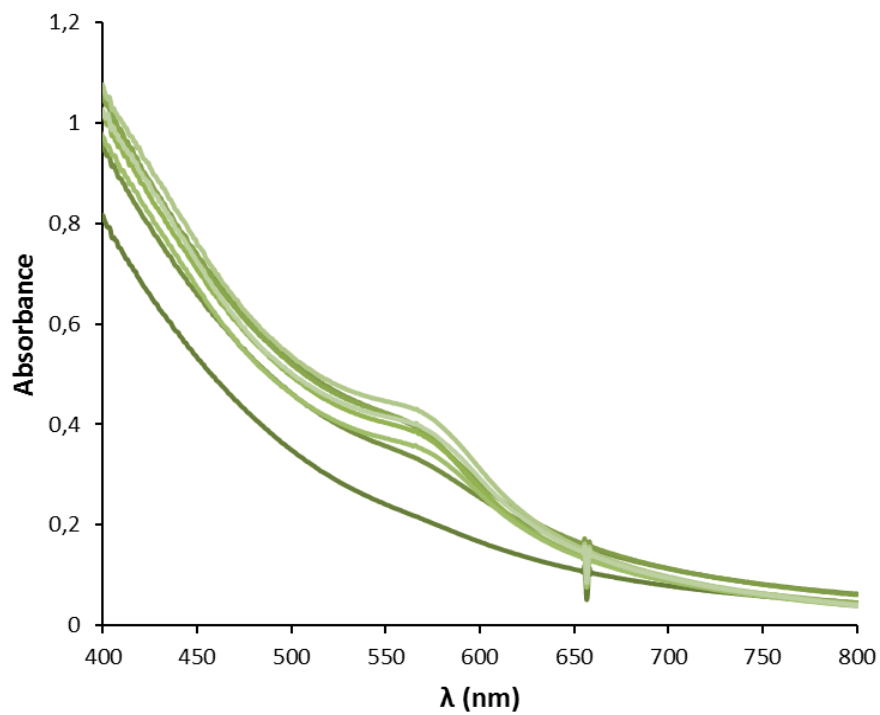
3.3.2. Příprava a charakterizace nanočástic mědi

Nanočástice mědi se připraví rychlým vstříknutím roztoku tetrahydridoboritanu sodného (NaBH_4) do vodného roztoku modré skalice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) v přítomnosti krátkého řetězce polyakrylátu sodného.

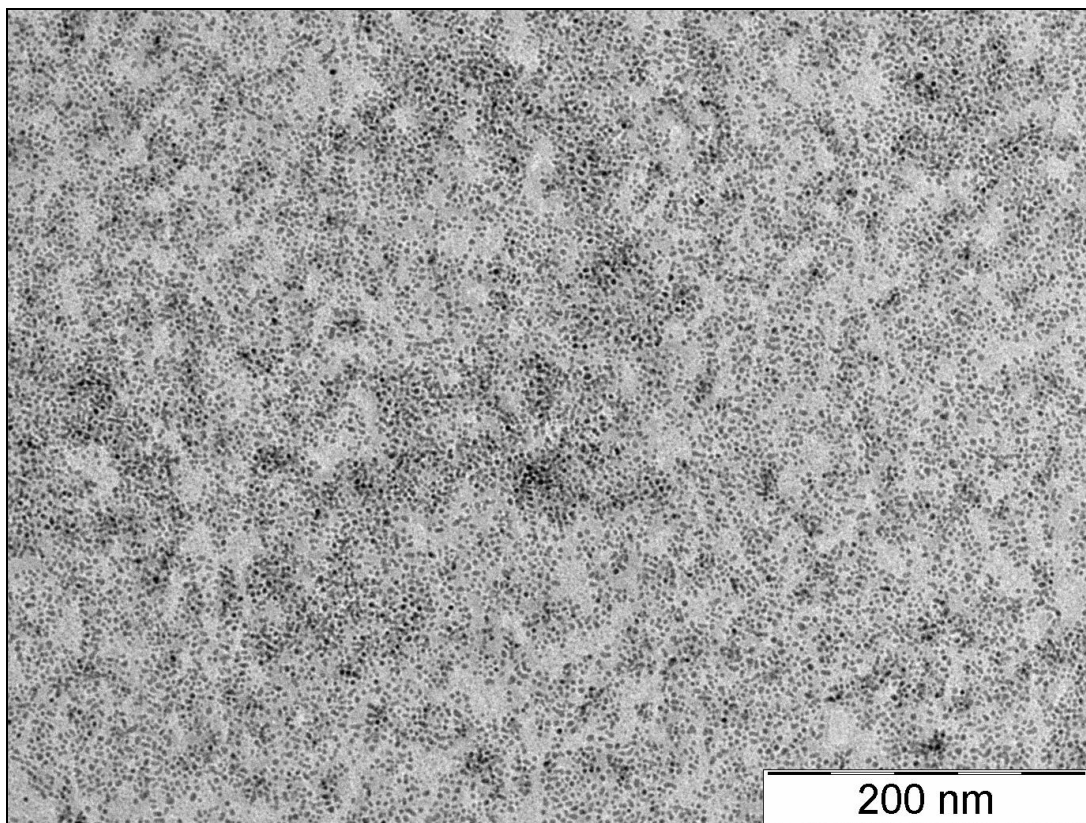
Ve vysoké kádince o objemu 600 ml umístěné na elektromagnetické míchače bylo promícháváno 200 ml roztoku modré skalice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) o koncentraci $1,25 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do rozpuštění všech krystalků. V případě horší rozpustnosti krystalků modré skalice byl použit ultrazvuk. Po té byl k roztoku přidán polyakrylát sodný o molekulové hmotnosti 1200 a to v takovém množství, aby molární poměr monomerních jednotek použitého polymeru a Cu iontů byl 2:1. Směs modré skalice a polyakrylátu sodného byla nadále za nižších otáček promíchávána. Tento roztok byl následně za intenzivního míchání zredukován pomocí borohydridu sodného o takovém objemu, aby konečný molární poměr borohydridu sodného a Cu iontů byl 3:1. Během reakce se mění barva z modré na tmavě hnědočervenou, což indikuje redukci měďnatých iontů. Ihned po přípravě měly částice velikost pod 4 nm, což dokazuje UV/VIS spektrum (obrázek 10), ve kterém chybí pík, a také snímek z TEM (obrázek 11). S časem začal být pík v oblasti kolem 570 nm patrný a po cca dvou hodinách se ustálil a velikost částic se pohybovala okolo 18 nm [14].

Výsledný koloidní roztok nanočástic mědi byl charakterizován měřením velikosti vzniklých částic pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS),

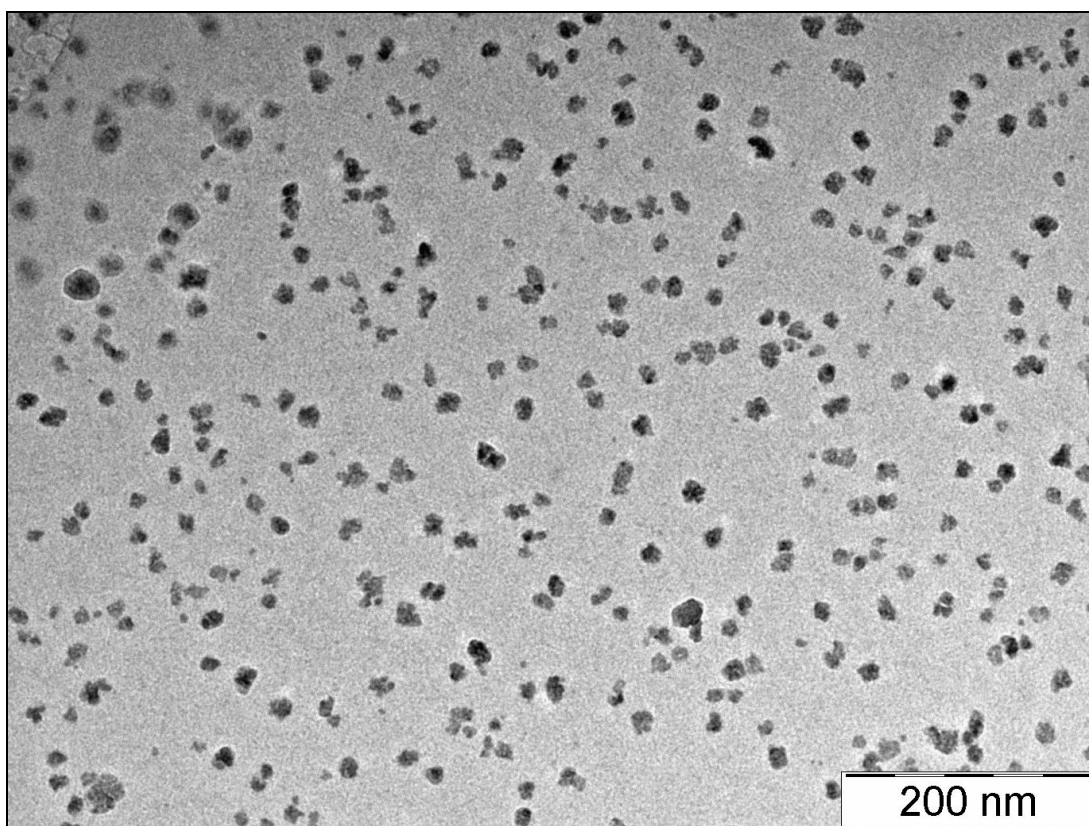
UV/VIS spektroskopií (obrázek 10), kde je pozorovatelný pík v oblasti 570 nm a vše je podloženo také snímky z TEM (obrázky 11, 12).



Obrázek 10: Vývoj nanočástic mědi po dobu 0 - 120 minut od přípravy



Obrázek 11: Snímek z TEM nanočástic mědi o velikosti 4 nm ihned po přípravě

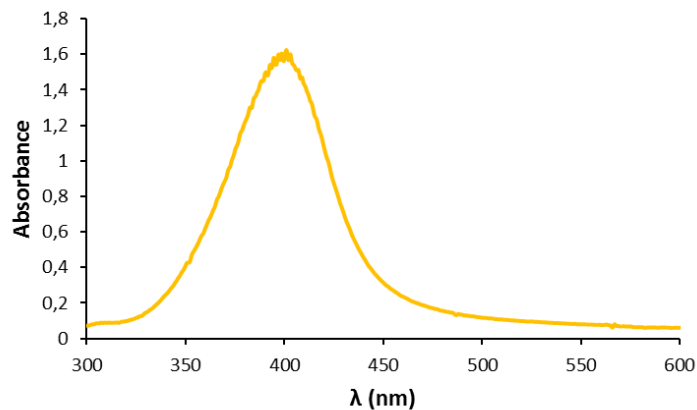


Obrázek 12: Snímek z TEM nanočástic mědi o velikosti 18 nm 2 hodiny po přípravě

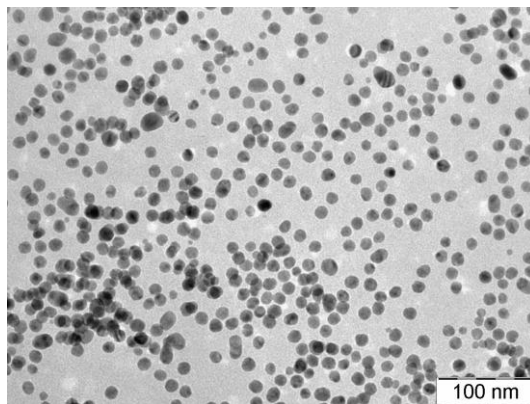
3.3.3. Příprava a charakterizace nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra byly připravovány redukcí diaminstříbrného komplexu maltózou.

V kádince umístěné na elektromagnetické míchačce bylo potřeba smíchat 4 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ s 0,18 ml roztoku amoniaku o koncentraci $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ke vzniklému diaminstříbrnému komplexu bylo poté přidáno 15 ml destilované vody. Nakonec byl do reakční směsi vpraven 1 ml roztoku hydroxidu sodného s maltózou. Příprava roztoku s redukujícím sacharidem spočívala v rozpuštění 0,5 g hydroxidu sodného a 4,28 g maltózy v odměrné baňce o objemu 50 ml. Po 5 minutách intenzivního míchání roztoku bylo proměřeno absorpční spektrum, ve kterém byl patrný charakteristický pík v oblasti 400 nm (obrázek 13), a byla změřena velikost nanočástic metodou DLS. Pro tyto charakterizace byl roztok 10x naředěn. Velikost takto připravených nanočástic Ag se pohybovala okolo 20 nm, což dokládají snímky z TEM (obrázek 14).



Obrázek 13: Charakteristický pík nanočástic stříbra



Obrázek 14: Snímek z TEM nanočástic stříbra o velikosti 20 nm

3.4. Kinetický experiment

Pro kinetický experiment byly připraveny následující zásobní vodné roztoky o určitých objemech a koncentracích, jak je uvedeno v následující tabulce 3.

Tabulka 3: Objemy a koncentrace zásobních roztoků

Roztok	Objem (ml)	Koncentrace (mol.dm ⁻³)
NaBH ₄	100	0,005
NH ₃	50	2
NH ₄ Cl	50	2
Methylenová modř	50	1.10 ⁻⁴
Thionin	50	1.10 ⁻⁴

Před každým měřením tyto zásobní roztoky byly připravovány čerstvě.

Pro přípravu roztoku borohydridu bylo důležité, aby se použila ledově vychlazená destilovaná voda z ledničky. Ihned po smíchání navážky borohydridu s vodou v odměrné baňce byl tento roztok vložen do předem připravené ledové lázně. Teplota tohoto roztoku se ustálila za dobu 3 - 5 minut na 2 - 3 °C. Vzhledem k velké nestabilitě roztoku NaBH₄ musel být připravován uvedený odměrný roztok před každou sérií měření nový. Z pokusných měření vyplynulo, že roztok NaBH₄ asi po 40 minutách mění své redukční schopnosti, mění svou redukční sílu i přes to, že je uchovávan v ledové lázni. Tato doba byla výsledkem řady experimentů. Po uplynutí této doby nebylo možné reprodukovat výsledky kinetického experimentu, tudíž bylo nezbytně nutné dodržovat při spektrofotometrické analýze časové intervaly.

Reakční směs barviv byla připravena smícháním 4 ml roztoku methylenové modři s 12 ml vody a 4 ml amoniakálního pufru. (tj. 1,2 ml NH₄Cl a 2,8 ml NH₃). V případě barviva thioninu se voda nepřidávala a to díky tomu, že thionin má nižší absorpční koeficient. Roztok thioninu sestával z 16 ml uvedeného barviva a 4 ml amoniakálního pufru (tj. 1,2 ml NH₄Cl a 2,8 ml NH₃). Přítomností amoniakálního pufru bylo zajištěno přibližně pH 10 po celou dobu reakce.

Pro kontrolovaný průběh kinetické reakce bylo nutné temperovat oba počáteční roztoky. Do křemenné kyvety umístěné v termostatu, který zajišťoval udržení teploty roztoku na hodnotě 6,0 °C ±0,5 °C, byl odpipetován 1 ml směsi barviva s amoniakálním pufrem. Po dosažení požadované teploty bylo ke směsi barviva odpipetováno 1 ml roztoku NaBH₄, který byl v zásobní kyvetě umístěné

v termostataném kyvetovém nástavci. Automatickou pipetou byl přidáván buď čistý borohydrid nebo roztok borohydridu s proměnlivým množstvím nanočástic připravených kovů.

V okamžiku smíchání uvedených vytemperovaných roztoků v křemenné kyvetě byla spuštěna spektrofotometrická analýza, která probíhala při teplotě $6,0\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$. Časové intervaly byly vhodně nastaveny podle četných předchozích přípravných měření. Rozsah vlnových délek byla v rozmezí 350 – 750 nm. Sledovaly se časové změny absorpance jako důsledek probíhající redukce barviva, což se projevilo odbarvením barviva. Výsledkem byla absorpční spektra v závislosti na čase ovlivněná katalytickými účinky připravených kovových nanočástic. Pro vyhodnocování rychlostních konstant byla použita absorpance v nejdélhovějším maximu barviva. Pro methylenovou modř byla vlnová délka absorpčního maxima $\lambda = 666\text{ nm}$, thionin vykazoval absorpční maximum při $\lambda = 599\text{ nm}$.

K podmínkám, při kterých dané měření probíhalo, bylo nutno dojít řadou přípravných experimentů. Přípravné experimenty byly prováděny se stabilními nanočásticemi stříbra o velikosti 30 nm, které byly předem připravené modifikovanou Tollensovou metodou. Vzhledem ke stálosti nanočástic Ag a jednoznačně reprodukovatelným výsledkům již popsaným v předchozí práci [65], se mohlo pracovat na eliminaci chyb vznikajících během přípravy roztoků nebo technikou a podmínkami měření.

Teplota, při které experiment probíhal, byla zvolena na $6,0\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$, jelikož při vyšších teplotách reakce probíhala příliš rychle a v podmínkách laboratorního zázemí Přf UP nebylo možné takto rychlé reakce měřit. Techniku měření bylo nutné provádět tak, aby jednotlivá měření určitých přídavek nanočástic daného kovu probíhala ve stejnou dobu od přípravy borohydridu a díky tomu se dala eliminovat případná nepřesnost způsobená stářím roztoku redukčního činidla. Bylo potřeba seznámit se s charakterem a dobou účinku redukčního činidla borohydridu sodného, který se jevil jako značně nestálý, proto musela být upravena jednak molární koncentrace na konečnou hodnotu $5 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a také postup přípravy a uchovávání činidla. Na přípravu roztoku redukčního činidla musela být použita ledově vychlazená voda a samotný roztok musel být udržován v ledové lázni

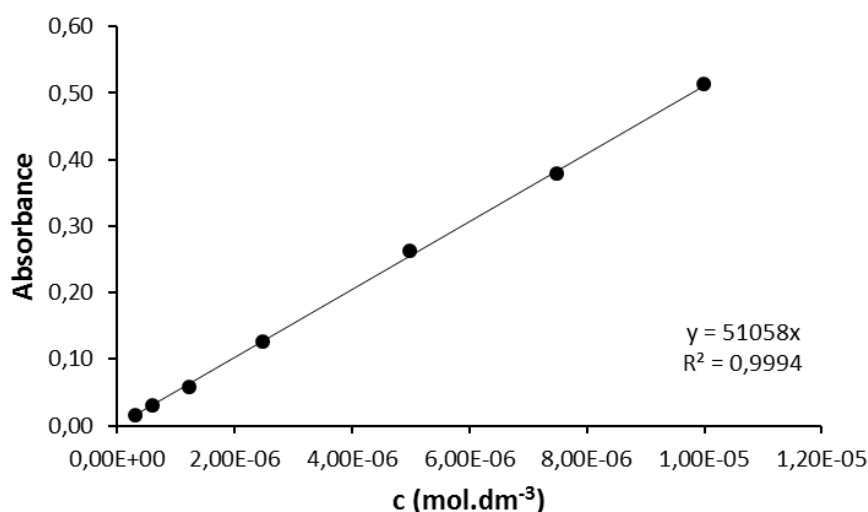
o teplotě 2 - 3 °C, jak je uvedeno v popisu kinetického experimentu. Koncentrace barviv $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byla záměrně zvolena tak, aby jeden z reaktantů (NaBH_4) byl ve výrazném přebytku (50 násobném). Z tohoto důvodu bylo možné vyhodnocovat sledovanou reakci, která má mechanismus druhého řádu, pomocí kinetického modelu reakce pseudoprvního řádu a rychlostní konstantu odečíst jako směrnici přímky grafu závislosti logaritmu absorbance na čase. Neboli že rychlostní konstanty byly odečítány jako exponenty v absolutní hodnotě z rovnic regrese grafů logaritmů absorbancí jako funkce času. V případě, že vyhodnocení rychlostních konstant odpovídalo rovnici kinetiky nultého řádu, byly rychlostní konstanty získány jako směrnice přímky lineární závislosti absorbance na čase.

Samozřejmostí bylo ověření platnosti Lambertova-Beerova zákona, aby vůbec bylo možné sledovat hodnotu absorbance barviva místo okamžité koncentrace a použít tuto hodnotu pro další výpočty.

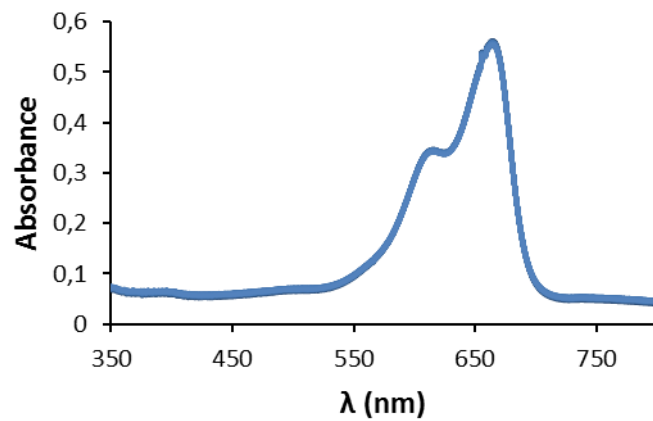
4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Redukce methylenové modři

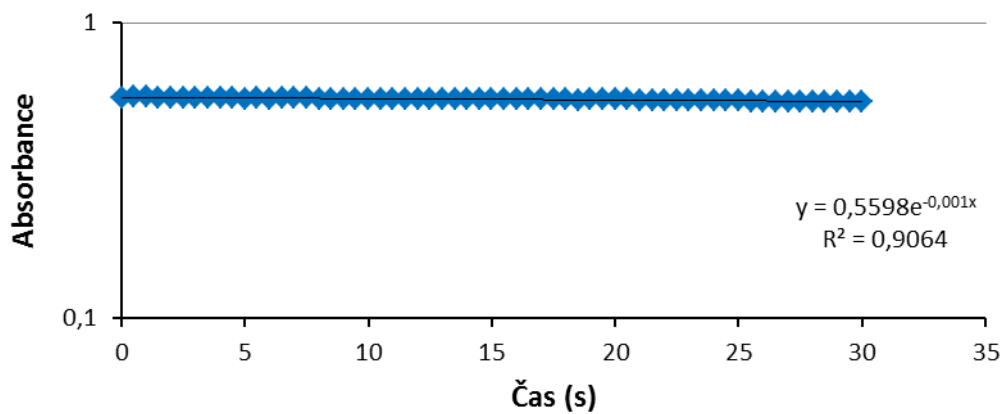
Redukce methylenové modři borohydridem sodným probíhala podle výše popsaného postupu při pH 10, v časovém intervalu 0,5 sekundy a za konstantní teploty $6,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, kterou zajišťoval peltierův termostat. Po ověření Lambertova-Beerova zákona (obrázek 15) následovalo změření spektra samotného thiazinového barviva, aby se vyloučila jeho nestabilita a potvrdila se stálost absorpčního maxima při vlnové délce 666 nm. Spektrum bylo měřeno po dobu 30 s v intervalu 0,5 s (obrázek 16). Každá série experimentů byla zahájena sledováním rychlostní konstanty bez přídavku kovových nanočástic jakožto heterogenního katalyzátoru a bylo zjištěno, že rychlostní konstanty nekatalyzovaných redukcí methylenové modři jsou velmi malé a v pozorovaném čase jsou prakticky bezvýznamné (obrázek 17). Následně byl sledován pokles absorpčního maxima jako důsledek redukce barviva v přítomnosti kovových katalyzátorů. Příklad poklesu absorpčního maxima je ilustrován na obrázku 18 a), obrázek 18 b) znázorňuje logaritmickou závislost absorbance na čase, při čemž se jedná o redukci methylenové modři za použití nanočástic zlata o koncentraci $8,64\text{E-}07\text{ mol.dm}^{-3}$ v systému.



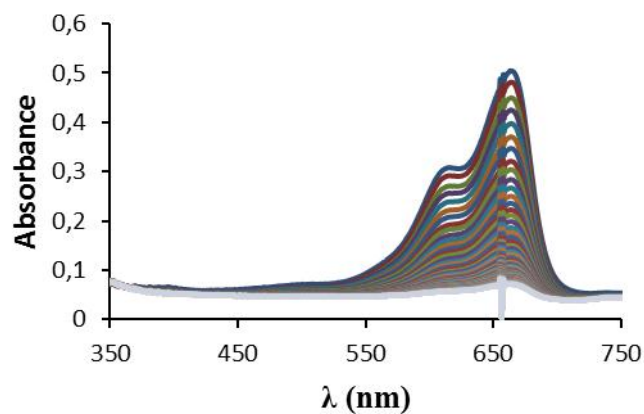
Obrázek 15: Ověření platnosti Lambertova-Beerova zákona pro methylenovou modř



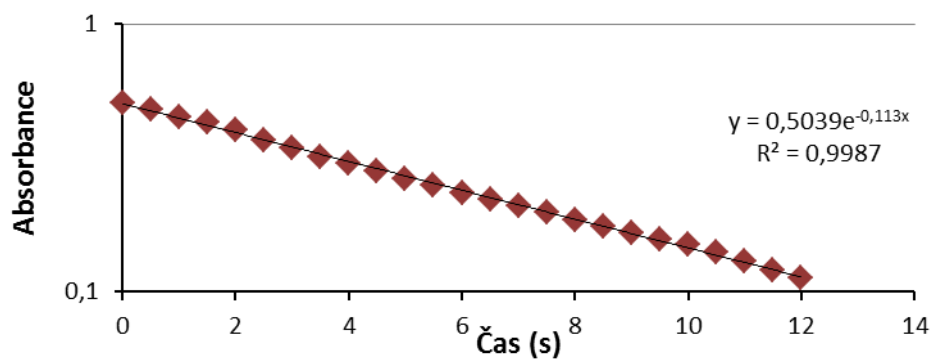
Obrázek 16: Absorpční spektrum methylenové modři měřené po dobu 30 s v intervalu 0,5 s



Obrázek 17: Graf logaritmické závislosti absorbance na čase redukce methylenové modři bez katalyzátoru



Obrázek 18 a): Příklad absorpčního spektra redukce methylenové modři borohydridem sodným za použití nanočástic zlata jako katalyzátoru o koncentraci $8,64E-07 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému



Obrázek 18 b): Příklad grafu logaritmické závislosti absorbance na čase redukce methylenové modři borohydridem sodným za použití nanočástic zlata jako katalyzátoru o koncentraci $8,64E-07 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému

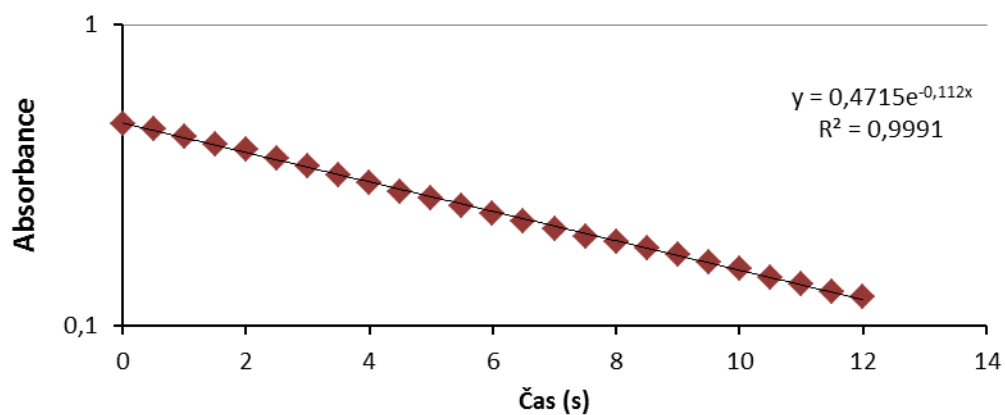
4.1.1. Nanočástice zlata jako katalyzátor redukce methylenové modři

Pro redukci methylenové modři borohydridem sodným byly jako heterogenní katalyzátor použity nanočástice zlata s velikostí 17,6 nm připravené metodou zmíněnou v kapitole 3.3.1. Byl studován vliv koncentrace tohoto katalyzátoru na rychlostní konstantu zmíněné reakce. Sledovaná reakce je druhého řádu, ale díky několikanásobnému přebytku redukčního činidla lze rychlostní konstanty vyhodnotit podle rovnice odpovídající kinetice pseudoprvního řádu. Tabulka 4 zaznamenává rychlostní konstanty reakce čtyř sérií měření, které byly odečteny z rovnic regrese jako exponenty v absolutní hodnotě z grafů logaritmické závislosti absorbance na čase (obrázek 19). Z rychlostních konstant byly spočítány průměrné hodnoty k_{pr} včetně směrodatných odchylek s a koncentrace byla přepočítána na celkovou plochu nanočástic v systému.

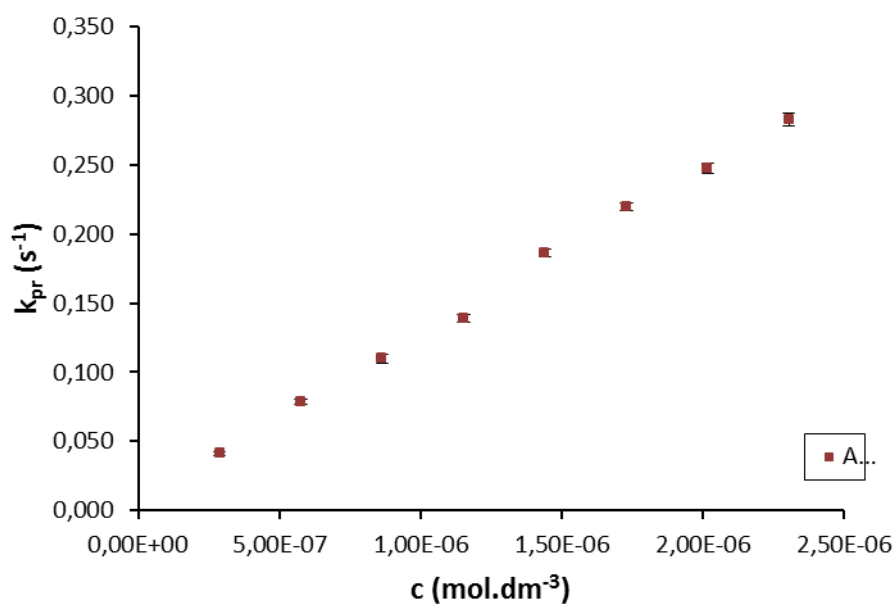
Experimentálně bylo zjištěno, že se vzrůstající koncentrací nanočástic zlata v reakčním systému resp. při zvyšování celkové plochy katalyzátoru roste i rychlostní konstanta reakce (obrázek 20, 21).

Tabulka 4: Rychlostní konstanty redukce methylenové modři v závislosti na koncentraci nanočástic zlata v reakčním systému

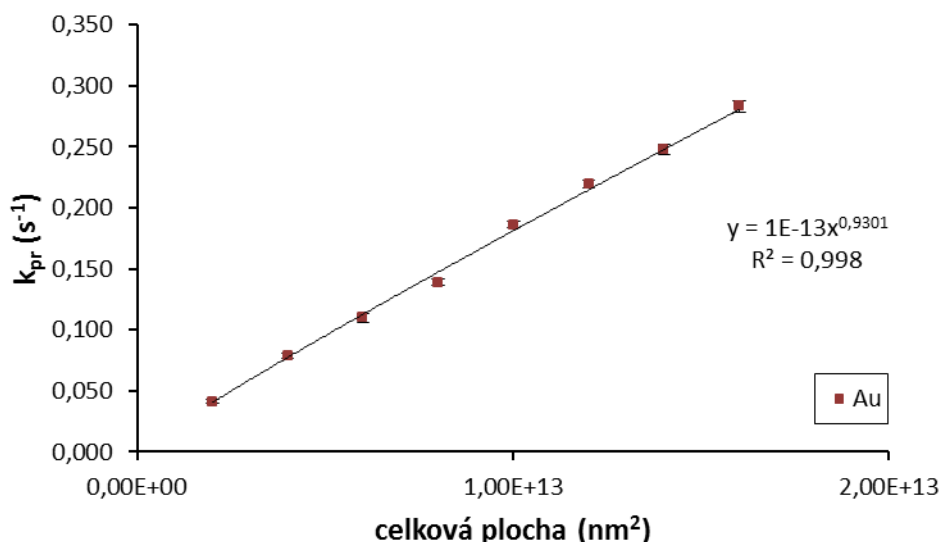
		Série						
		1.	2.	3.	4.			
Au (μl)	c_{Au} (mol.dm ⁻³)	Rychlostní konstanty (s ⁻¹)				k_{pr} (s ⁻¹)	s (s ⁻¹)	Plocha (nm ²)
0	x	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0015	0,0006	x
10	2,88E-07	0,041	0,043	0,039	0,041	0,041	0,002	2,00E+12
20	5,76E-07	0,078	0,077	0,079	0,081	0,079	0,002	4,01E+12
30	8,64E-07	0,113	0,106	0,112	0,108	0,110	0,003	6,01E+12
40	1,15E-06	0,137	0,136	0,141	0,141	0,139	0,003	8,02E+12
50	1,44E-06	0,190	0,185	0,186	0,184	0,186	0,003	1,00E+13
60	1,73E-06	0,216	0,223	0,219	0,220	0,220	0,003	1,20E+13
70	2,02E-06	0,252	0,248	0,248	0,242	0,248	0,004	1,40E+13
80	2,30E-06	0,288	0,277	0,283	0,284	0,283	0,005	1,60E+13



Obrázek 19: Graf logaritmicke závislosti absorbance na čase redukce methylenové modři s katalyzátorem v podobě nanočástic zlata o koncentraci $8,64E-07 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému



Obrázek 20: Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modři na koncentraci nanočástic zlata v reakčním systému

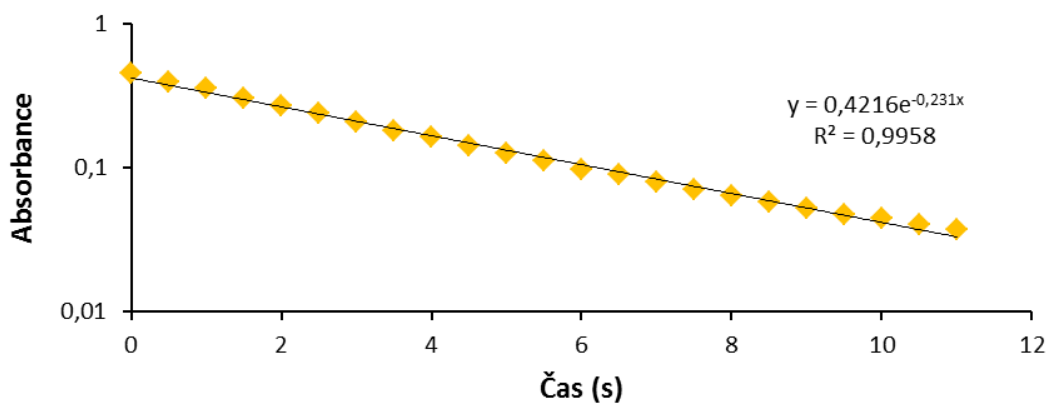


Obrázek 21: Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modři na celkové ploše nanočástic zlata v reakčním systému

4.1.2. Nanočástice stříbra jako katalyzátor redukce methylenové modři

Nanočástice stříbra s velikostí 20,7 nm byly připraveny zmíněným postupem v kapitole 3.3.3. a rovněž byl zkoumán vliv jejich zvyšující se koncentrace na rychlost redukce methylenové modři borohydridem sodným. Výrazný přebytek redukčního činidla umožnil vyhodnocení rychlostních konstant podle rovnice odpovídající kinetice pseudoprvního řádu. Rychlostní konstanty mohly být opět odečteny z grafů logaritmických závislostí absorbance jako funkce času v podobě exponentů v absolutní hodnotě (obrázek 22). Z rychlostních konstant byly spočítány průměrné hodnoty k_{pr} včetně směrodatných odchylek s a koncentrace byla přepočítána na celkovou plochu nanočástic v systému (tabulka 5).

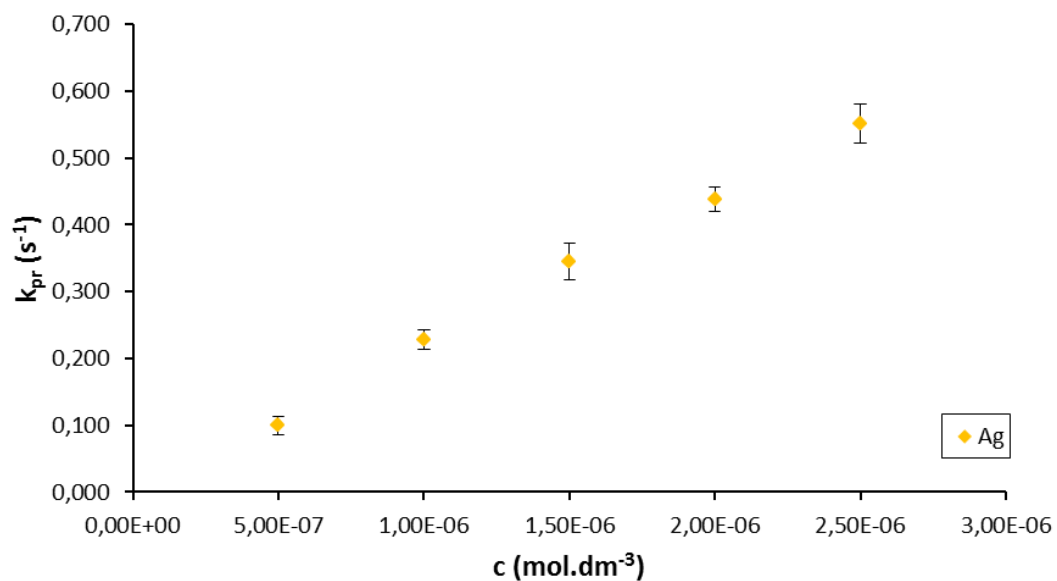
Z experimentálních dat vyplývá, že se vzrůstající koncentrací nanočástic stříbra v reakčním systému resp. při zvyšování celkové plochy katalyzátoru roste i rychlostní konstanta reakce (obrázek 23, 24).



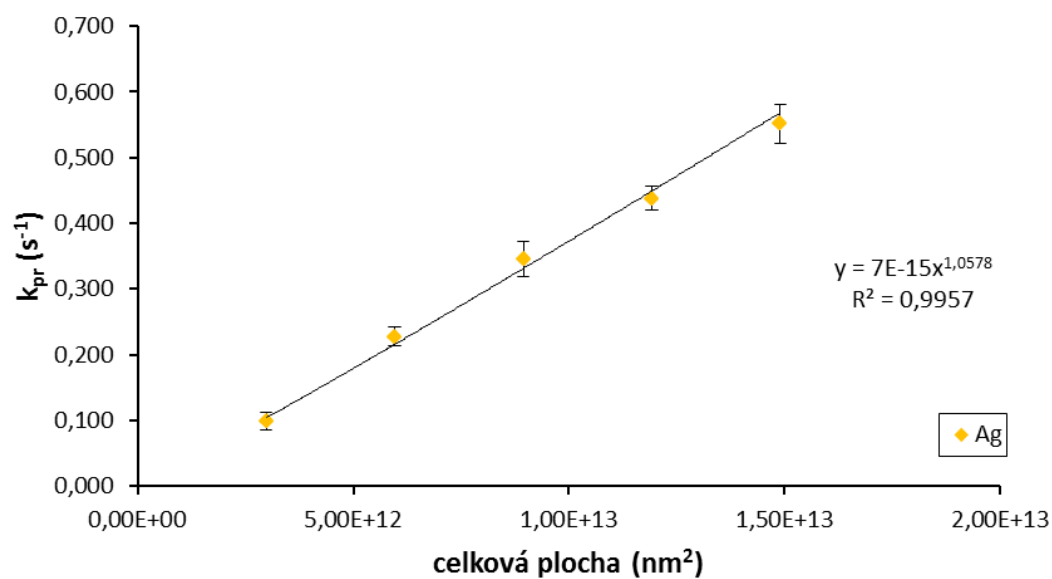
Obrázek 22: Graf logaritmické závislosti absorbance na čase redukce methylenové modři s katalyzátorem v podobě nanočástic stříbra o koncentraci $1,00\text{E-}06 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému

Tabulka 5: Rychlostní konstanty redukce methylenové modři v závislosti na koncentraci nanočástic stříbra v reakčním systému

		Série						
		1.	2.	3.	4.			
Ag (μl)	$c_{\text{Ag}} (\text{mol.dm}^{-3})$	Rychlostní konstanty (s^{-1})				$k_{\text{pr}} (\text{s}^{-1})$	$s (\text{s}^{-1})$	Plocha (nm^2)
0	x	0,001	0,001	0,001	0,002	0,0013	0,0005	x
5	$5,00\text{E-}07$	0,103	0,116	0,095	0,084	0,100	0,013	$2,98\text{E+}12$
10	$1,00\text{E-}06$	0,231	0,228	0,243	0,208	0,228	0,015	$5,96\text{E+}12$
15	$1,50\text{E-}06$	0,305	0,360	0,366	0,351	0,346	0,028	$8,94\text{E+}12$
20	$2,00\text{E-}06$	0,418	0,429	0,451	0,455	0,438	0,018	$1,19\text{E+}13$
25	$2,50\text{E-}06$	0,519	0,534	0,582	0,570	0,551	0,030	$1,49\text{E+}13$



Obrázek 23: Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modři na koncentraci nanočástic stříbra v reakčním systému



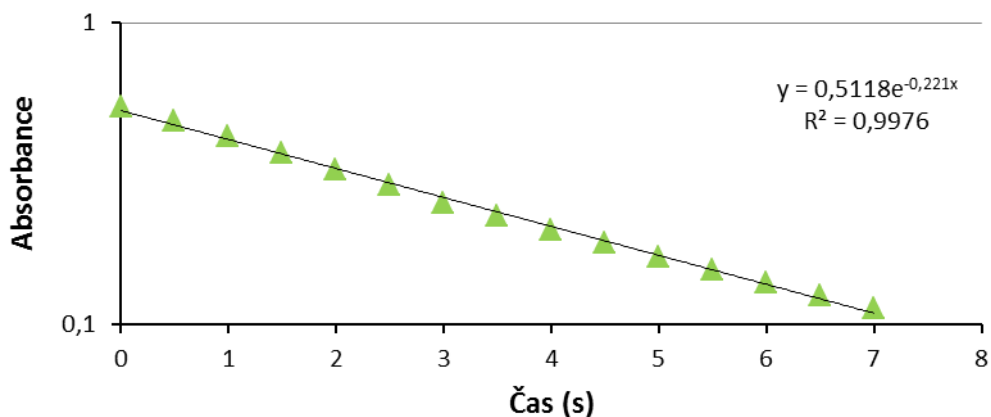
Obrázek 24: Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modři na celkové ploše nanočástic stříbra v reakčním systému

4.1.3. Nanočástice mědi jako katalyzátor redukce methylenové modři

Heterogenní katalyzátor v podobě nanočástic mědi s průměrnou velikostí 17 nm byl připravován podle již zmíněné metody v kapitole 3.3.2.

V tabulce 6 jsou zaznamenány rychlostní konstanty v závislosti na koncentraci katalyzátoru v reakčním systému, společně s průměrnou hodnotou rychlostní konstanty k_{pr} , směrodatnou odchylkou s . Rychlostní konstanty byly opět vyhodnocovány podle rovnice řídící se kinetikou pseudoprvního řádu a byly odečítány jako exponenty v absolutní hodnotě z rovnice regrese z grafů logaritmické závislosti absorbance na čase (obrázek 25). Koncentrace byla přepočítána na celkovou plochu katalyzátoru v reakčním systému (tabulka 6).

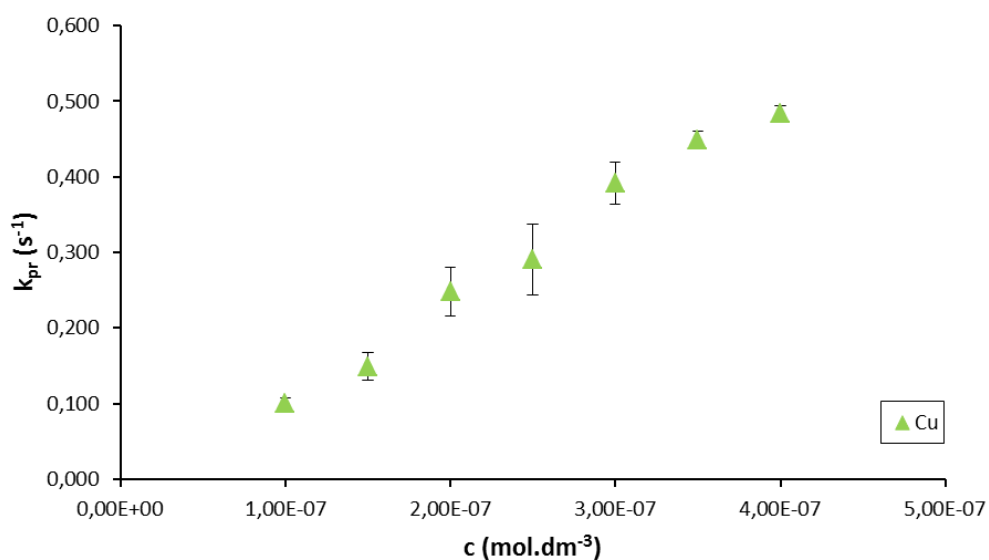
Experimentální data ukazují, že vzrůstající koncentrace nanočástic mědi v reakčním systému resp. zvyšující se celková plocha katalyzátoru zapříčiňuje i zvýšení rychlostní konstanty reakce (obrázek 26, 27).



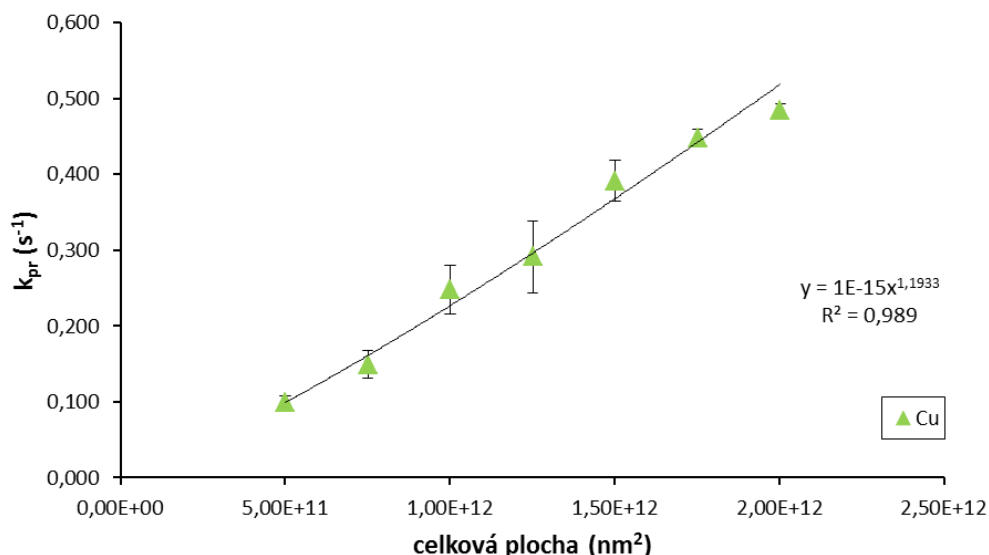
Obrázek 25: Graf logaritmické závislosti absorbance na čase redukce methylenové modři s katalyzátorem v podobě nanočástic mědi o koncentraci $2,50E-07 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému

Tabulka 6: Rychlostní konstanty redukce methylenové modři v závislosti na koncentraci nanočástic mědi v reakčním systému

		Série						
		1.	2.	3.	4.			
Cu (μl)	C _{Cu} (mol.dm ⁻³)	Rychlostní konstanty (s ⁻¹)				k _{pr} (s ⁻¹)	s (s ⁻¹)	Plocha (nm ²)
0,0	x	0,001	0,002	0,001	0,001	0,0013	0,0005	x
1,0	1,00E-07	0,106	0,087	0,101	0,104	0,100	0,009	5,01E+11
1,5	1,50E-07	0,161	0,122	0,155	0,158	0,149	0,018	7,51E+11
2,0	2,00E-07	0,254	0,201	0,266	0,271	0,248	0,032	1,00E+12
2,5	2,50E-07	0,320	0,221	0,309	0,314	0,291	0,047	1,25E+12
3,0	3,00E-07	0,410	0,352	0,411	0,393	0,392	0,028	1,50E+12
3,5	3,50E-07	0,443	0,435	0,462	0,452	0,448	0,012	1,75E+12
4,0	4,00E-07	0,493	0,488	0,484	0,471	0,484	0,009	2,00E+12



Obrázek 26: Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modři na koncentraci nanočástic mědi v reakčním systému



Obrázek 27: Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modří na celkové ploše nanočástic mědi v reakčním systému

Grafy závislostí rychlostních konstant redukce methylenové modří na celkové ploše katalyzátoru vybízí k úvaze o průběhu adsorpce podle Eleyova-Ridealova modelu, ve kterém je adsorbován pouze jeden reaktant a druhý s ním reaguje přímo bez adsorpce. Důvodem pro toto tvrzení je, že exponenty, které lze odečíst z grafů na obrázcích 19, 22, 25 (grafy rychlostní konstanty v závislosti na ploše použitého katalyzátoru zlata, stříbra, mědi) se blíží hodnotě 1 (pro zlato 0,93; pro stříbro 1,06; pro měď 1,19). Tato jednotková hodnota exponentu vychází i v Eleyově-Ridealově modelu v exponentu u parametru pro pokrytí povrchu katalyzátoru.

$$v = C_S C_B \frac{K_1 C_A}{K_1 C_A + 1} \quad (81)$$

Symbolika již byla vysvětlena v kapitole 2.3.2.

Hodnoty exponentu se blíží hodnotě 1, ale přesto naznačují, že adsorpce má složitější průběh. Zmíněné dva mechanismy podle Langmuirova-Hinshelwoodova a Eleyova-Ridealova modelu jsou ideálními mechanismy pro průběh adsorpce a všechny reakce vykazují rysy obou.

Z experimentálních dat vyplývá, že všechny používané kovové nanočástice disponují katalytickou aktivitou. Nejvyšší katalytickou účinnost mají v případě katalýzy redukce methylenové modři nanočástice mědi. Rychlostní konstanty bylo možné porovnávat, jelikož všechny pozorované reakce probíhaly podle kinetického modelu reakce prvního řádu. Nanočástice mědi nejvíce ovlivňovaly rychlostní konstantu redukce methylenové modři i navzdory tomu, že jejich koncentrace v reakčním systému resp. celková plocha byla nejnižší (o řád nižší než u nanočástic zlata a stříbra). Možné vysvětlení tohoto rozdílu v katalytické aktivitě by mohlo být dáno rozdílným počtem povrchových částic, a jelikož jsou si vybrané kovy podobné svými krystalografickými parametry, lze je na základě celkového počtu povrchových částic porovnat.

Vybrané kovy (Ag, Au, Cu) mají společné charakteristiky. Všechny tyto 3 kovy mají prostorovou grupu Fm3m (225), základní buňku se 4 atomy a krystalovou strukturu kubickou plošně centrovanou, tzn., že krystalizují ve struktuře FCC (face-centered cubic). Této struktuře FCC náleží tři základní krystalografické roviny s Millerovými indexy (100), (110) a (111), definující rovinu atomů v krystalu [63].

Z důvodu této podobnosti mohl být spočítán pomocí mřížkových parametrů a pro plošně centrované kubické mřížky FCC daných kovů ($a_{\text{Au}} = 0,40786 \text{ nm}$; $a_{\text{Ag}} = 0,40862 \text{ nm}$; $a_{\text{Cu}} = 0,3615 \text{ nm}$) [63] celkový počet povrchových částic N_s na jednotku plochy pro jednotlivé krystalové plochy (100), (110), (111) (tabulka 7) podle následujících vzorců:

$$\text{krystalová plocha (100)} \quad N_s = \frac{2}{a^2} \quad (89)$$

$$\text{krystalová plocha (110)} \quad N_s = \frac{\sqrt{2}}{a^2} \quad (90)$$

$$\text{krystalová plocha (111)} \quad N_s = \frac{4}{\sqrt{3}a^2} \quad (91)$$

Tabulka 7: Počet povrchových částic N_s daných kovů pro jednotlivé krystalové plochy

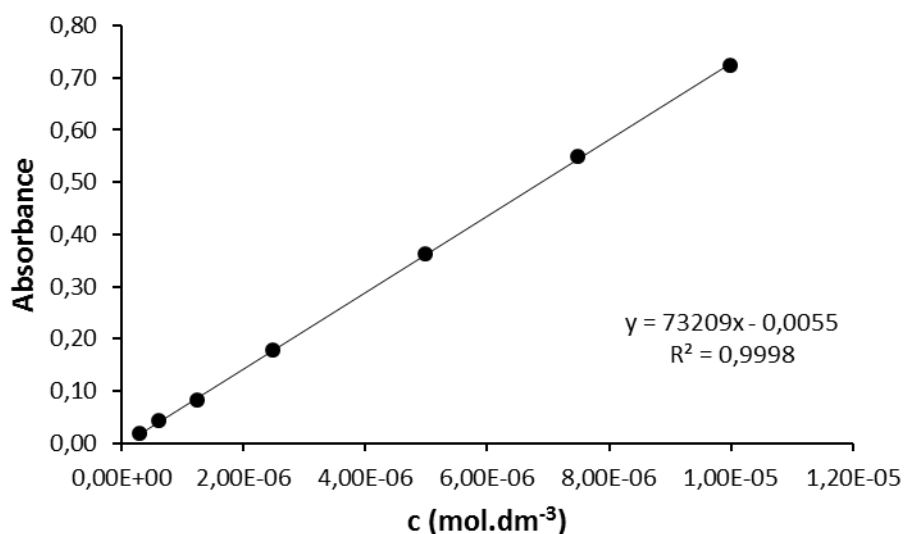
krystalová plocha	$N_{s(\text{Cu})} (\text{nm}^{-2})$	$N_{s(\text{Au})} (\text{nm}^{-2})$	$N_{s(\text{Ag})} (\text{nm}^{-2})$
100	15,30420	12,02286	11,97818
110	10,82177	8,50145	8,46985
111	17,67188	13,88280	13,83121

Z tabulky 7 je patrný vyšší počet povrchových atomů u mědi než u zlata a stříbra, tento fakt by mohl vysvětlovat lepší katalytickou účinnost nanočástic mědi.

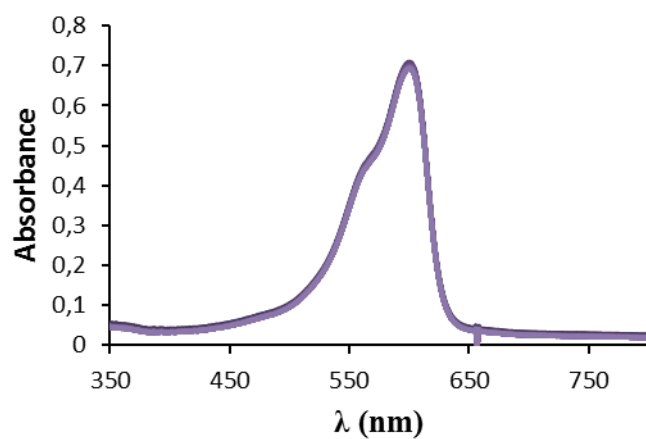
Dalším možným důvodem pro lepší katalytickou účinnost nanočástic mědi by mohla být také rozdílná hodnota efektivních iontových poloměrů jednomocných iontů kovů (pro koordinační číslo 6) pro měď 77 pm; pro stříbro 115 pm; pro zlato 137 pm [64].

4.2. Redukce thioninu

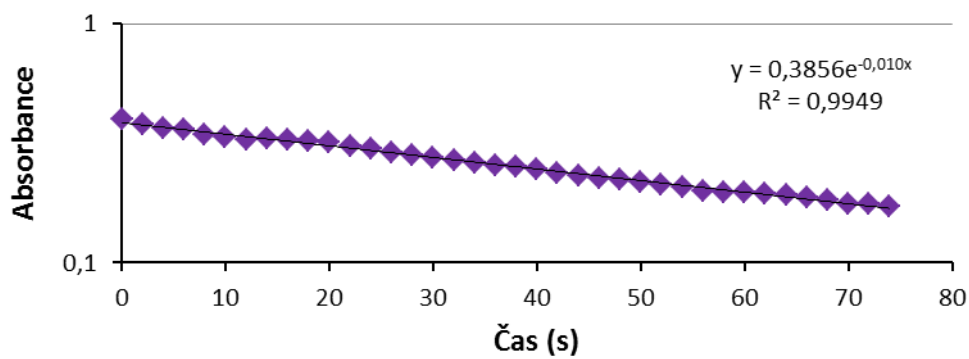
Redukce thioninu byly měřeny a sledovány stejným způsobem a za stejných podmínek jako u redukce methylenové modři, kdy reakce probíhala při konstantní teplotě $6,0\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ a pH 10 v časovém intervalu 0,5 sekundy. Opět byla ověřena platnost Lambertova-Beerova zákona (obrázek 28) a změřeno absorpční spektrum samotného thiazinového barviva, aby se vyloučila jeho nestabilita a potvrdila se stálost absorpčního maxima při vlnové délce 599 nm. Spektrum bylo měřeno po dobu 30 s v intervalu 0,5 s (obrázek 29). Každá série experimentů byla zahájena sledováním rychlostní konstanty bez přidavku kovových nanočástic jakožto heterogenního katalyzátoru (obrázek 30). Ukázalo se, že nekatalyzovaná redukce thioninu probíhá rychleji než nekatalyzovaná redukce methylenové modři a lze již sledovat její průběh redukce a také změřit rychlostní konstantu, která pak byla zohledněna ve vyhodnocení experimentálních dat. Následně byl sledován pokles absorpčního maxima jako důsledek redukce barviva v přítomnosti nanočástic kovů jako katalyzátorů. Příklad poklesu absorpčního maxima při redukci thioninu za použití nanočástic stříbra o koncentraci $3,00\text{E-}06\text{ mol.dm}^{-3}$ v systému ilustruje obrázek 31 a), na obrázku 31 b) je znázorněn příklad grafu logaritmické závislosti absorbance na čase.



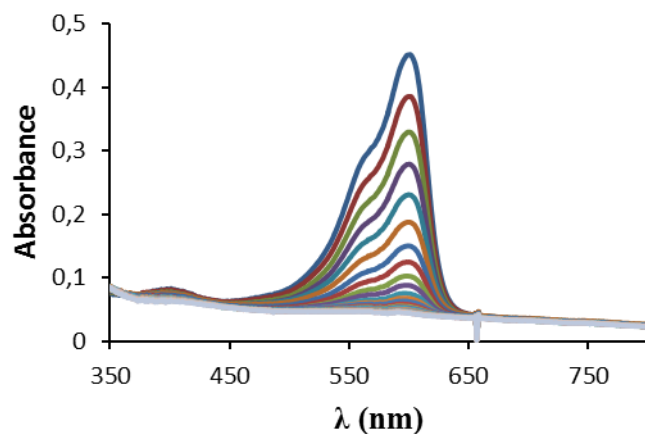
Obrázek 28: Ověření platnosti Lambertova-Beerova zákona pro thionin



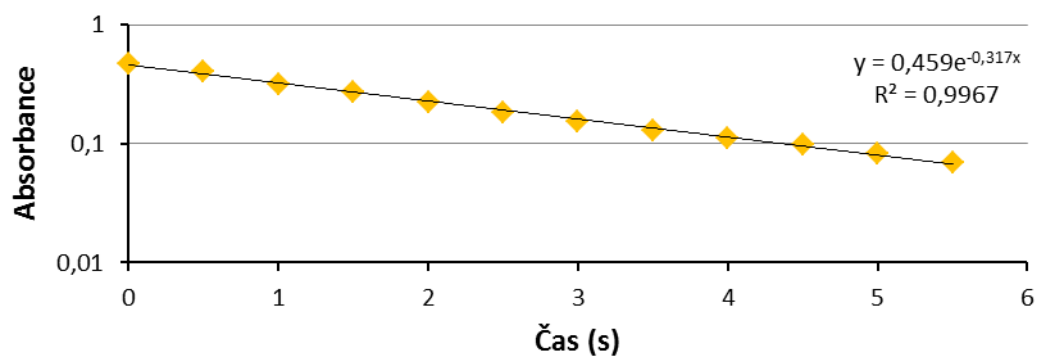
Obrázek 29: Absorpční spektrum thioninu



Obrázek 30: Graf logaritmické závislosti absorbance na čase redukce thioninu bez katalyzátoru



Obrázek 31 a): Příklad absorpčního spektra redukce thioninu borohydridem sodným za použití nanočástic stříbra jako katalyzátoru o koncentraci $3,00\text{E-}06 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému



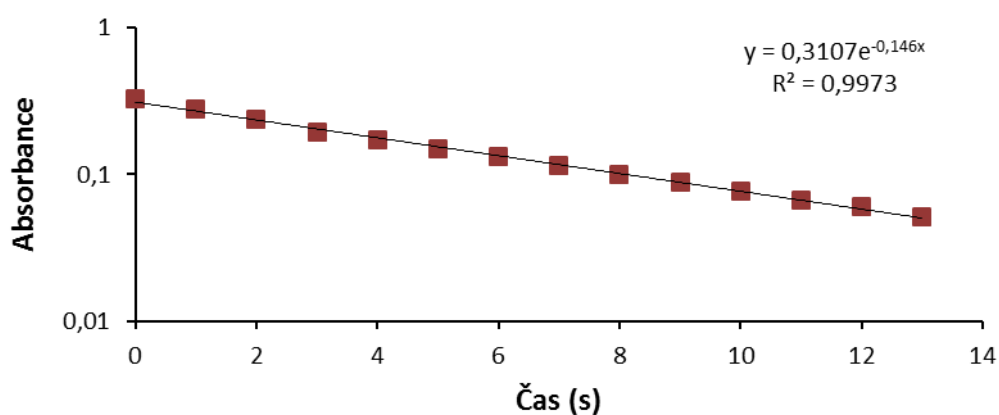
Obrázek 31 b): Příklad grafu logaritmicke závislosti absorbance na čase redukce thioninu s katalyzátorem v podobě nanočástic stříbra o koncentraci $3,00\text{E-}06 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému

4.2.1. Nanočástice zlata jako katalyzátor redukce thioninu

Sledování redukce thioninu borohydridem sodným probíhalo stejným způsobem jako u redukce methylenové modři a byly použity i stejné nanočástice zlata. V tabulce 8 jsou zaznamenány rychlostní konstanty, které byly získány opět z rovnic regrese jako exponenty v absolutní hodnotě z grafů logaritmické závislosti absorbance na čase (obrázek 32). Kinetika reakce za použití nanočástic zlata se řídila stejně jako u redukce methylenové modři modelem reakce druhého řádu. Rychlostní konstanta byla vyhodnocována podle rovnice odpovídající kinetice pseudoprvního řádu z důvodu výrazného nadbytku jednoho z reaktantů.

Zpracování experimentálních dat je shodné s vyhodnocením získaných dat při redukcí methylenové modři, navíc byla provedena korelace závislosti rychlostní konstanty na celkové ploše katalyzátoru pro „čistou“ katalytickou rychlostní konstantu k' ($k' = k(c_{Ag}) - k_{nekatal.}$).

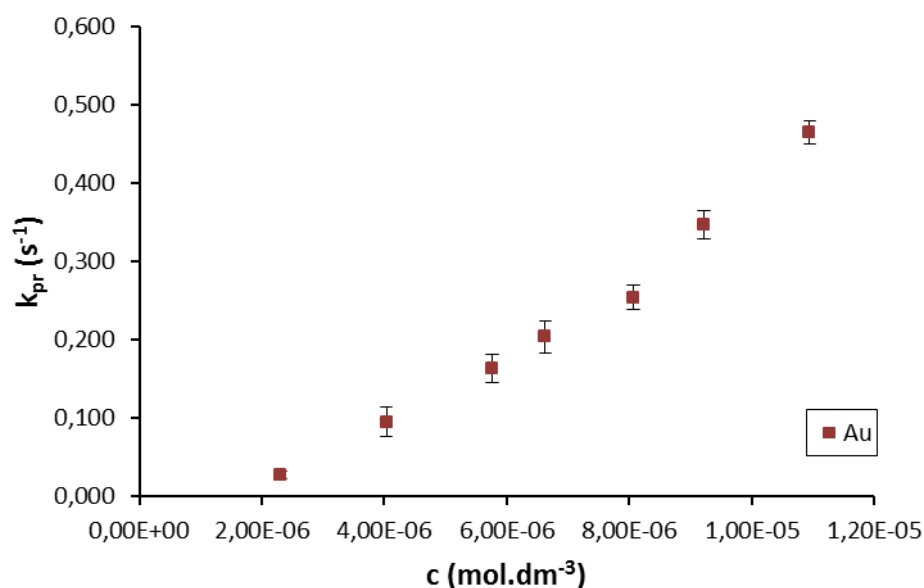
Z obrázku 33 a 34 je patrné, že se zvyšující se koncentrací katalyzátoru resp. se zvyšujícím se povrchem katalyzátoru se zvyšuje i rychlostní konstanta.



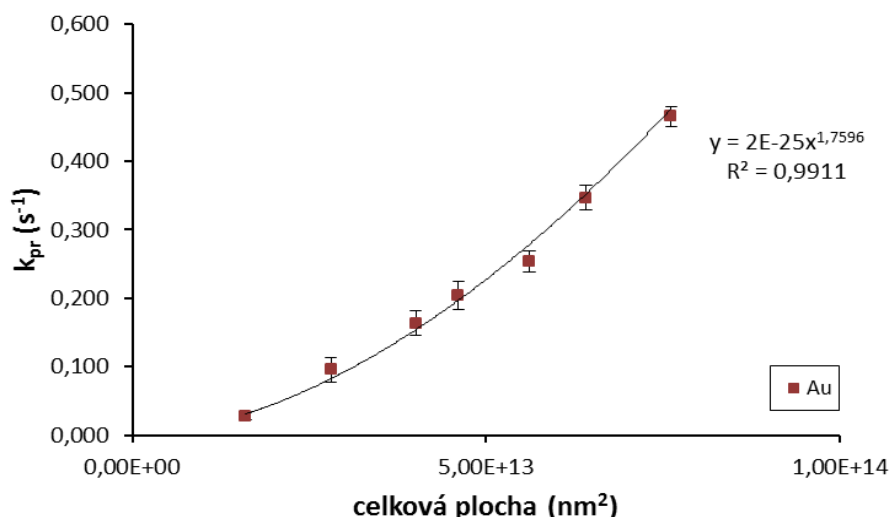
Obrázek 32: Graf logaritmické závislosti absorbance na čase redukce thioninu s katalyzátorem v podobě nanočástic zlata o koncentraci $5,76E-06 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému

Tabulka 8: Rychlostní konstanty redukce thioninu v závislosti na koncentraci nanočástic zlata v reakčním systému

		Série						
		1.	2.	3.	4.			
Au (μl)	c_{Au} ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Rychlostní konstanty (s^{-1})				k_{pr} (s^{-1})	s (s^{-1})	Plocha (nm^2)
0	x	0,008	0,009	0,010	0,008	0,0088	0,0010	x
80	2,30E-06	0,022	0,027	0,033	0,028	0,028	0,005	1,60E+13
140	4,03E-06	0,095	0,085	0,121	0,080	0,095	0,018	2,81E+13
200	5,76E-06	0,151	0,172	0,184	0,146	0,163	0,018	4,01E+13
230	6,62E-06	0,191	0,204	0,233	0,188	0,204	0,021	4,61E+13
280	8,06E-06	0,245	0,239	0,274	0,258	0,254	0,016	5,61E+13
320	9,22E-06	0,330	0,346	0,371	0,340	0,347	0,017	6,41E+13
380	1,09E-05	0,443	0,468	0,472	0,477	0,465	0,015	7,62E+13

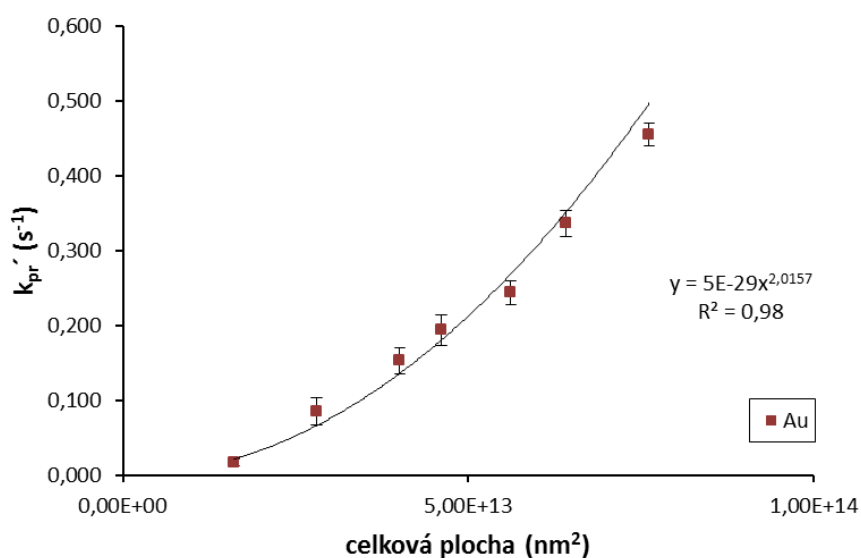


Obrázek 33: Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na koncentraci nanočástic zlata v reakčním systému



Obrázek 34: Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na celkové ploše nanočástic zlata v reakčním systému

Experimentálně bylo zjištěno, že rychlostní konstanta nekatalyzované reakce byla jen 2x pomalejší než rychlostní konstanta reakce s nejnižší koncentrací nanočástic zlata. Z tohoto důvodu byla provedena korelace závislosti rychlostní konstanty na celkové ploše katalyzátoru pro „čistou“ katalytickou rychlostní konstantu k' ($k' = k(c_{Ag}) - k_{nekatal.}$), což ilustruje obrázek 35.



Obrázek 35: Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na celkové ploše nanočástic zlata v reakčním systému po odečtení rychlostní konstanty nekatalyzované redukce

Graf závislosti rychlostní konstanty na celkové ploše katalyzátoru po odečtení rychlostní konstanty nekatalyzované redukce (obrázek 35) naznačuje skutečnost, že mechanismus adsorpce probíhá podle Langmuirova-Hinshelwoodova modelu. Exponent rovnice nelineární regrese v grafu na obrázku 35 má hodnotu 2,02. Z této hodnoty lze usuzovat na mechanismus adsorpce, kdy se na povrch katalyzátoru adsorbují obě složky, jelikož stejný exponent (celočíslný) se objevuje v modelu podle Langmuira-Hinshelwooda u parametru, který vyjadřuje pokrytí povrchu katalyzátoru.

$$v = kC_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2} \quad (71)$$

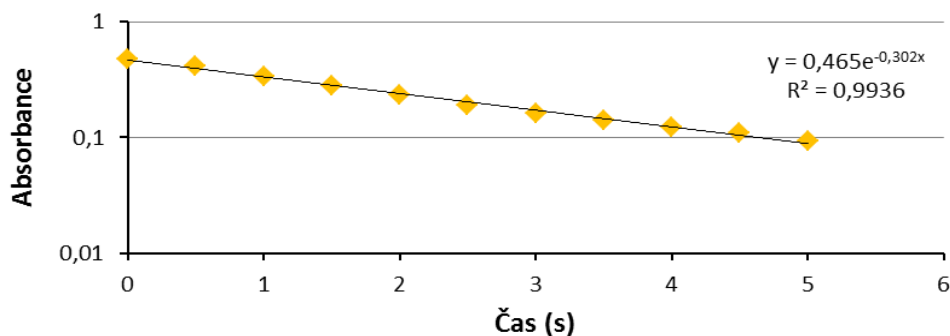
Symbolika již byla zmíněna v kapitole 2.3.2.

4.2.2. Nanočástice stříbra jako katalyzátor redukce thioninu

Redukce thioninu borohydridem sodným katalyzovaná nanočásticemi stříbra byla sledována opět jako pokles absorpčního maxima v čase. Byly použity stejné nanočástice jako v případě katalyzované redukce methylenové modři. Rychlostní konstanty byly vyhodnoceny kinetickým modelem pro reakce prvního řádu. V tabulce 9 jsou zaznamenány hodnoty rychlostních konstant, které byly získány stejným způsobem jako u redukce methylenové modři z grafů logaritmické závislosti absorbance jako funkce času (obrázek 36).

Experimentální data byla zpracována stejným způsobem jako v případě redukce methylenové modři.

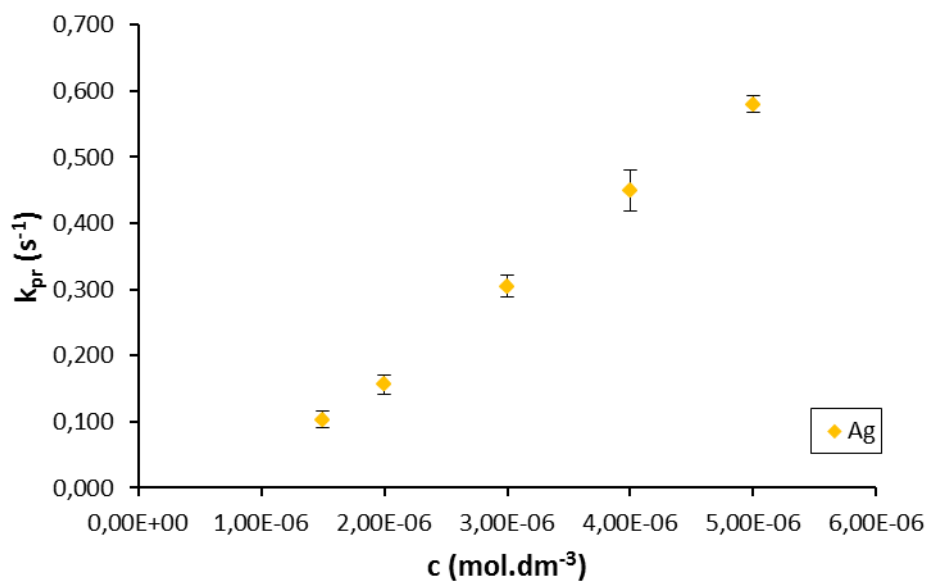
Opět se potvrdilo, že zvyšující se koncentrace resp. povrch katalyzátoru zapříčiňuje zvýšení rychlostní konstanty redukce thioninu, což ilustrují obrázky 37, 38.



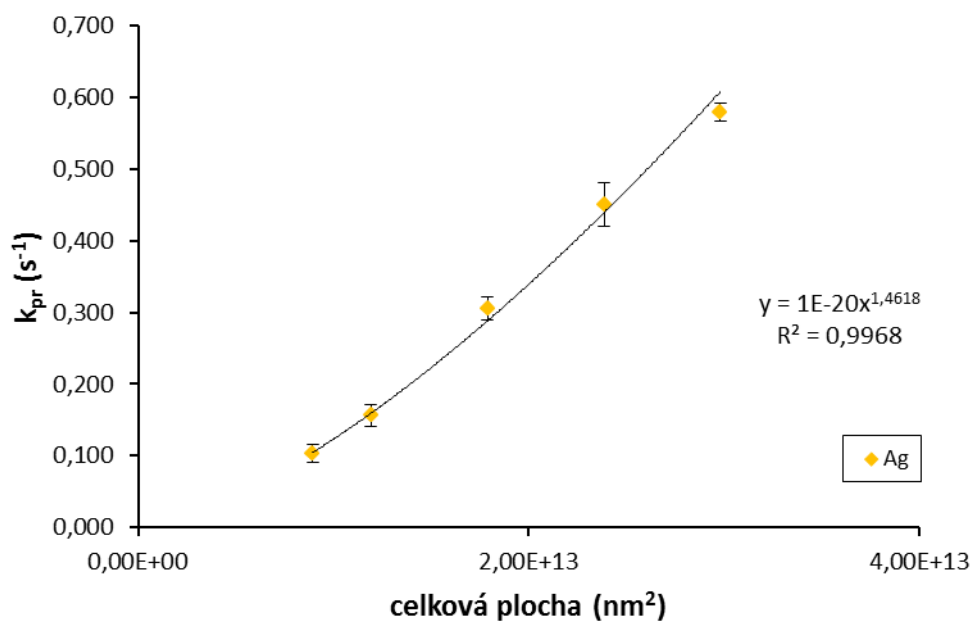
Obrázek 36: Graf logaritmické závislosti absorbance na čase redukce thioninu s katalyzátorem v podobě nanočástic zlata o koncentraci $3,00\text{E}-06 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ v systému

Tabulka 9: Rychlostní konstanty redukce thioninu v závislosti na koncentraci nanočástic stříbra v reakčním systému

		Série						
		1.	2.	3.	4.			
Ag (μl)	c_{Au} ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Rychlostní konstanty (s^{-1})				k_{pr} (s^{-1})	s (s^{-1})	Plocha (nm^2)
0	x	0,008	0,009	0,010	0,007	0,0085	0,0013	x
15	1,50E-06	0,106	0,091	0,097	0,119	0,103	0,012	8,94E+12
20	2,00E-06	0,164	0,148	0,140	0,173	0,156	0,015	1,19E+13
30	3,00E-06	0,302	0,296	0,317	0,309	0,306	0,009	1,79E+13
40	4,00E-06	0,425	0,424	0,464	0,486	0,450	0,031	2,38E+13
50	5,00E-06	0,583	0,579	0,564	0,594	0,580	0,012	2,98E+13

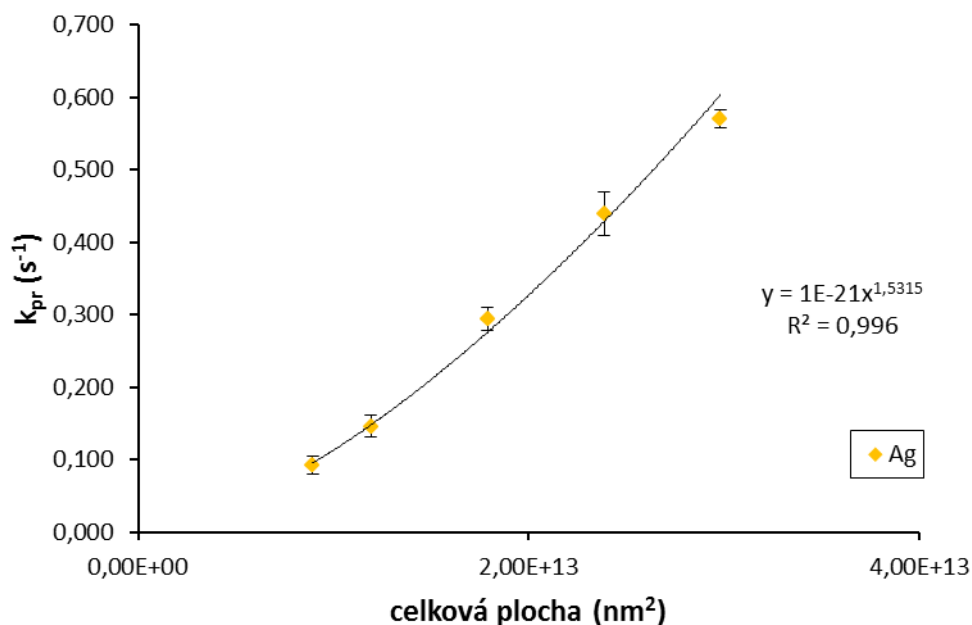


Obrázek 37: Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na koncentraci nanočástic stříbra v reakčním systému



Obrázek 38 : Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na celkové ploše nanočástic stříbra v reakčním systému

Opět byla provedena korelace závislosti rychlostní konstanty na celkové ploše katalyzátoru pro „čistou“ katalytickou rychlostní konstantu k' ($k' = k(c_{\text{Ag}}) - k_{\text{nekatal.}}$), což znázorňuje obrázek 39.



Obrázek 39: Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na celkové ploše nanočástic stříbra v reakčním systému po odečtení rychlostní konstanty nekatalyzované redukce

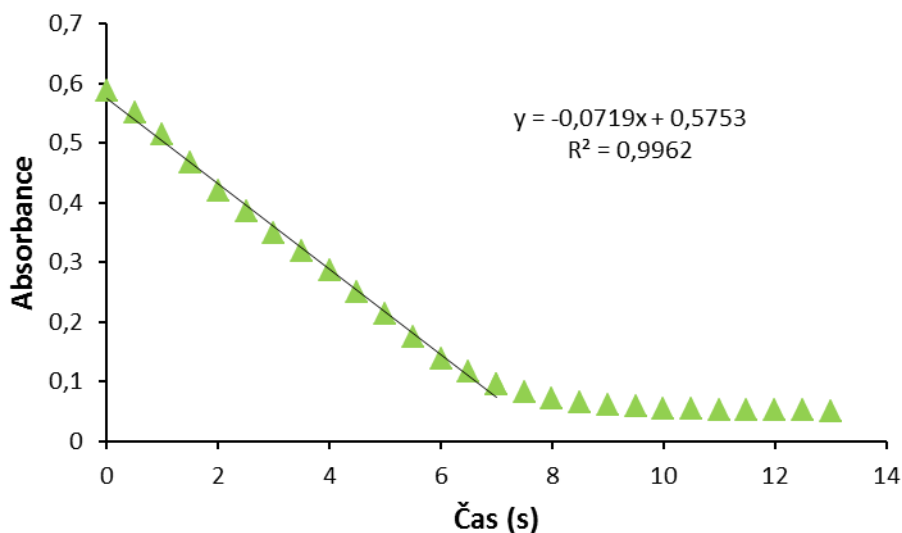
Obrázek 39 ilustrující závislosti rychlostní konstanty redukce thioninu na celkové ploše katalyzátoru po odečtení rychlostní konstanty nekatalyzované redukce nepotvrzuje mechanismus adsorpce podle Langmuirova-Hinshelwoodova modelu. Exponent v grafu (obrázek 39) má hodnotu 1,53, která naznačuje, že adsorpce má složitější průběh. Jak již bylo zmíněno, popsané mechanismy Langmuira-Hinshelwoda a Eleye-Rideala by měly být považovány za ideální hranice, přičemž reakce projevují více nebo méně rysy obou.

4.2.3. Nanočástice mědi jako katalyzátor redukce thioninu

Studium vlivu koncentrace nanočástic mědi v reakčním systému na rychlostní konstantu redukce thioninu borohydridem sodným probíhalo za již zmíněných podmínek stejně jako u redukce methylenové modři.

V tomto případě byly rychlostní konstanty vyhodnoceny podle rovnice odpovídající kinetice nultého řádu na rozdíl od výše zmíněných reakcí, u kterých bylo vyhodnocení provedeno podle kinetiky pseudoprvního řádu. Jelikož rychlost redukce thioninu v přítomnosti nanočástic mědi byla v celém rozsahu reakce stejná, tzn., že nezávisela na koncentraci reaktantu, mohla být rychlostní konstanta, která je rovna rychlosti, odečtena přímo ze směrnice přímky grafu závislosti absorbance na čase (obrázek 40). Rychlostní konstanty jsou zaznamenány v tabulce 10. Z rychlostních konstant byly spočítány průměrné hodnoty k_{pr} včetně směrodatných odchylek s a koncentrace byla přepočítána na celkovou plochu nanočástic v systému.

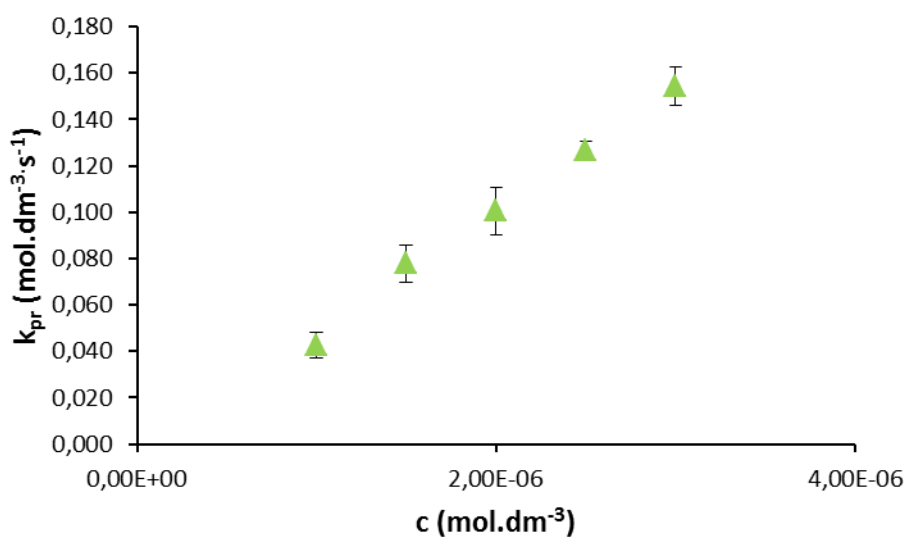
Experimentálně bylo zjištěno, že se vzrůstající koncentrací nanočástic mědi v reakčním systému resp. při zvyšování celkové plochy katalyzátoru vzrůstá i rychlostní konstanta reakce (obrázek 41, 42).



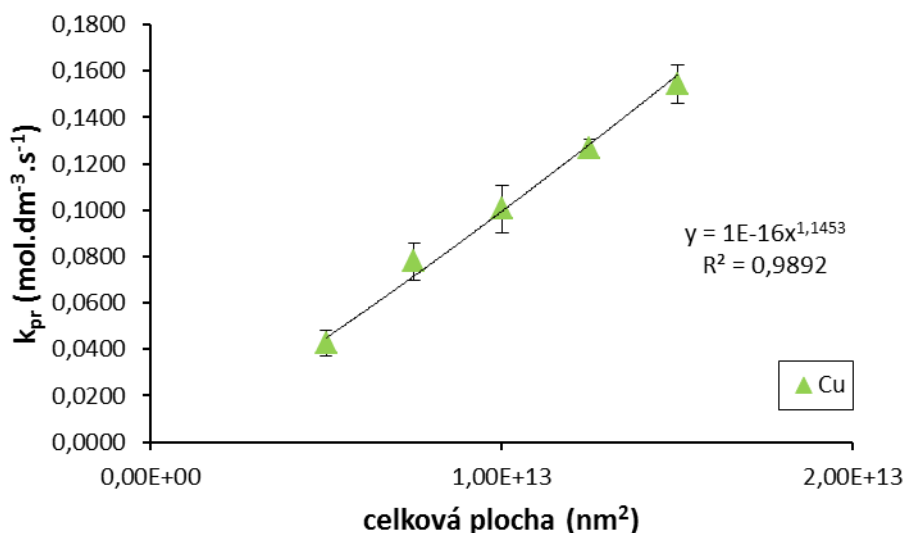
Obrázek 40: Graf závislosti absorbance na čase redukce thioninu s katalyzátorem v podobě nanočástic mědi o koncentraci $1,50E-06 \text{ mol.dm}^{-3}$ v systému

Tabulka 10: Rychlostní konstanty redukce thioninu v závislosti na koncentraci nanočástic mědi v reakčním systému

		Série						
		1.	2.	3.	4.			
Cu (μl)	c _{Cu} (mol.dm ⁻³)	Rychlostní konstanty (mol.dm ⁻³ .s ⁻¹)				k _{pr} (mol.dm ⁻³ .s ⁻¹)	s (mol.dm ⁻³ .s ⁻¹)	Plocha (nm ²)
10	1,00E-06	0,036	0,049	0,040	0,045	0,043	0,006	5,01E+12
15	1,50E-06	0,072	0,089	0,079	0,072	0,078	0,008	7,51E+12
20	2,00E-06	0,092	0,115	0,099	0,096	0,100	0,010	1,00E+13
25	2,50E-06	0,123	0,131	0,129	0,125	0,127	0,004	1,25E+13
30	3,00E-06	0,148	0,166	0,153	0,150	0,154	0,008	1,50E+13



Obrázek 41: Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na koncentraci nanočástic mědi v reakčním systému



Obrázek 42: Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na celkové ploše nanočástic mědi v reakčním systému

V tomto případě se mechanismus adsorpce jeví také jako složitější, neboť v grafu závislosti rychlostní konstanty na celkové ploše (obrázek 42) má exponent hodnotu 1,15. Ta se sice blíží k hodnotě 1 pro mechanismus podle Eleye-Rideala, ale adsorpci zřejmě řídí složitější mechanismus.

V případě redukce thioninu byla katalýza nanočásticemi kovů méně účinná než u methylenové modři, i přes to, že se tato barviva liší pouze substitucí vodíku aminoskupin u thioninu a methylovými skupinami u methylenové modři.

Pro dosažení srovnatelných rychlostních konstant obou barviv byla potřeba vyšší koncentrace nanočástic v reakčním systému. Navíc u katalýzy thioninu nanočásticemi mědi byla rychlost reakce v celém rozsahu reakce stejná a nezávisela na koncentraci reaktantu.

Z experimentálních dat vyplývá, že mechanismus adsorpce více odpovídá mechanismu podle Eleye-Rideala na rozdíl od dřívější práce [65], ve které převažoval formalismus Langmuira-Hinshelwooda. Tento rozpor je možné vysvětlit tím, že ve zmíněné práci byly použity nanočástice stříbra upravované polyakrylovou kyselinou, která se zřejmě na povrch rovněž adsorbuje, proto se výsledný mechanismus podobal adsorpci dvou částic. Naproti tomu v předkládané práci jsou použity nanočástice zlata

a stříbra bez povrchové úpravy a experimentální data naznačují převažující adsorpci pouze jednoho reaktantu.

Naměřená data potvrzují katalytickou aktivitu nanočástic kovů při redukci methylenové modři a thioninu. Tímto tématem se zabývali již dříve např. Jana a kol. (2000) [66], kteří katalyzovali redukci methylenové modři borohydridem sodným a jinými redukčními činidly v přítomnosti nanočástic paladia, Jiang a kol. (2005) [67] potvrdili katalytickou účinnost nanočástic stříbra při redukci methylenové modři a dalších organických barviv borohydridem sodným. Azad a kol. (2011) [68] použil pro katalýzu redukce methylenové modři a thioninu nanočástice zlata.

5. ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala studiem katalytické aktivity nanočástic kovů při redukci methylenové modři a thioninu borohydridem sodným. Snaha byla také objasnit mechanismus adsorpce reakčních složek na heterogenní katalyzátor v podobě nanočástic zlata, stříbra a mědi.

Nanočástice zlata s průměrnou velikostí 17 nm byly připravovány redukcí kyseliny tetrachlorozlatité roztokem citronanu draselného. Příprava nanočástic stříbra o průměrné velikosti 20 nm spočívala v redukci diaminstříbrného komplexu maltózou. Redukcí modré skalice borohydridem sodným v přítomnosti sodné soli polyakrylové kyseliny o molekulové hmotnosti 1200 vznikly nanočástice mědi s průměrnou velikostí 18 nm. Byla sledována rychlostní konstanta redukce thiazinových barviv v závislosti na koncentraci nanočástic kovů jako heterogenních katalyzátorů v reakčním systému metodou UV-VIS spektrofotometrie.

Redukce methylenové modři borohydridem sodným v přítomnosti takto připravených nanočástic se řídila kinetickým modelem reakce prvního řádu, tzn., že rychlost je úměrná koncentraci reaktantu. Pro charakterizaci mechanismu adsorpce reakčních složek na povrch heterogenních katalyzátorů je výstižnější formalismus podle Eleye-Rideala, kdy se adsorbuje pouze jedna složka, a příslušný parametr se blíží k hodnotě 1, která je charakteristická pro daný formalismus. Důvodem může být silná adsorpce jednoho z reaktantů nebo vznikajícího produktu na povrchu katalyzátoru, což znesnadní adsorpci druhého reaktantu.

Při studiu redukce thioninu borohydridem sodným byla pozorována kinetika prvního řádu v případě katalýzy nanočásticemi zlata a stříbra, naproti tomu při katalýze nanočásticemi mědi se reakce řídila modelem pro kinetiku nultého řádu, tzn., že rychlost reakce byla v celém rozsahu reakce stejná a nezávisela na koncentraci reaktantu. Redukce thioninu v přítomnosti nanočástic zlata se řídila téměř výhradně podle mechanismu Langmuira-Hinshelwooda, což vypovídá hodnota příslušného parametru, která je prakticky rovna hodnotě 2 a je typická pro daný model. V tomto případě se adsorbují obě reakční složky. Katalýza nanočásticemi stříbra a mědi nevykazovala jednoznačný formalismus adsorpce.

Mechanismus adsorpce vykazuje jistou nejednoznačnost a pro potvrzení těchto hypotéz je nutné provést další kinetické experimenty spojené s různou koncentrací redukční látky případně s teplotní závislostí.

Experimentální data ukazují skutečnost, že všechny zkoušené nanočástice kovů disponují katalytickými vlastnostmi a kladně ovlivňují rychlostní konstanty redukce thiazinových barviv. Jako katalyticky nejúčinnější se ukázaly nanočástice mědi. Důvodem může být zvýšený počet povrchových částic a menší efektivní poloměr jednomocného iontu oproti nanočásticím zlata a stříbra.

6. SUMMARY

The aim of this submitted thesis was to study the reduction of methylene blue and thionine by sodium borohydride in presence of the metal nanoparticles (NPs). The attention was focused on the mechanism of the adsorption of the reactants on heterogeneous catalysts represented by gold, silver and copper NPs.

The gold nanoparticles, which were 17 nm in diameter, were prepared via the reduction of HAuCl_4 by potassium citrate. The average size of silver NPs was 20 nm and these NPs were synthesized by the reduction of $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ complex by maltose. The colloidal dispersion of copper NPs, involving the particles 18 nm in diameter, were prepared via reduction of copper ions using sodium borohydride as a reducing substance. The stabilizing agent was sodium polyacrylate (NaPA) with molecular weight 1200. The rate constants of the reduction of thiazine dyes were monitored by VI-VIS spectroscopy depending on the concentration of the metal NPs, playing the role of the heterogeneous catalysts in reaction system.

The reduction of the methylene blue by sodium borohydride in presence of these NPs exhibited the first order mechanism. The reaction rate depends on the reactant concentration. The Eley-Rideal formalism is better for the characterization of the mechanism of the component adsorption on the surface of heterogeneous catalysts. In this case only one component is adsorbed and the characteristic parameter approaches the value equal to 1, which is characteristic for this formalism. The reason could be a strong adsorption of one of the reactants or products on the surface, which limits the adsorption of the second reactant.

The first order was observed in the case of the reduction of thionine by sodium borohydride catalyzed by either gold or silver NPs. In the case of catalysis performed with copper NPs the zero order was observed. It means that the reaction rate was the same during the whole time of the reaction and did not depend on the reactant concentration. The reduction of thionine follows almost exactly Langmuir-Hinshelwood mechanism. The characteristic parameter is value 2, which is typical for this mechanism, when both of the reactants are adsorbed. The catalysis performed by silver or copper NPs does not reflect any definite formalism of adsorption.

The mechanism of adsorption shows some equivocations and it is required to do some further kinetic experimental measurements involving different concentration of the reduction agent or the temperature eventually.

The obtained experimental data show that all of the kinds of the prepared NPs have a good catalytic activity and positively influence the rate constants of the reduction of thiazine dyes. The Cu NPs were considered the most effective catalysts, because increased number of the surface particles and smaller effective monovalent radius than Ag and Au NPs.

7. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Barabaszová, K., *Nanotechnologie a nanomateriály*. Vyd. 1. Ostrava: Tiskárna Schenk, **2006**, 158 s. ISBN 80-248-1210-X.
- [2] Singh, V. et al. *Progress in Materials Science* **56**, **2011**, 1178–1271
- [3] Cao, G., *Nanostructures: synthesis, properties*. Hackensack, NJ: Imperial College Press, **2004**. ISBN 978-186-0944-802.
- [4] Kvitek, L. et al, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4296–4300
- [5] Atkins, P., De Paula, J. *Atkins' Physical chemistry*. 8th ed. Oxford: Oxford University Press, **2006**, 1064 s. ISBN 01-987-0072-5.
- [6] Mishra, B. et al. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* **6**, **2010**, 9–24
- [7] Sahoo, S. K. et al. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* **3**, **2007**, 20–31
- [8] Luo, X., Morrin, A., Killard, A., Smyth J., Malcolm R., **2006**, *Electroanalysis*, *18* (4). pp. 319-326. ISSN 1040-0397
- [9] Fahlman, B. D. *Materials Chemistry*, Springer, Dordrecht, **2007**, ISBN 978-1-4020-6119-6.
- [10] Tjong, S. C., Chen H. *Materials Science and Engineering R* **45**, **2004**, 1–88
- [11] Spencer, M. J. S. *Progress in Materials Science* **57** **2012**, 437–486
- [12] Koo, O. M. et al., *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* **1**, **2005**, 193–212
- [13] Kim, J. S. et al. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* **3**, **2007**, 95–101
- [14] Pucek, R., et al, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 8463-8469
- [15] Machala, L. Zboril, R., Gedanken, A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4003-4018
- [16] Zboril, R., Mashlan, M., Petridis, D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 969-982
- [17] Pečová, M., Zajoncová, L., Poláková K., Čuda J., Šafaříková M., Šebela M., Šafařík, I. *Chem. Listy* **105**, 524-530 **2011**
- [18] Filip, J., Zboril, R., Schneeweiss, O., Zeman, J., Cernik, M., Kvapil P., Otyepka, M. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 4367-4374
- [19] Zbořil R. *Habilitační práce*, UP Olomouc **2005**

- [20] Wong, Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung, M. Y. S., Ku, S. K. A., Lam, H. L. I. *AUTEX Research Journal*, Vol. 6, No 1, March **2006** © AUTEX
- [21] Pucek, R., Kvítek, L., Hrbáč, J. *Acta Univ. Palacki. Olom. Chemica* **43**, 59–67 **2004**
- [22] Kvítek, L. *Habilitační práce*, UP Olomouc **2008**
- [23] Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
- [24] Frens, G. *Nature: Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20-22
- [25] Daniel, M., Astruc D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346
- [26] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801-802
- [27] Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Phil. Trans. R. Soc. Lond* [online]. **1857**, [cit. 2012-03-19] DOI: 10.1098/rstl.1857.0011. Dostupné z <http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/147/145.full.pdf+html>
- [28] Brust, M., Schiffrin, D. J.; Kiely, C. J. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655-1656
- [29] Okitsu K., Ashokkumar M., Grieser F. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 44, **2005**, 20673-20675
- [30] Zhou, Y., Wang, C. Y., Zhu, Y. R., Chen, Z. Y. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2310-2312
- [31] Mafume', F., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T., Sawabe, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5114-5120
- [32] Jiang, H., Manolache, S., et al. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 1411–1422 **2004**
- [33] Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R. et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 16248-16253
- [34] Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Albrecht M. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1979**, *75*, 790-798
- [35] Čermáková, K., Šesták, O. et al. *Collect. Czech. Chem. Commun.* (Vol. 58), **1993**
- [36] Lee, P. C. and Meisel, D. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86* (17), pp 3391–3395

- [37] Bell, W. C., Myrick, M. L. *Journal of Colloid and Interface Science* 242, 300–305 **2001**
- [38] Nagata, Y., Watanabe, Y., Fujita, S., Dohmaru, T., Taniguchi, S., J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1620 **1992**
- [39] Arul Dhas, N., Paul Raj, C., Gedanken A. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1446-1452
- [40] Abdulla-Al-Mamun, M. et al. / *Materials Letters* 63 **2009**, 2007–2009
- [41] Huang, H. H., Yan, F. Q., Kek, Y. M., Chew, C. H., Xu, G. Q., Ji, W., Oh, P. S. and Tang, S. H. *Langmuir* **1997**, 13, 172-175
- [42] Ščukin, E. *Koloidní chemie*. Vyd. 1. Praha: Academia, **1990**, 484 s. ISBN 80-200-0259-6
- [43] Kvítek, L., Panáček, A., *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, **2007**, 70 s. ISBN 978-80-244-1669-4
- [44] Bartovská, L. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, **2005**, 244 s. ISBN 80-708-0579-X
- [45] Pouchlý, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, **2008**, 205 s. ISBN 978-80-7080-674-6
- [46] Shaw, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th Ed. New York: Butterworth Heinemann, **1992**, 306 s. ISBN 07-506-1182-0.
- [47] Novák, J., *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, **2008**. ISBN 978-807-0806-753.
- [48] Mortimer, M., *Chemical kinetics and mechanism*. Milton Keynes: The Open University, **2002**, 262 s. ISBN 08-540-4670-4.
- [49] Treindl, Ľ., *Chemická kinetika*. 2. přepr.vyd. Bratislava: Slovenské pedagogické nakladatelstvo, **1990**, 347 s. ISBN 80-080-0365-0.
- [50] Brdička, R., a kol., *Úvod do fyzikální chemie*. 2. dopl. a přeprac. vyd. Praha: SNTL, **1972**, 493 s.
- [51] Mollin, J., *Fyzikální chemie II*. 2. přeprac. vyd. Olomouc: Rektorát Univerzity Palackého, **1991**, 196 s. ISBN 80-706-7564-0.
- [52] Bartovská, L. *Chemická kinetika*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, **2008**. ISBN 978-80-7080-670-8
- [53] Pančenkov, G. M., Lebeděv B. P., *Chemická kinetika a katalýza*, vydání první. SNTL, Praha, **1964**, 520s

- [54] Logan S., R. *Fundamentals of Chemical kinetics*. London: Longman, **1996**, 264 s. ISBN 05-822-5185-0.
- [55] Missen, R., W., Mims C., A., Saville B., A.. *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. New York: J. Wiley, c1999, 672 s. ISBN 04-711-6339-2.
- [56] Sedmidubský, D. *Základy chemie pro bakaláře*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, **2011**, 125 s. ISBN 978-80-7080-790-3.
- [57] Harvey, D. *Modern analytical chemistry*. Boston: McGraw-Hill, **2000**, 798 s. ISBN 0-07-237547-7
- [58] Kvítek L., Novotný R., Píkal P. *Chem. Listy* 92, 431 - 433 **1998**
- [59] Pande, S. et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 299 **2006**, 421–427
- [60] Bányaiová, E. *Chemické indikátory*. 1.vyd. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, **1968**.
- [61] Nghiem, T. H. L. et al. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 1, **2010**, 025009
- [62] Mandal, S. et al. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, Vol. 114, No. 5, October **2002**, pp 513–520
- [63] Lide, D. R. *Handbook of chemistry and physics*. 73 ed. London: CRC Press, **1993**. ISBN 08-493-0566-7
- [64] Greenwood, N. N., Earnshaw A. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, **1993**. ISBN 80-854-2738-9.
- [65] Šteffková J. *Diplomová práce*, UP Olomouc **2010**
- [66] Jana N. R., Wang Z. L., Pal T. *Langmuir*, Vol. 16, No. 6, **2000**
- [67] Jiang Z. J., Liu Ch. Y., Sun L. W. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1730-1735
- [68] Azad U. P., Ganesan V, Pal M. *J Nanopart Res* **2011**, 13:3951–3959