

U n i v e r z i t a P a l a c k é h o v O l o m o u c i

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Příprava koloidních částic oxidu hlinitého hydrolytickými postupy

Bakalářská práce

Autor: Ivana Barchaňská
Vedoucí práce: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Studijní program: B 1407 Chemie
Studijní obor: Aplikovaná chemie
Forma studia: Prezenční

Olomouc 2014

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením pana doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc., a veškeré prameny použité v této práci jsem uvedla v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Ivana Barchaňská

Tímto bych ráda poděkovala panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady v průběhu naší spolupráce. Dále bych ráda poděkovala paní laborantce Karle Slavičkové za ochotu a trpělivost. Rovněž chci poděkovat RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za pořízení snímků z elektronového mikroskopu, Mgr. Janu Tomáščíkovi za pořízení snímků z konfokálního mikroskopu a Mgr. Anně Balzerové za stanovení obsahu Ag metodou AAS. A v neposlední řadě děkuji své rodině za podporu při studiu.

Bibliografická identifikace

Autor:	Ivana Barchaňská
Název práce:	Příprava koloidních částic Al_2O_3 hydrolytickými postupy
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie, UP v Olomouci
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby:	2014
Abstrakt:	<p>V rámci této bakalářské práce byly připraveny koloidní částice oxidu hlinitého hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodě při různých hodnotách pH a za stabilizace citrátovým aniontem. Připravené částice byly charakterizovány řadou metod – mimo rozptyl světla byla použita elektronová mikroskopie a konfokální laserová mikroskopie. Následně byly připraveny nanokompozity oxidu hlinitého se stříbrem redukcí Ag^+ tetrahydridoboritanem sodným na částicích připraveného oxidu a tyto kompozitní částice byly otestovány na jejich katalytickou aktivitu při redukcí nitrofenolu tetrahydridoboritanem.</p>
Klíčová slova:	oxid hlinitý, koloidní částice, nanočástice stříbra, kompozit
Počet stran:	44
Počet příloh:	0
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification

Author: Ivana Barchaňská

Title: Preparation of Al₂O₃ colloids using hydrolytic methods

Type of Thesis: Bachelor

Department: Department of Physical chemistry, UP Olomouc

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2014

Abstract: In this work alumina colloids were prepared by hydrolysis of sodium aluminate in water at different pH and stabilization by citrate anion. The prepared particles were characterized by a variety of methods - except light scattering electron microscopy and confocal laser microscopy were used. Subsequently alumina-silver composites were prepared by reduction of Ag⁺ by sodium borohydride at prepared oxide particles and these composite particles were tested for their catalytic activity by the reduction of nitrophenol by borohydride.

Key words: alumina, colloids, silver nanoparticles, composite

Number of pages: 44

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Teoretická část	9
2.1 Disperzní soustavy	9
2.1.1 Vznik koloidně disperzních soustav	9
2.1.2 Rozdělení koloidních soustav	10
2.2.1 Optické vlastnosti	11
2.2.1.1 Rozptyl světla	11
2.2.1.2 Absorpce světla.....	12
2.2.2 Kinetické vlastnosti	13
2.2.2.1 Brownův pohyb.....	13
2.2.2.2 Difúze.....	13
2.2.2.3 Osmóza	14
2.2.2.4 Sedimentace	14
2.2.3 Elektrické vlastnosti	15
2.2.3.1 Elektrická dvojvrstva a elektrokinetické jevy.....	15
2.3 Oxid hlinitý	18
2.3.1 Využití oxidu hlinitého	18
2.4 Koloidní částice oxidu hlinitého	19
2.4.1 Příprava koloidních částic Al_2O_3	19
2.4.1.1 Hydrolytické postupy přípravy Al_2O_3	19
2.5 Kompozitní materiály oxidu hlinitého	22
2.5.1 Kompozitní materiál $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$	22
2.5.2 Kompozitní materiál $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	23
2.5.3 Kompozitní materiál $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$	23
2.5.4 Kompozitní materiál $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	23
3. Experimentální část.....	25
3.1 Chemikálie	25
3.2 Přístroje a zařízení.....	25

3.3 Příprava koloidních částic oxidu hlinitého.....	26
3.4 Příprava kompozitního materiálu oxidu hlinitého se stříbrem.....	26
4. Výsledky a diskuse	28
4.1 Koloidní částice oxidu hlinitého připravené jednorázovou úpravou pH roztoku hlinitanu sodného	28
4.2 Koloidní částice oxidu hlinitého připravené metodou kontinuálních přídavek	29
4.2.1 Koloidní částice oxidu hlinitého ve vodném prostředí.....	29
4.2.2 Koloidní částice oxidu hlinitého v 0,5 hm.% citronanu draselném.....	31
4.2.3 Vliv prostředí na velikost koloidních částic oxidu hlinitého.....	33
4.3 Kompozity oxidu hlinitého se stříbrem.....	33
4.3.1 Koloidní stříbro vyredukované přímo v disperzi oxidu hlinitého	34
4.3.2 Příprava kompozitu adsorpcí připravených nanočástic stříbra na oxid hlinitý	36
4.4 Studium katalytické aktivity kompozitu nanoAg/Al ₂ O ₃	39
5. Závěr	41
6. Summary	42
7. Literatura.....	43

1. Úvod

Nanotechnologie je vědní disciplína, která se začala rozvíjet v posledních letech a má široké uplatnění v různých oborech jako je medicína, elektronika, oděvní průmysl a letectví. Stále více roste zájem o tyto nové materiály - nanomateriály, které mají velikost základních stavebních částic od 1 nm do 100 nm. Díky těmto rozměrům mají nanočástice unikátní fyzikální a chemické vlastnosti [1].

Ačkoliv je nanotechnologie poměrně novým oborem, některé metody z této oblasti dokázal člověk využívat už dříve a to včetně využití nanočástic, i když princip těchto metod nebyl znám. Jako příklad můžeme uvést středověké skláře, kteří používali prášky kovů (zlato, stříbro, selen) a různé látky jako příměsi skla k dosažení barevného výsledku. Postupným výzkumem se přišlo na to, že látky obsažené ve skle jsou přítomny ve formě nanokrystalů. Ve 13. – 16. století byly nanokrystaly kovů využívány pro vznik lesku na glazované keramice [2].

Jak již bylo zmíněno je v dnešní době využití nanomateriálů poměrně široké. Nanomateriály nacházejí uplatnění např. v kosmetice. Příkladem může být TiO_2 , který se přidává do kosmetických krémů. Magnetické vlastnosti nanočástic Fe_2O_3 se dají využít v lékařství k detoxikaci krve a tekutin nebo jako kontrastní látka pro magnetickou rezonanci. Nanočástice SiO_2 se aplikuje na povrch skla a tím nedochází ke srážení vody na skle. V elektronice se nanomateriály využívají při výrobě křemíkových tranzistorů. Nanočástice Al_2O_3 se využívají např. ke zpevnění keramiky nebo jako katalyzátory [2]. Stále dochází k vylepšování těchto materiálů a jsou zájmem dalšího studia.

Cílem této bakalářské práce byla příprava koloidních částic oxidu hlinitého hydrolytickými postupy a následná příprava kompozitů oxidu hlinitého se stříbrem redukční metodou. Byl zkoumán vliv disperzního prostředí a různých hodnot pH na velikost a morfologii výsledných částic.

2. Teoretická část

2.1 Disperzní soustavy

Disperzní systém je soustava, která se skládá z disperzní fáze a disperzního prostředí. Disperzní fáze je rozptýlena v disperzním prostředí ve formě částic

V závislosti na počtu fází, rozdělujeme disperzní soustavu na heterogenní a homogenní. Pokud soustava obsahuje dvě fáze, přičemž jedna složka tvoří fázi disperzní a druhá tvoří disperzní prostředí, označujeme soustavu za heterogenní. Jestliže soustava obsahuje dvě složky (disperzní fázi a disperzní prostředí), ale jen jednu fázi, je soustava označována za homogenní [3, 6, 7].

Heterogenní disperzní soustavu označujeme za koloidní zpravidla tehdy, pokud splňuje takovou podmínku, že velikost částic se pohybuje v rozmezí od 1 do 1000 nm. Případ, kdy částice mají velikost od 1 nm do 100 nm, nazýváme nanočástice [4].

Řada faktorů ovlivňuje charakter takového disperzního systému, mezi které můžeme zařadit velikost disperzních částic a počet fází v systému, tvar částic, interakce mezi částicemi a disperzním prostředím a vzájemné interakce mezi částicemi, povrchové a elektrické vlastnosti částic, skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze [5].

2.1.1 Vznik koloidně disperzních soustav

Koloidně disperzní soustavy můžeme rozdělit dle interakce mezi disperzní fází a disperzním prostředím na dvě skupiny - lyofilní a lyofobní soustavy.

Lyofilní (vratná) soustava. Fázové rozhraní není tak zřetelné jako u lyofobní soustavy. Tvoří se samovolně smícháním obou složek a jsou termodynamicky stabilní. Při změně stavových podmínek (teplota, tlak, koncentrace) se mění stupeň disperzity.

Lyofobní (nevratná) soustava. Tato soustava není termodynamicky stabilní a je potřeba ji stabilizovat. Je zde vytvořeno viditelné fázové rozhraní. Lyofobní koloidy nemohou vznikat samovolně, a proto existují dvě metody, jak je lze připravit. *Kondenzační metoda* je založena na utváření nové fáze ve formě koloidních částic v původně homogenním systému. Ke kondenzaci můžeme dojít snížením rozpustnosti

změnou podmínek (teplota, tlak, přídavek jiného rozpouštědla) nebo chemickými reakcemi různých typů např. srážecími, oxidačními, redukčními a polymeračními za vzniku nerozpustného produktu. *Dispergační metodou* vznikají vlivem mechanického působení z hrubě disperzních částic částice menší, tedy koloidní. Mezi tyto mechanické procesy patří mletí, míchání, ultrazvuk, elektrický výboj. Vznikající koloid je nestálý a je potřeba ho stabilizovat, aby se zabránilo zpětnému shlukování částic. Jako stabilizátor se používá např. želatina nebo polyethylenglykol [5, 8, 9].

2.1.2 Rozdělení koloidních soustav

Koloidní soustavy můžeme rozdělit do 8 skupin podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí (Tab. 1).

Disperzní prostředí	Disperzní fáze		Označení koloidní disperze
plynné (g)	plynný	g_1/g_2	netvoří koloid
	kapalný	l/g	aerosoly
	pevný	s/g	aerosoly
kapalné (l)	plynný	g/l	pěny
	kapalný	l_1/l_2	emulze
	pevný	s/l	lyosoly
pevné (s)	plynný	g/s	tuhé pěny
	kapalný	l/s	vlhké zeminy
	pevný	s_1/s_2	tuhé soly

Tab. 1 Rozdělení koloidních soustav na základě fázového složení [6, 8]

Disperze s/g a l/g se obecně nazývají aerosoly. Do kategorie s/g můžeme zařadit prachy a prášky (závisí na stupni disperzity) a do kategorie l/g zařazujeme mlhy.

Disperze g/l do této skupiny zahrnujeme vroucí kapaliny, pěny.

Disperze l₁/l₂ je tvořena kapičkami kapaliny v jiné kapalině. Zde můžeme zařadit např. mléko, surovou ropu a olej ve vodě.

Disperze s/l je závislá na koncentraci disperzní fáze. Pokud je koncentrace nižší, vytvářejí se tzv. soly. Jestliže má disperzní fáze vyšší koncentraci, produkují se tzv. gely.

Disperze g/s. Tento typ disperze se nachází v rozmanitých přírodních i umělých materiálech (pěnový beton, pěnové plasty, pemza).

Disperze s₁/s₂. Nejružnější horniny, slitiny a stavební materiály patří k obvyklým příkladům této disperze [8, 14].

2.2 Vlastnosti koloidních soustav

2.2.1 Optické vlastnosti

Koloidní soustavy se vyznačují optickými vlastnostmi v důsledku rozptýlených částic. Tyto vlastnosti se odvíjí od velikosti i tvaru částic. Při průchodu světla disperzní soustavou dochází k absorpci a zároveň k rozptylu dopadajícího záření [10].

2.2.1.1 Rozptyl světla

Rozptyl světla můžeme pozorovat pouze za podmínky, že vlnová délka je mnohonásobně vyšší ($\lambda \gg r$), než je částice v koloidní soustavě (poloměr r). Pokud soustava tvoří zákal (hrubě disperzní soustavy) pak dochází k odrazu světla. V roce 1871 byl rozptyl světla popsán Rayleighem. Jeho teorie se omezuje na částice kulového tvaru o průměru $d \leq \lambda/20$, které neabsorbují světlo. Tuto teorii kvantitativně popisuje Rayleighova rovnice (1):

$$\left(\frac{I_{\Theta}}{I_0}\right) = \frac{8\pi^4}{\lambda^4 R^2} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 (1 + \cos^2 \Theta) \quad (1)$$

kde α je polarizovatelnost částice, R je pozorovací vzdálenost, Θ je pozorovací úhel, I_{Θ} je rozptýlená intenzita světla, λ je vlnová délka a ϵ_0 je permitivita vakua.

Závislost polarizovatelnosti α na objemu částic V a indexu lomu n vyjadřuje vztah (2):

$$\alpha = 3\varepsilon_0 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) V \quad (2)$$

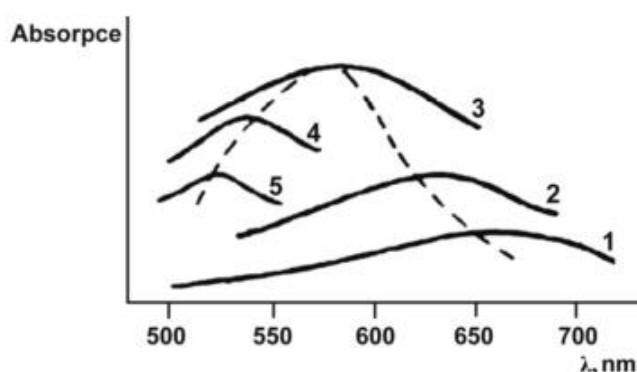
Rozptyl je možno nejjednodušeji měřit dvěma metodami. *Nefelometrie* je založena na přímém měření intenzity rozptýleného světla v úhlu 90° vůči primárnímu paprsku. Tento způsob se hodí spíše pro zředěné systémy. Naopak pro koncentrované systémy se používá měření zeslabení primárního paprsku, jenž prochází disperzní soustavou. Tato metoda se nazývá *turbidimetrie*. Z naměřených hodnot intenzity rozptýleného světla a známé koncentrace disperzní soustavy lze určit objem a hmotnost částice [5, 6, 9].

2.2.1.2 Absorpce světla

Při průchodu světla hmotou dochází k vzájemné interakci, při které elektrony atomů absorbují fotony určité vlnové délky. To má za následek změnu energetických stavů valenčních a vazebných elektronů a přechod do excitovaných stavů. Absorpci popisuje Lambert-Beerův zákon, který říká, že při dané vlnové délce λ je absorbance A úměrná molární koncentraci c a tloušťce absorbující vrstvy l [13]. Platí (3):

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

Lambert-Beerův zákon je závislý na velikosti částic disperzní fáze a to můžeme sledovat především u elektricky vodivých částic. Příkladem může být sol zлата (Obr.1):



Obr. 1 Posun absorpčních maxim solů zлата ke kratším vlnovým délkám v důsledku rostoucího stupně disperzity [6]

2.2.2 Kinetické vlastnosti

2.2.2.1 Brownův pohyb

Částice koloidní soustavy se srážejí s částicemi disperzního prostředí působením tepelného pohybu. Takový pohyb nazýváme *Brownův pohyb*. To má za následek pohyb částic všemi směry. Intenzita pohybu se zvyšuje, pokud roste teplota a částice se zmenšují. Se zvyšující se viskozitou pohyb klesá. Brownův pohyb resp. difúze ovlivňuje stabilitu koloidních systémů [5, 6].

2.2.2.2 Difúze

Vlivem pohybu částic dochází v soustavě o koncentračním gradientu k samovolnému vyrovnávání koncentrací. Tomuto jevu říkáme *difúze*. S rostoucím poloměrem částic rychlost difúze klesá.

Rychlost difúze je vyjádřena *difúzním tokem*, jež je formulován jako počet molů difundujících složky, které projdou jednotkovou plochou kolmou ke směru difúze za určitý čas (4) [5].

$$J_i = \frac{dn_i}{A \cdot dt} = u_i \cdot c_i \quad (4)$$

Difúzní tok při stacionární difúzi popisuje I. Fickův zákon, kde D_i je difúzní koeficient a dc_i/dx představuje s časem neměící se koncentrační gradient (5) [5]:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (5)$$

V roce 1908 formuloval Einstein vztah mezi koeficientem tření, difúzním koeficientem a absolutní teplotou (6):

$$D = \frac{kT}{B} \quad (6)$$

kde k je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota a B představuje koeficient tření. Koeficient tření je popsán Stokesovou rovnicí a pro kulové částice je definován:

$$B = 6\pi\eta r \quad (7)$$

kde η je viskozita prostředí a r je poloměr částice [6].

2.2.2.3 Osmóza

Při osmóze dochází k vyrovnávání koncentrací přes polopropustnou membránu. Polopropustná membrána je propustná pouze pro rozpouštědlo. Pro částice větší je nepropustná. Molekuly rozpouštědla, které pronikají přes membránu, jsou poháněny *osmotickým tlakem*, který popisuje van't Hoffova rovnice (8):

$$\pi = cRT \quad (8)$$

kde c je molární koncentrace a R je univerzální plynová konstanta [6, 9].

2.2.2.4 Sedimentace

Jakákoli soustava, včetně soustavy koloidní, podléhá gravitační síle nebo síle odstředivé vlivem centrifugy. Částice se tedy pohybují ve směru působení síly. Pohyb částic v gravitačním poli je ovlivněn hmotností, tvarem, hustotou a je závislý na prostředí, ve kterém se částice nacházejí. Na pohybující se částice, které jsou ovlivněny gravitační silou F_g , působí i síla vztlaková F_{vztl} a viskozitní odpor F_{vis} . Toto lze vyjádřit Stokesovým vztahem (9):

$$F_g = F_{vztl} + F_{vis} \quad (9)$$

Následovně lze gravitační sílu s ohledem na sílu vztlakovou formulovat (10):

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (10)$$

Při jisté hodnotě rychlosti pohybu částice dochází k vyrovnání všech sil (11):

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v \quad (11)$$

Ze vztahu (11) můžeme určit hodnotu rovnovážné rychlosti v sedimentace částice ovlivněnou gravitačním polem (12):

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (12)$$

kde ρ je hustota rozptýlených částic, ρ_0 hustota disperzní fáze a g je gravitační zrychlení [3, 6].

Pod vlivem centrifugace působí na systém síla odstředivá. Rychlost sedimentace, kdy se F_{odstr} a F_{vis} rovnají, je vyjádřena rovnicí (13):

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega x}{9\eta} \quad (13)$$

kde ω je úhlová rychlost a x je vzdálenost od osy otáčení [3, 6].

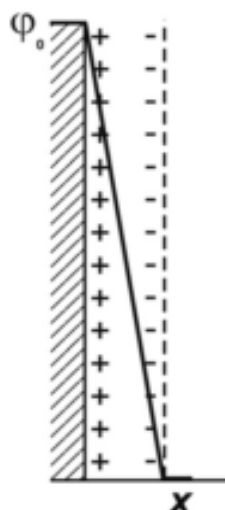
2.2.3 Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti koloidních soustav ovlivňují nejen jejich stabilitu, ale i to, jak se budou nabitě částice chovat v elektrickém poli.

2.2.3.1 Elektrická dvojvrstva a elektrokinetické jevy

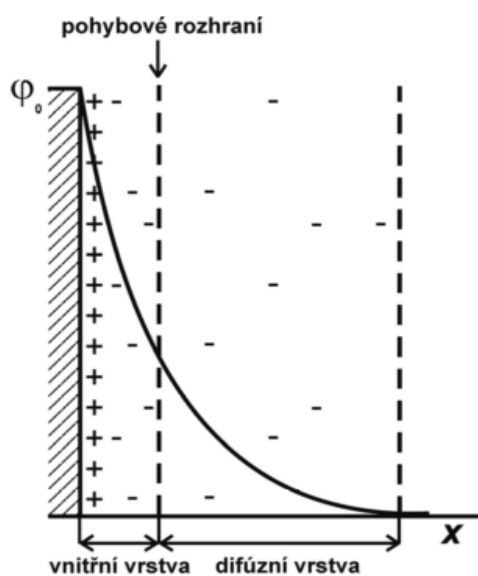
Při pohybu elektricky nabitých částic disperzní fáze v disperzním prostředí dochází k jevům, které nazýváme *elektrokinetické*. Mezi tyto jevy můžeme zařadit *elektroforézu, sedimentační potenciál, elektroosmózu a potenciál proudění*. Elektroforéza a elektroosmóza jsou založeny na působení vnějšího elektrického pole. Sedimentační potenciál a potenciál proudění jsou jako důsledek mechanického pohybu částic. Elektrický náboj, který je na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím způsobuje vznik nabitě vrstvy (uspořádání opačných nábojů) – *elektrická dvojvrstva*. Na povrchu koloidní částice může elektrický náboj vznikat ionizací funkčních skupin povrchových molekul (rozpuštěním, disociací) nebo adsorpcí iontů, které se vyskytují v disperzním prostředí. Existuje několik teorií pro uspořádání elektrické dvojvrstvy.

Podle *Helmholtzovy teorie* je elektrická dvojvrstva podobně uspořádána jako deskový kondenzátor, kde jedna vrstva tvoří kladný náboj a druhá náboj záporný. Tyto náboje se navzájem vyrovnávají [6]. Schéma Helmholtzova modelu (Obr. 2):



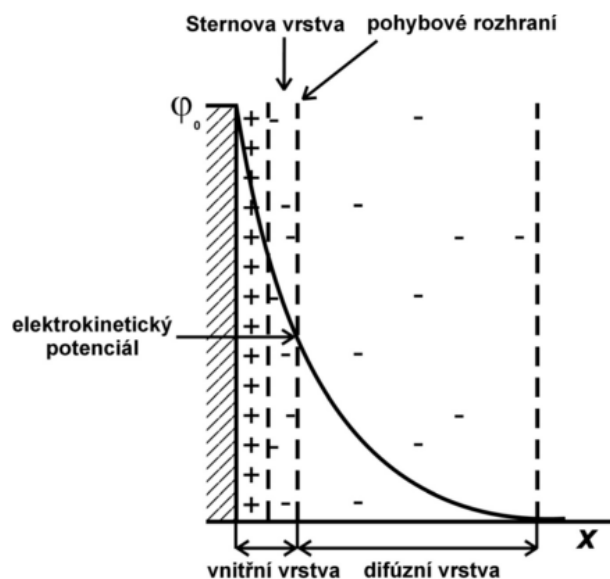
Obr. 2 Schéma Helmholtzova modelu, kde φ_0 značí povrchový potenciál částice a x je vzdálenost od povrchu částice [6]

Goüyho-Chapmanova teorie říká, že ionty lokalizované na povrchu částice nemohou navázat stejné množství iontů opačného náboje, protože se pohybují vlivem difúze a jsou rozptýleny v celém objemu kapalné fáze. K první vrstvě (*vnitřní vrstvě*) se tedy poutá jen určité množství protiiontů a ostatní protiionty se nacházejí ve *vnější (difúzní) vrstvě* (Obr. 3). Tato teorie nepočítá se skutečnými rozměry molekul a nedá se použít pro vysoce koncentrované systémy [6].



Obr. 3 Schéma Goüyho-Chapmanova modelu [4]

Teorie, ve které jsou zahrnuty skutečné rozměry molekul, se nazývá *Sternova teorie*. Ionty opačného náboje jsou k vnitřní vrstvě vázány elektrostatickými a adsorpčními silami. Vrstva protiiontů v těsné blízkosti s povrchem, tzv. *Sternova vrstva*, je tvořena ionty, které jsou přitahovány adsorpčními silami. Tyto ionty spolu s ionty na povrchu částice vytvářejí kompaktní vnitřní vrstvu. Zbylé protiionty s větší vzdáleností od částice tvoří difúzní vrstvu a jsou vázány elektrostatickými silami (Obr. 4) [6].



Obr. 4 Schéma Sternova modelu [6]

2.3 Oxid hlinitý

Oxid hlinitý je bílá krystalická látka, která je velice stabilní. Patří mezi oxidové keramiky. Na stabilitě se podílí tvrdost (9. stupeň Mohsovy stupnice), vysoká teplota tání (2045°C), netěkavost a chemická odolnost. V přírodě se vyskytuje jako minerál korund (α - Al_2O_3). Tento minerál je v hexagonální krystalové soustavě s oktaedrickými dutinami, které jsou ze dvou třetin obsazeny ionty Al^{3+} . Pokud jsou zbylé dutiny obsazeny jinými ionty, pak vznikají barevné odrůdy. S Cr^{3+} ionty vzniká červený rubín, s Fe^{3+} ionty modrý safír a s V^{3+} vzniká zelený smaragd. Čistý α - Al_2O_3 vzniká spalováním kovu v kyslíku nebo kalcinací sloučenin hliníku při 1000°C. Jinou modifikací oxidu hlinitého je kubický γ - Al_2O_3 . Tato struktura je reaktivnější a při vysokých teplotách přechází na α - Al_2O_3 . Jako další modifikace je vláknitý oxid hlinitý. Mikrokrystalická vlákna (průměr 5 až 50 pm) jsou pevná a odolná (do teploty 1400 °C). Odolávají i horkým koncentrovaným roztokům kyselin a zásad (s výjimkou konc. H_2SO_4 , konc. H_3PO_4 a HF) [16, 17, 18].

2.3.1 Využití oxidu hlinitého

Pro své vlastnosti a odolnost je korund používán v mnoha odvětvích. Používá se při výrobě žáruvzdorných hmot, keramiky a brusných materiálů. Barevné odrůdy se používají především při výrobě šperků. Vláknitý oxid hlinitý má širokou škálu využití. Tento typ lze ho využít na výrobu provazů, vláken, dek, rohoží, papíru, tuhých desek. Dále je možné je využít jako tepelné izolanty, tepelné štíty, těsnění dilatačních spár, ochrana elektrických kabelů. Tyto vlákna nacházejí uplatnění při zpevňování kovů. Příkladem je vláknem zesílení hliník, který obsahuje 55 objem. % vlákna Al_2O_3 a je do 370 °C 4 až 6krát pevnější než čistý hliník. Protože je tento materiál velmi pevný a má malou hmotnost, je možné ho použít na plášť helikoptér, dále pro automobilové a tryskové motory, meziplanetární konstrukce a olověné akumulátory [17].

Oxid hlinitý (oxidová keramika) má bohaté využití ve stomatologii. Dříve byla zubní keramika složena ze živce, křemene a kaolínu. Následně se pro zvýšení odolnosti a vyztužení přidával oxid hlinitý. Uplatnění nachází ve výrobě korunek a můstků [19].

2.4 Koloidní částice oxidu hlinitého

Koloidní částice oxidu hlinitého jsou chemicky, tepelně a mechanicky odolné. Nacházejí uplatnění v různých oborech. Mezi nejčastější použití těchto koloidních částic můžeme zařadit použití jako adsorbentů, vysoce odolné keramiky a katalyzátorů [22].

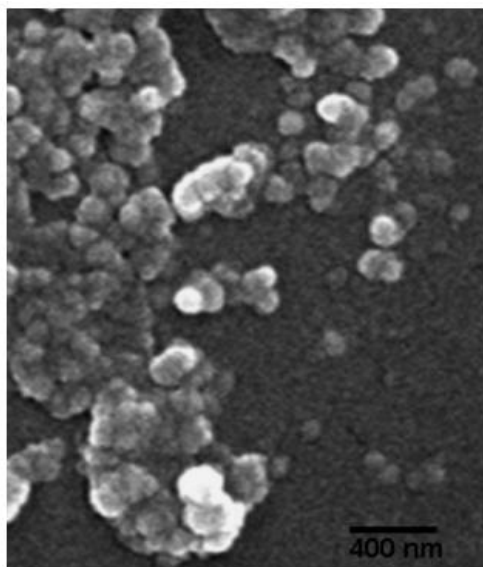
2.4.1 Příprava koloidních částic Al_2O_3

Koloidní částice Al_2O_3 se v praxi připravují řadou metod založených převážně na hydrolyze rozpustných sloučenin hlinitých. Existují, ale i specifické metody, jako je např. příprava porézního Al_2O_3 založená na elektrochemické oxidaci kovového hliníku. Při této metodě byly hliníkové plíšky ponořeny do roztoku 3% kyseliny šťavelové a anodickou oxidací byla připravena vrstva oxidu hlinitého. Zbylý hliník byl následně odleptán 20% roztokem směsi HCl-CuCl_2 . Vytvořený Al_2O_3 obsahoval póry o velikosti 20 nm a používá se jako templát pro přípravu jiných nanočástic (nanovlákna Ag a Au) [20].

Využít lze i rozkladu organických sloučenin metodou zvanou „Liquid Flame Spray“, kdy se roztok isopropoxidu hlinitého v isopropanolu rozprašuje v atomizéru na mikrokapičky, které byly vstříkovány do kyslíko-vodíkového plamene. Vzájemným působením kapičky a plamene došlo k vytvoření keramických částic. Vytvořené částice byly shromažďovány na elektrostatických odlučovačích. Výsledná velikost částic byla cca 10 nm. Byly vytvořeny i částice větší (100 nm), které vznikly shlukováním menších částic [21].

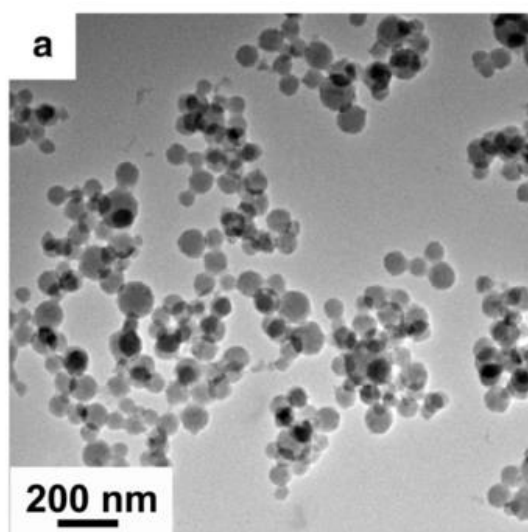
2.4.1.1 Hydrolytické postupy přípravy Al_2O_3

Jako rozpustnou sloučeninu lze použít např. chlorid hlinitý. Hydrolyza v tomto případě probíhá tak, že se k $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku AlCl_3 v 1,2-ethandiolu po kapkách přidává vodný roztok hydroxidu sodného. Reakce probíhala při teplotě $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Centrifugací a promytím vodou a 2-propanolem byly odstraněny vzniklé chloridy. Následně byla provedena kalcinace při teplotě $750 \text{ }^\circ\text{C}$, která trvala 24 hodin [22]. Byly získány částice o velikosti cca. 100 nm (Obr.5):



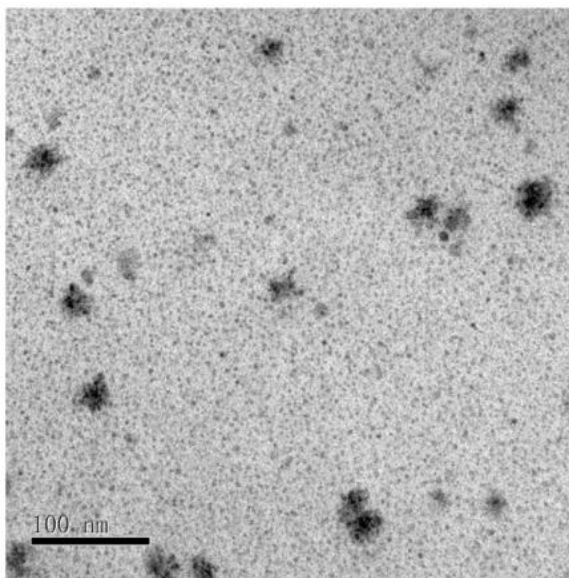
Obr. 5 Vzniklé částice oxidu hlinitého získané kalcinací při 750 °C (24 h) [22]

Další vhodnou sloučeninu představuje dusičnan hlinitý. V typickém postupu bylo smícháno 0,6 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 0,6 mmol oleátu sodného s 30 ml ethylenglykolu. Směs se míchala v kádince při pokojové teplotě několik hodin. Následně byla směs přenesena do autoklávu s teflonovou vložkou. Autokláv byl zahřát na teplotu 180 °C a směs v něm byla ponechána 5 hodin. Poté byla směs pozvolně ochlazená na laboratorní teplotu. Centrifugací byla oddělena žlutá sraženina, která byla několikrát promyta ethanolem. Po promytí byla sraženina vysušena přes noc ve vakuové sušárně při 80 °C. Vysušená sraženina byla následně rozdrcena na prášek. Dále byla provedena kalcinace teplotě 900 °C po dobu 2 hodin [23]. Výsledná velikost částic byla 50 nm (Obr. 6):



Obr. 6 Výsledná velikost částic získaných kalcinací při 900 °C (2 h) [23]

Hydrolyticky lze připravit koloidní částice Al_2O_3 za využití porézního templátu, jako je např. aktivní uhlí. To se připraví smícháním dřevěného uhlí a chloridu zinečnatého. Tato směs byla ponechána v mokřém stavu po dobu 1 hodiny. Následně byla směs na 90 minut vložena do pece o teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$. Poté byl vzorek 20 minut povařen s $0,1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyselinou chlorovodíkovou. Vzniklé chloridy byly odstraněny promytím destilovanou vodou. Sušením při $120\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 12 hodin bylo získáno aktivní uhlí. Na bloky z aktivního uhlí byla nanášena směs močoviny a roztoku $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ o určitých koncentracích. Po postupném vysušení nejprve při teplotě $75\text{ }^\circ\text{C}$ a poté při zvýšené teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ byla provedena kalcinace při $1200\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny, čímž byl získán prášek Al_2O_3 s částicemi o velikosti jednotek až desítek nm (Obr. 7) [24].



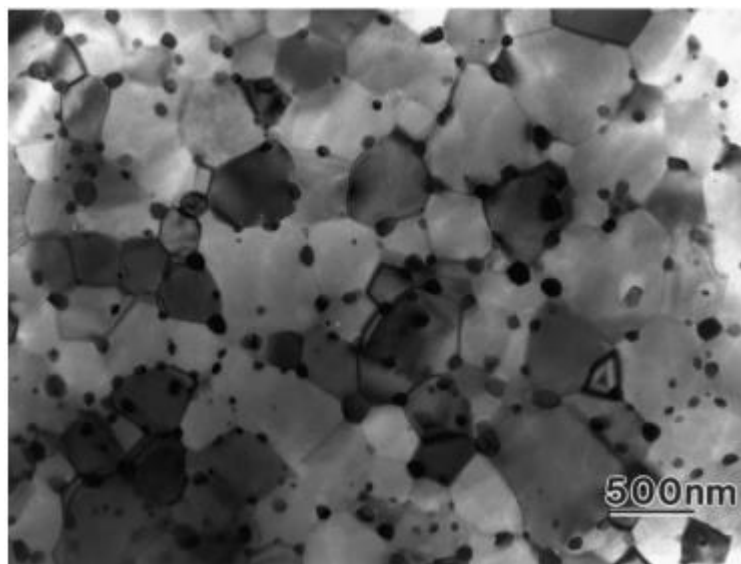
Obr. 7 Prášek Al_2O_3 připravený v pórech aktivního uhlí [24]

2.5 Kompozitní materiály oxidu hlinitého

Nevýhodou keramických materiálů je jejich křehkost. Přidáváním jiných kovů do křehké keramiky se zvyšuje její odolnost a tvrdost [25]. Některé kompozity se využívají v medicíně jako ortopedické a dentální implantáty [26]. Další uplatnění kompozitních materiálů je v elektrotechnice (např. výroba elektrod pro odporové svařování). Dále se tyto kompozity používají pro materiály, které jsou vysoce odolné proti otěru (např. brzdová obložení) [27]. V následujících kapitolách budou popsány některé kompozitní materiály založené na oxidu hlinitém.

2.5.1 Kompozitní materiál $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

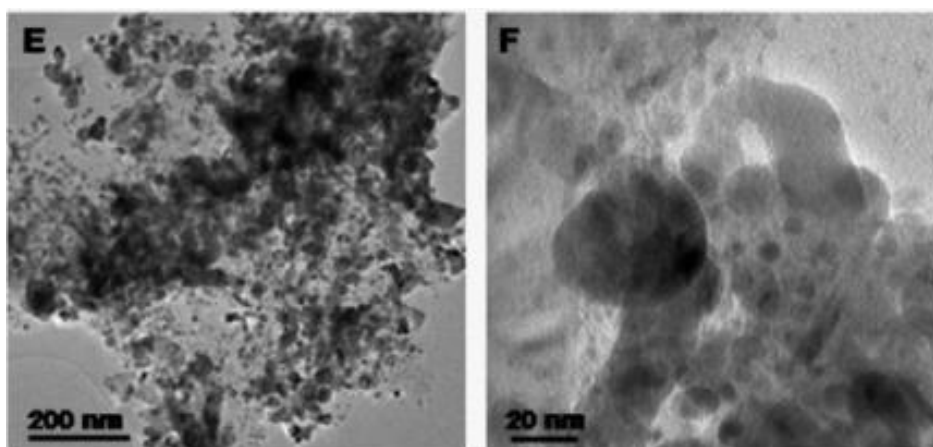
Ve vodě byl smíchán oxid hlinitý a dusičnan nikelnatý. Tato směs byla míchána při 30 °C po dobu 24 hodin. Poté se vysušením odstranila přebytečná voda. Vzorek byl promyt destilovanou vodou a vysušen v peci po dobu 24 hodin. Po vysušení byl vzorek rozdrcen a byl proset přes síto. Následně byl prášek redukován v suchém vodíku při teplotě 500 °C po dobu 12 hodin. Aby došlo k rozbití aglomerátů, byl prášek drcen v ethanolu 4 hodiny. Vzniklá suspenze byla opět vysušena. Následně byly vzorky dány do grafitových kelímků, kde bylo provedeno slinování při teplotě 1400 °C po dobu 2 hodin [28]. Výsledné částice kompozitu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (Obr. 8):



Obr. 8 Kompozit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ [28]

2.5.2 Kompozitní materiál Al₂O₃/Ag

Na magnetické míchačce byl smíchán 1 g oxidu hlinitého a 10 ml $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny olejové v methanolu. Do vysušeného vzorku bylo následně přidáno 10 ml vodného roztoku AgNO₃. Nádoba s reakční směsí byla pokryta hliníkovou folií, aby se zabránilo vlivu světla. Takto připravená reakční směs byla přes noc míchána. Poté bylo přidáno za stálého míchání 0,004 g NaBH₄. Po přidání NaBH₄ se barva suspenze změnila z bílé na šedou. Vzniklá suspenze byla vysušena při 100 °C a promyta vodou a poté ethanolem, aby se odstranily nezredukované látky a stříbrné částice, které byly vytvořeny samostatně [29]. Výsledné částice kompozitu Al₂O₃/Ag (Obr. 9):



Obr. 9 Kompozit Al₂O₃/Ag [29]

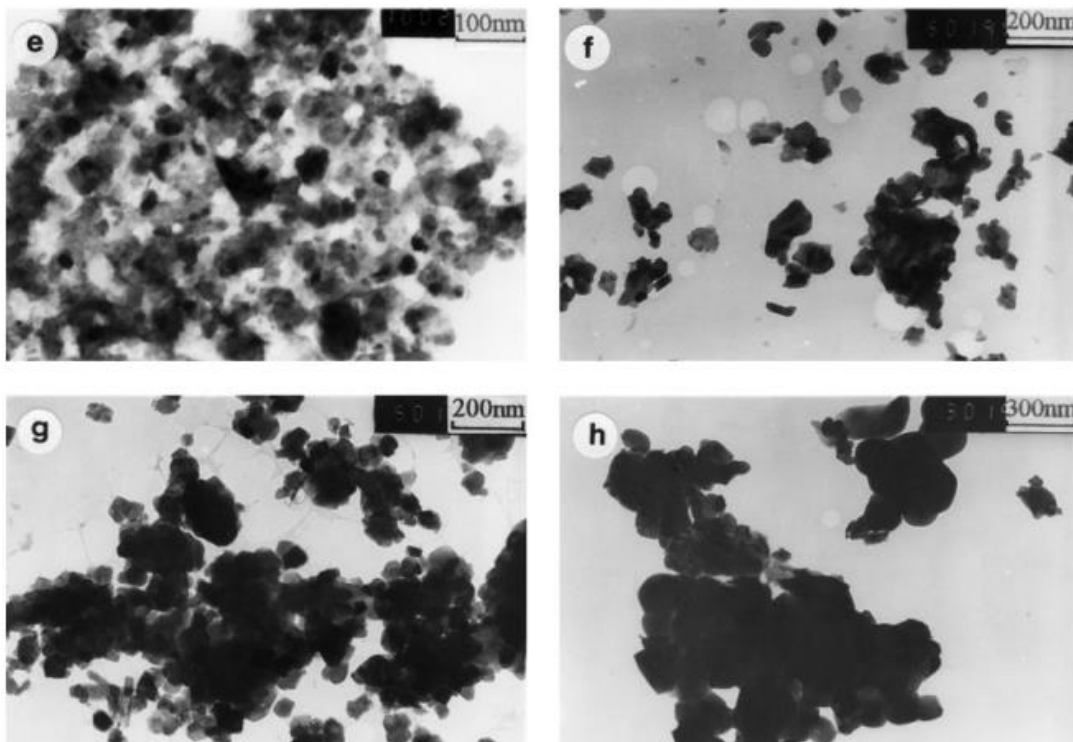
2.5.3 Kompozitní materiál Al₂O₃/Cr

Al(NO₃)₃·9H₂O byl smíchán s močovinou a tato směs byla v misce rozpuštěna v minimálním množství vody. Následně byl přidán Cr(NO₃)₃·9H₂O. Poté byla miska vložena do pece, která byla předehřátá na 600 °C. Roztok rychle dosáhl bodu varu a došlo k rozkladu kovových dusičnanů za uvolnění plynů (oxidy dusíku a amoniak). Vznikl prášek, který byl dále žihán po dobu 1 hodiny při 800 °C [30].

2.5.4 Kompozitní materiál Al₂O₃/TiO₂

Roztok Al(NO₃)₃ byl přidán do roztoku Ti(NO₃)₄. Následně byl přidán roztok polyethylenglykolu. Tato směs byla za intenzivního míchání zahřívána na teplotu 70-90 °C po dobu 4 hodin do odpaření přebytečné vody. Po odpaření vody vznikl čirý

gel. Vzorek byl vysušen a poté byl umístěn do muflové pece zahřáté na teplotu 300 °C. Po 20 minutách byl získán prášek. Následné tepelné zpracování při různých teplotách mělo za následek, že byly získány vzorky o různých velikostech [31].



Obr. 10 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: tepelné zpracování při různých teplotách: (e) 800 °C; (f) 900 °C; (g) 1000 °C; (h) 1100 °C [31]

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Na přípravu koloidních částic oxidu hlinitého byly použity následující chemikálie: hlinitan sodný (p.a., Sigma-Aldrich), kyselina dusičná (p.a., Lach-ner), kyselina chlorovodíková (p.a., Lach-ner), citronan draselný (p.a., Lachema). Pro všechny experimenty byla použita demineralizovaná voda z přístroje AQUAL 29 firmy MERCI o vodivosti $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Pro přípravu kompozitních materiálů oxidu hlinitého se stříbrem byl využit dusičnan stříbrný (p.a., Fagron), vodný roztok amoniaku (p.a., Mikrochem) a jako redukční činidlo byl zvolen tetrahydridoboritan sodný (p.a., Aldrich).

Pro kinetická měření byly použity následující chemikálie: 4-nitrofenol (p.a., Aldrich), hydroxid sodný (p.a., Lach-ner) a tetrahydroboritan sodný (p.a., Aldrich).

3.2 Přístroje a zařízení

Příprava koloidních částic oxidu hlinitého byla provedena na elektromagnetické míchačce Yellow MAG HS 7 (Yellow line). Všechny experimenty probíhaly za určitých hodnot pH, které byly měřeny na přístroji pH 2700 (Eutech). Velikost připravených koloidních částic oxidu hlinitého a nanočástic stříbra byla změřena na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), který funguje na principu dynamického rozptylu světla a použitelný rozsah velikosti částic se pohybuje v rozmezí 0,6 až 6000 nm a velikost částic byla také určena ve firmě Precheza, a.s. (RNDr. Lada Kovaříková) na přístroji Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), pracujícím na principu difrakce světla, který je použitelný pro stanovení větších částic v rozmezí 0.02 - 2000 μm . Pro charakterizaci připravených koloidních částic oxidu hlinitého a jeho kompozitů se stříbrem byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM 2010 (Jeol). Veškeré snímky vzorků pořízené z elektronového mikroskopu, které jsou uvedeny v této práci, byly pořízeny RNDr. Alešem Panáčkem, Ph.D. Koloidní částice oxidu hlinitého byly rovněž z hlediska morfologie studovány na rastrovacím konfokálním mikroskopu LEXT OLS 3100 na pracovišti SLO UP Olomouc (Mgr. Jan Tomáščík).

Připravené kompozity oxidu hlinitého se stříbrem byly z vodného roztoku zcentrifugovány přístrojem EBA 20 (Hettich). Obsah částic stříbra byl po rozpuštění ve zř. HNO₃ stanoven pomocí atomového absorpčního spektrometru ContrAA (Analytic Jena). Katalytická aktivita byla stanovena pomocí UV/VIS spektrofotometrie na přístroji Specord S600 (Analytic Jena AG).

3.3 Příprava koloidních částic oxidu hlinitého

Koloidní částice oxidu hlinitého byly připraveny hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodě (1 hm.%) případně za přídavku citronanu draselného (0,5 hm.%) jako stabilizátoru. Roztok hlinitanu sodného pak byl za stálého míchání na elektromagnetické míchače a za konstantní teploty 50 °C okyselován přídavkem roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1,25 mol·l⁻¹ do požadovaných hodnot pH 5 a 7.

Dalším postupem přípravy koloidních částic oxidu hlinitého zahrnoval současně přídavky 10 hm.% roztoku hlinitanu sodného a 1,25 mol·l⁻¹ kyseliny dusičné do vody bez či s přídavkem citronanu draselného (0,5 hm.%). Přídavky hlinitanu sodného a kyseliny dusičné byly upravovány tak, aby byly udržovány konstantní hodnoty pH (5 a 7) a výsledná koncentrace hlinitanu v roztoku byla 1 hm.%. Interval mezi jednotlivými přídavky byl 2 minuty. Celý experiment probíhal za konstantní teploty 50 °C a za stálého míchání na elektromagnetické míchače.

3.4 Příprava kompozitního materiálu oxidu hlinitého se stříbrem

K přípravě kompozitů oxidu hlinitého se stříbrem byly použity disperze oxidu hlinitého, tzn. oxid hlinitý ve vodě pH 5 a 7; disperze oxidu hlinitého v 0,5% citronanu draselném pH 5 a 7 připravené metodou současných přídavků. Příprava stříbrných kompozitů se ubírala dvěma způsoby. V prvním případě byly stříbrné nanočástice vyredukovány přímo v koloidním oxidu hlinitém a druhý způsob zahrnoval vyredukování stříbrných nanočástic samostatně a poté se koloidní stříbro smísilo s roztokem koloidního oxidu hlinitého a kompozit vznikl adsorpcí nanočástic stříbra na koloidních částicích oxidu hlinitého.

Prvním způsobem bylo v kádince smícháno 0,25 ml disperze koloidního oxidu hlinitého (1 hm.%) s demineralizovanou vodou (20,75 ml). Následně byla disperze ponechána v ultrazvuku po dobu 20 minut. Poté byly za stálého míchání a za laboratorní teploty přidávány dílčí složky v tomto pořadí: 1 ml roztoku amoniaku o koncentraci $0,125 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; 0,5 ml roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 2,5 ml roztoku tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Po přidání tetrahydridoboritanu sodného došlo k reakci téměř okamžitě a výsledná barva kompozitu byla medová. Výsledný objem disperze kompozitu ve vodě byl 25 ml.

Druhý způsob byl proveden tak, že nejprve byly připraveny nanočástice stříbra. Na elektromagnetickou míchačku byla umístěna kádinka s demineralizovanou vodou (x ml). Poté byly přidávány dílčí složky v následujícím pořadí: 10 ml roztoku amoniaku o koncentraci $0,125 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 ml roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 25 ml roztoku tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Celkový objem vzniklé disperze nanočástic stříbra byl 250 ml. Disperze koloidního oxidu hlinitého byla ponechána v ultrazvuku po dobu 20 minut. Následně bylo odebráno 0,25 ml disperze oxidu hlinitého a tento objem byl přidán do kádinky s připravenou disperzí nanočástic stříbra. Disperze byly připravovány za stálého míchání a za laboratorní teploty. Výsledný objem disperze kompozitu ve vodě byl opět 25 ml.

4. Výsledky a diskuse

Hydrolyticky byly připraveny koloidní částice oxidu hlinitého v různých disperzních prostředích a při různých hodnotách pH. Následně byly připraveny kompozitní materiály oxidu hlinitého se stříbrem. Byl sledován vliv disperzního prostředí a hodnot pH na výslednou velikost částic. Ve vodném prostředí vzniká uvedenými postupy hydratovaný oxid hlinitý $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, pro zjednodušení popisu výsledků bude ale dále místo tohoto přesného označení používáno označení oxid hlinitý Al_2O_3 .

4.1 Koloidní částice oxidu hlinitého připravené jednorázovou úpravou pH roztoku hlinitanu sodného

Koloidní částice oxidu hlinitého, které byly připraveny jednorázovou úpravou pH roztoku hlinitanu sodného kyselinou chlorovodíkovou, vznikaly jak ve vodném prostředí, tak v prostředí vodného roztoku 0,5 hm.% citronanu draselného. Výsledné hodnoty pH měly vliv na konečnou velikost částic oxidu. Při $\text{pH}=7$ byla velikost částic menší. Také disperzní prostředí mělo vliv na velikost částic. Ve vodném prostředí vznikaly částice mnohem větší. Velikost připravených koloidních částic oxidu hlinitého byla změřena na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Vzorky před měřením velikosti částic byly zfiltrány přes mikrofilm. Takto připravené disperze koloidních částic oxidu hlinitého nebyly použity pro přípravu stříbrných kompozitů z důvodu vzniku sraženiny chloridových iontů se stříbrnými ionty při pokusu o přípravu kompozitu.

Prostředí	pH	
	5	7
Oxid hlinitý ve vodném prostředí	285 nm	107 nm
Oxid hlinitý v 0,5 hm.% citronanu draselného	24 nm	22 nm

Tab. 2 Velikost částic oxidu hlinitého v závislosti na disperzním prostředí a hodnotách pH

4.2 Koloidní částice oxidu hlinitého připravené metodou kontinuálních přídavek

Částice oxidu hlinitého připravené metodou kontinuálních přídavek vznikaly taktéž v obou prostředích. Disperzní prostředí i hodnoty pH měly vliv na velikost částic. Velikost připravených částic oxidu hlinitého byla změřena na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) a také byly charakterizovány ve společnosti Precheza a.s. na přístroji Mastersizer 2000.

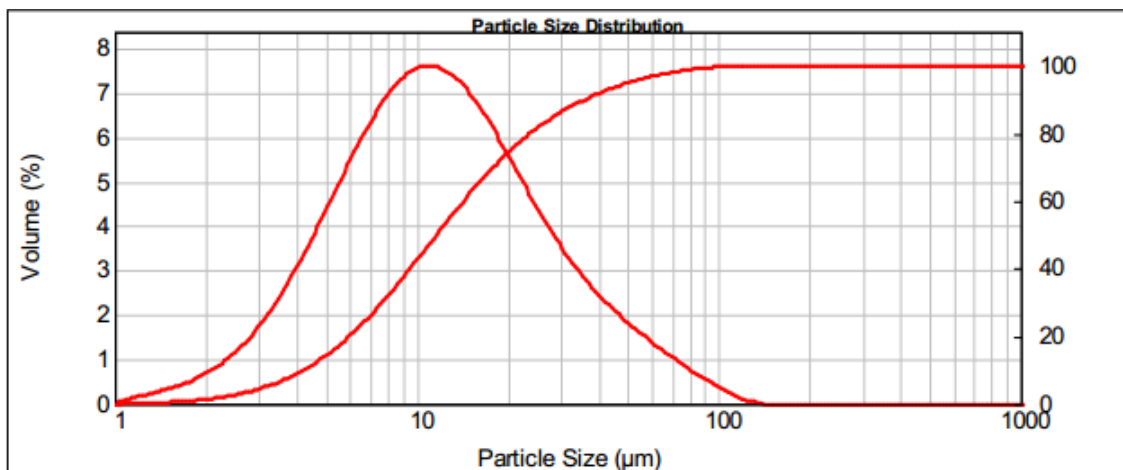
4.2.1 Koloidní částice oxidu hlinitého ve vodném prostředí

Vzorky připravených koloidních částic oxidu hlinitého byly před měřením na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) 100x zředěny a byly ponechány 5 minut v ultrazvuku, jelikož částice vytvářely shluky a bylo třeba je rozdispergovat. Oproti předešlé metodě přípravy byly částice oxidu při hodnotě pH=7 větší. Metodou difrakce světla na přístroji Mastersizer (viz Obr. 11 a 12) bylo zjištěno, že velikost částic připravených hydrolyzou při pH=5 byla okolo 11 μm a v případě pH=7 byla kolem 9 μm .

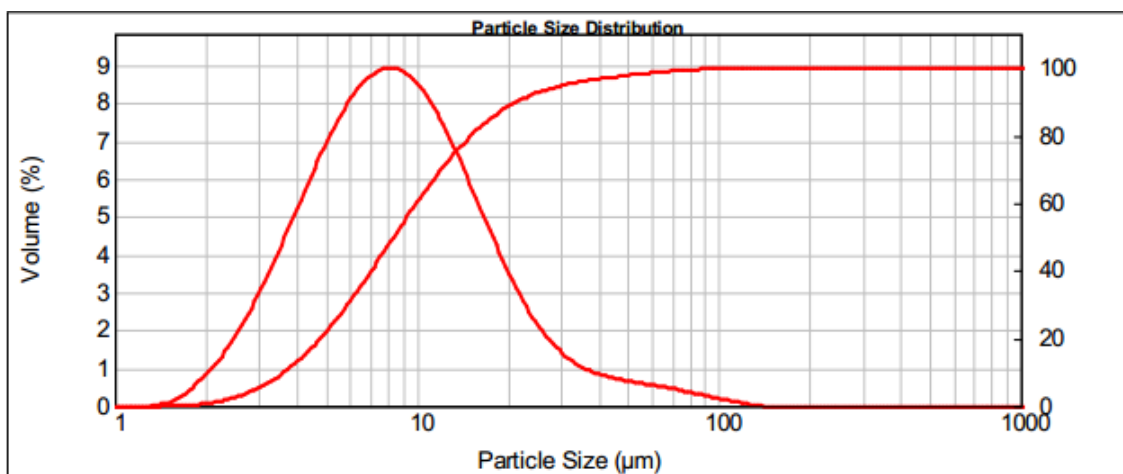
Prostředí	pH	
	5	7
Oxid hlinitý ve vodném prostředí	311 nm	348 nm

Tab. 3 Velikost částic oxidu hlinitého připraveného hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodném prostředí v závislosti na hodnotách pH při hydrolyze

Distribuční grafy velikosti částic oxidu hlinitého, které jsou uvedené v této bakalářské práci, byly pořízeny ve společnosti Precheza a.s. Vzorky byly dispergovány pomocí externího jehlového ultrazvuku po dobu 5 minut. V dávkovací kádí byl ultrazvuk nastaven na výkon 50 % a míchadlo a čerpadlo bylo taktéž nastaveno na výkon 50 %.



Obr. 11 Distribuční graf velikosti koloidů oxidu hlinitého připraveného hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodném prostředí při pH=5. 98,59% z celkového počtu částic mělo velikost nad 2 μm .



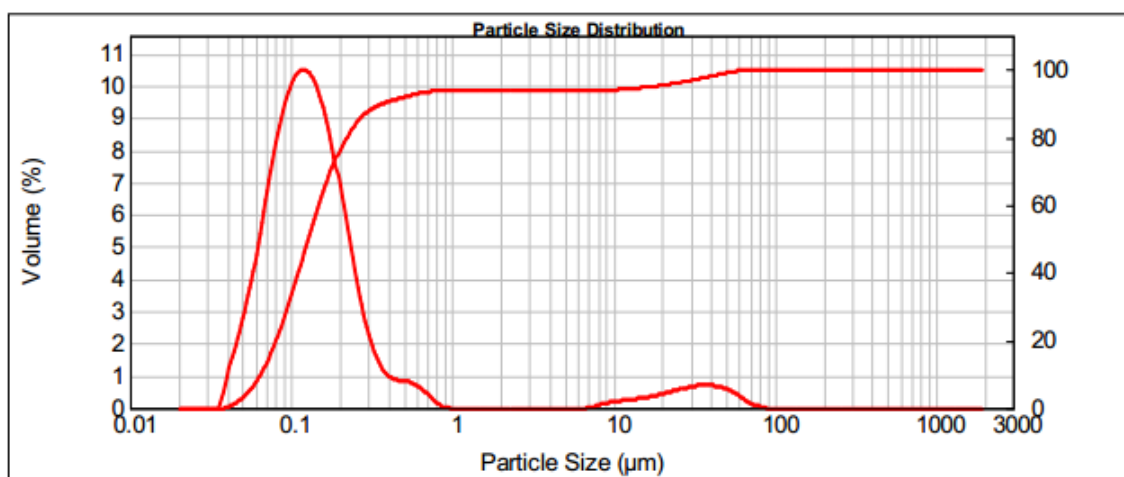
Obr. 12 Distribuční graf velikosti koloidů oxidu hlinitého připraveného hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodném prostředí při pH=7. 99,23% z celkového počtu částic mělo velikost nad 2 μm .

4.2.2 Koloidní částice oxidu hlinitého v 0,5 hm.% citronanu draselném

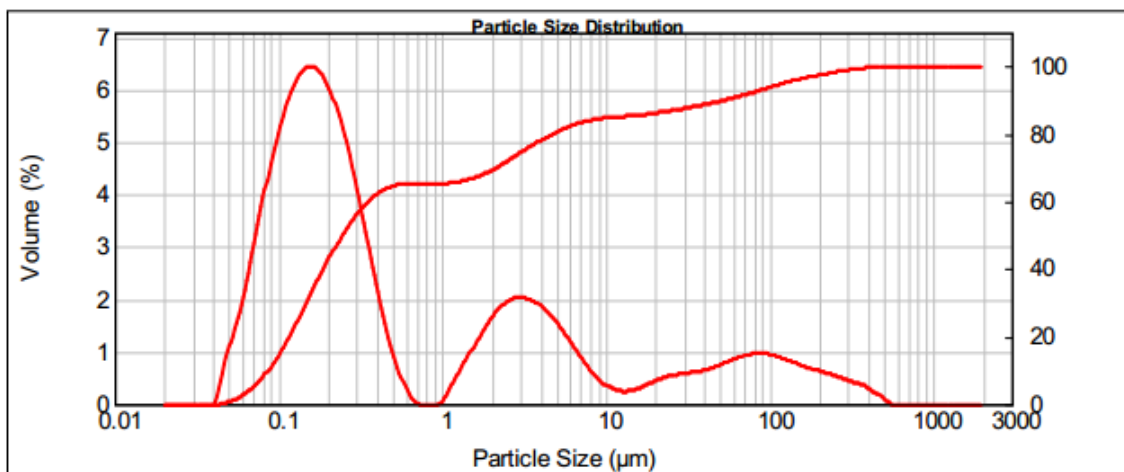
Vzorky připravených koloidních částic oxidu hlinitého byly před měřením na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) opět 100x zředěny a byly ponechány 5 minut v ultrazvuku, z důvodu vytváření shluků částic. Při pH=7 vykazují částice větší velikost než při pH=5. V tomto prostředí vzniká polydisperzní systém. Tato skutečnost byla zjištěna přístrojem Mastersizer (Obr. 13 a 14). Při pH=5 vznikají dvě frakce částic s průměrnou velikostí 0,112 a 40 μm kdežto při pH=7 vzniká silně polydisperzní systém se třemi frakcemi částic, které mají průměrnou velikost 0,178; 6 a 90 μm .

Prostředí	pH	
	5	7
Oxid hlinitý v 0,5 hm.% citronanu draselném	34 nm	88 nm

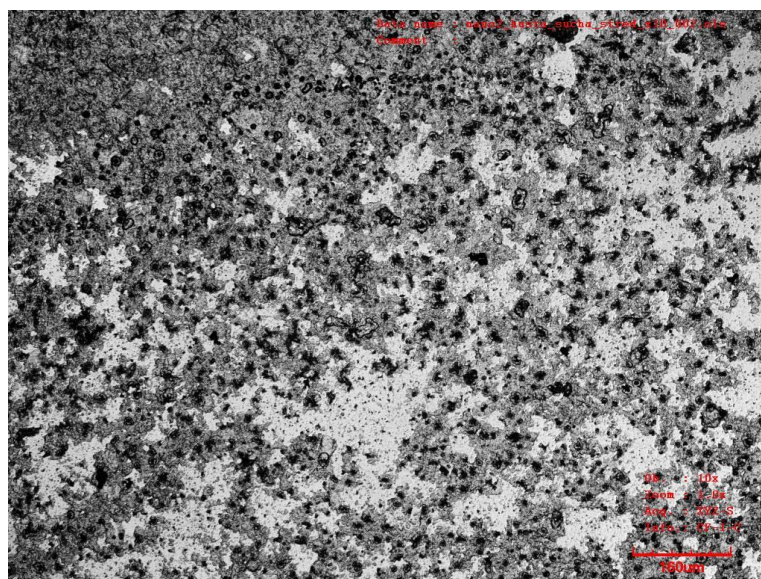
Tab. 4 Velikost částic oxidu hlinitého připraveného hydrolyzou hlinitanu sodného v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselného v závislosti na hodnotách pH při hydrolyze



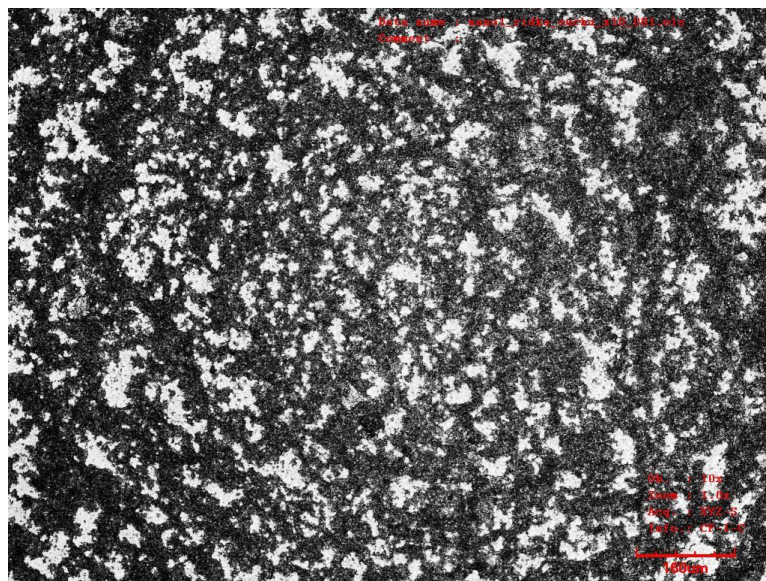
Obr. 13 Distribuční graf velikosti koloidů oxidu hlinitého připraveného hydrolyzou hlinitanu sodného v 0,5 hm.% citronanu draselném při pH=5. 93,69% z celkového počtu částic mělo velikost pod 2 μm a 6,31% částic mělo velikost nad 2 μm .



Obr. 14 Distribuční graf velikosti koloidů oxidu hlinitého připraveného hydrolýzou hlinitanu sodného v 0,5 hm.% citronanu draselném při pH=7. 69,30% z celkového počtu částic mělo velikost pod 2 µm a 30,70% částic mělo velikost nad 2 µm.



Obr. 15 Snímek z konfokálního mikroskopu koloidního oxidu hlinitého připraveného hydrolýzou hlinitanu sodného ve vodném prostředí při pH=5



Obr. 16 Snímek z konfokálního mikroskopu koloidního oxidu hlinitého připraveného hydrolyzou hlinitanu sodného v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselného při pH=5

4.2.3 Vliv prostředí na velikost koloidních částic oxidu hlinitého

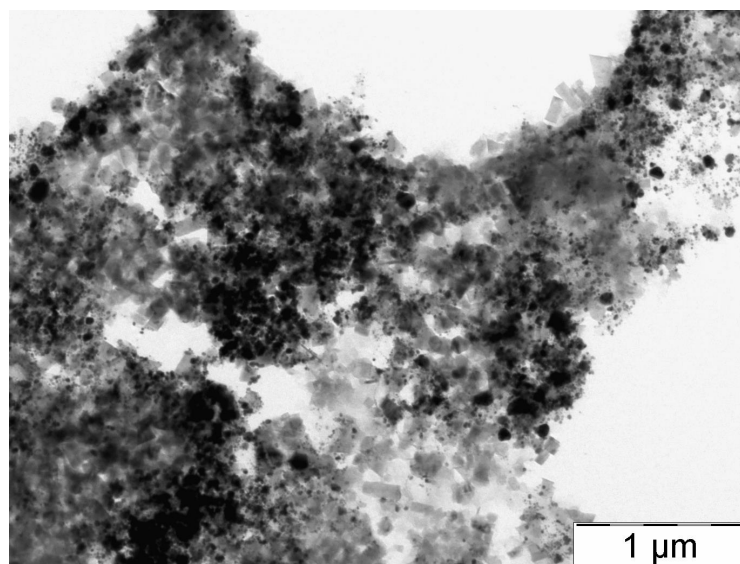
Z uvedených výsledků je evidentní, že výslednou velikost částic oxidu hlinitého připravovaného hydrolyzou hlinitanu sodného ovlivnilo disperzní prostředí. Připravené částice byly ve vodném prostředí mnohem větší než v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselného, který tak velmi dobře posloužil jako modifikátor a stabilizátor při vzniku koloidních částic oxidu hlinitého. Vliv hodnoty pH na velikost vznikajících částic oxidu hlinitého byl v obou případech (bez a s přidavkem citronanu) stejný - se snižující hodnotou pH se snižovala velikost částic.

4.3 Kompozity oxidu hlinitého se stříbrem

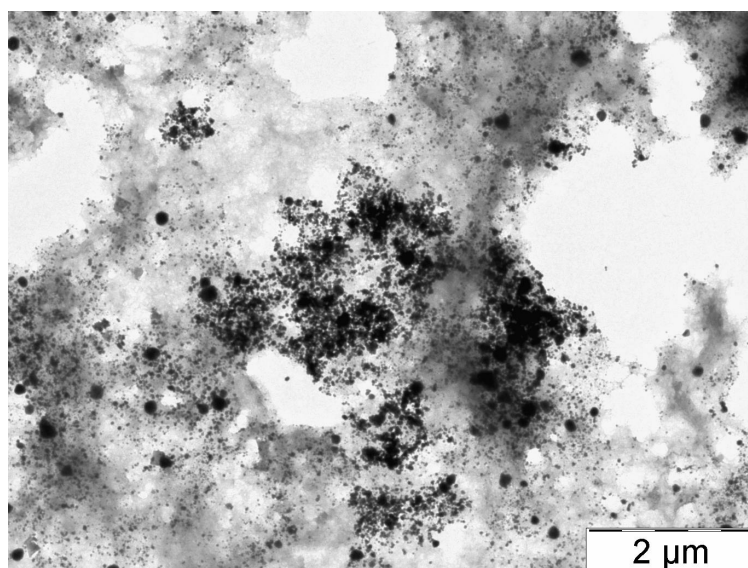
Kompozity oxidu hlinitého se stříbrem byly připraveny dvěma metodami. U všech připravených kompozitů byl sledován vliv pH a disperzního prostředí koloidů oxidu hlinitého na připravené kompozity. Obsah stříbra byl určen pomocí atomové absorpční spektrometrie. Snímky byly pořízeny z elektronového mikroskopu.

4.3.1 Koloidní stříbro vyredukované přímo v disperzi oxidu hlinitého

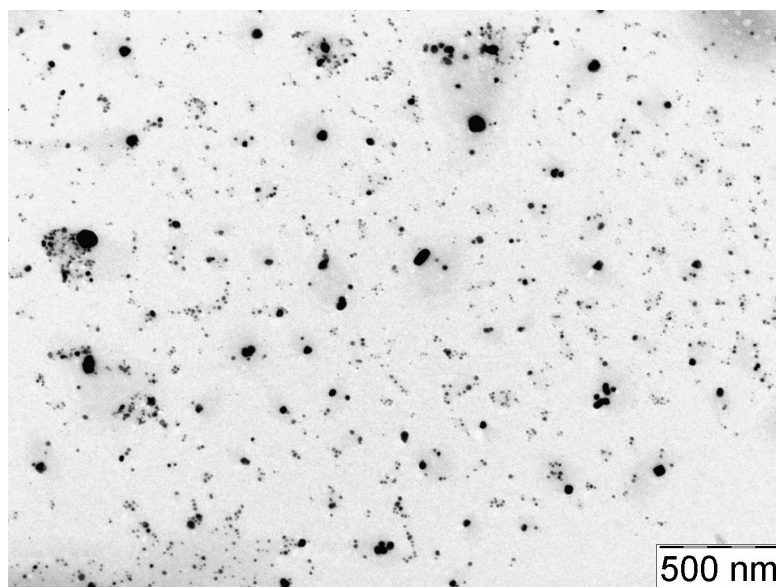
Protože vyredukované nanočástice stříbra mají rozměr max. několik desítek nm, bylo nutno pro charakterizaci připraveného nakořpozitu použít elektronový mikroskop. Snímky, charakterizující jednotlivé připravené kompozity jsou uvedeny na Obr. 17-24.



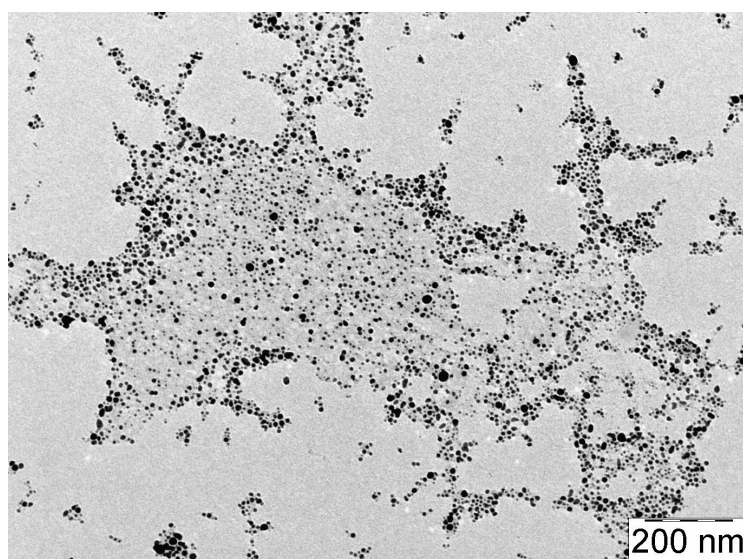
Obr. 17 Ag kompozit s koloidním oxidem hlinitým připraveným hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodném prostředí při pH=5



Obr. 18 Ag kompozit s koloidním oxidem hlinitým připraveným hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodném prostředí při pH=7



Obr. 19 Ag kompozit s koloidním oxidem hlinitým připraveným hydrolyzou hlinitanu sodného v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselném při pH=5



Obr. 20 Ag kompozit s koloidním oxidem hlinitým připraveným hydrolyzou hlinitanu sodného v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselném při pH=7

Pro stanovení obsahu Ag v kompozitech bylo odebráno 12,5 ml disperze kompozitu a tyto vzorky byly centrifugovány po dobu 15 minut při 6000 otáčkách za minutu. Po centrifugaci byl supernatant slit, sedimenty byly dvakrát promyty demineralizovanou vodou a po promytí byly opět centrifugovány po dobu 5 minut při 6000 otáčkách za minutu. Promyté vzorky byly ponechány v sušárně při teplotě 105 °C

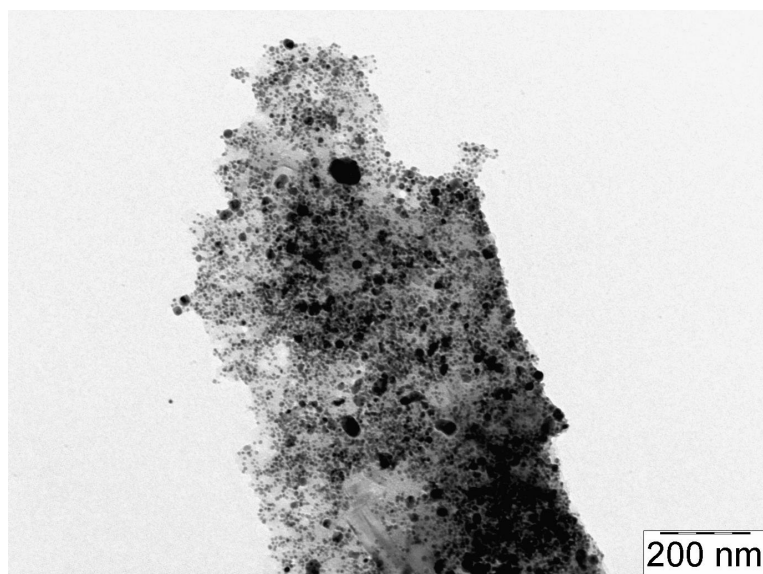
po dobu 24 hodin. Po vysušení byly vzorky rozpuštěny ve zředěné kyselině dusičné (1:1). Obsah stříbra byl pak určen pomocí atomové absorpční spektrometrie.

Prostředí	pH	Hmotnost kompozitu [mg]	Obsah stříbra v kompozitu [mg]	Obsah stříbra na 1g kompozitu [mg]
Oxid hlinitý ve vodném prostředí	5	0,6	0,1385	230,83
	7	0,7	0,1869	267,00
Oxid hlinitý v 0,5hm.% citronanu draselném	5	0,2	0,0055	27,48
	7	0,1	0,0043	43,40

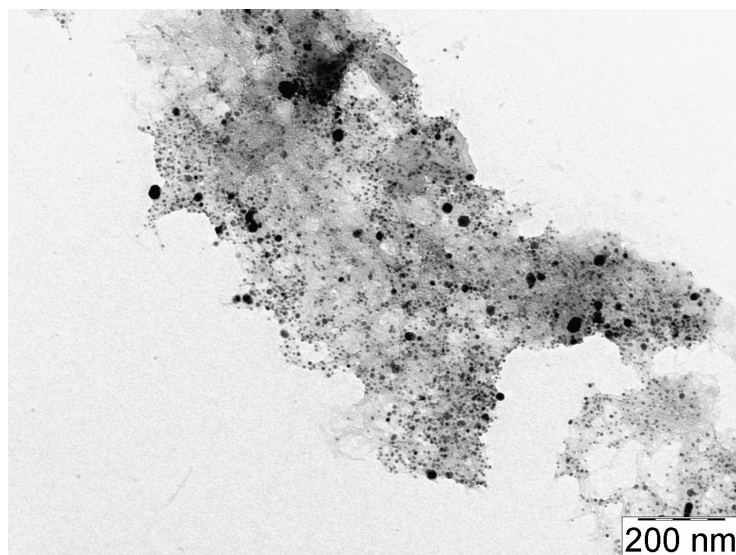
Tab. 5 Tabulka obsahu stříbra v kompozitech Al₂O₃/Ag

Dle tabulky je zřejmé, že kompozity s největším obsahem Ag byly u vzorků připravených ve vodném prostředí. Vzorky, které byly připravené v 0,5 hm.% citronanu, mají obsah stříbra mnohonásobně menší oproti vzorkům ve vodném prostředí, což můžeme pozorovat i na TEM snímcích. Největší vliv na obsah Ag v kompozitu tak mělo disperzní prostředí, vliv pH při přípravě oxidu byl zanedbatelný.

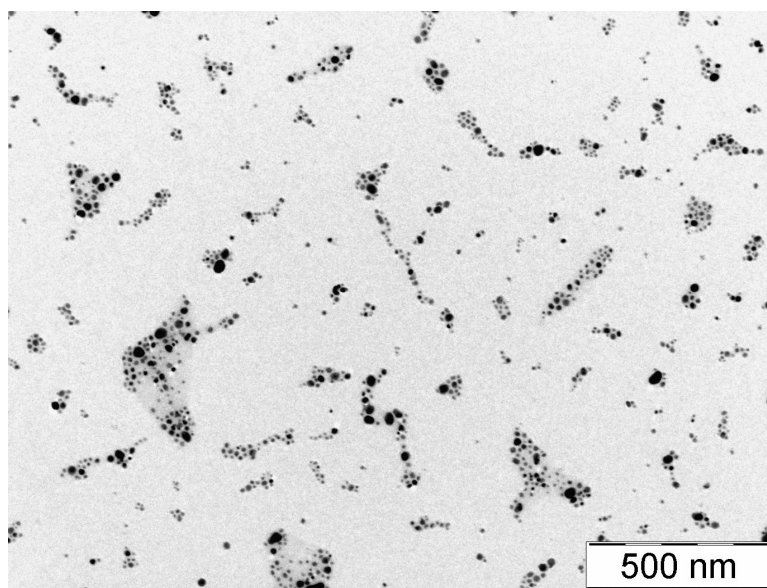
4.3.2 Příprava kompozitu adsorpcí připravených nanočástic stříbra na oxid hlinitý



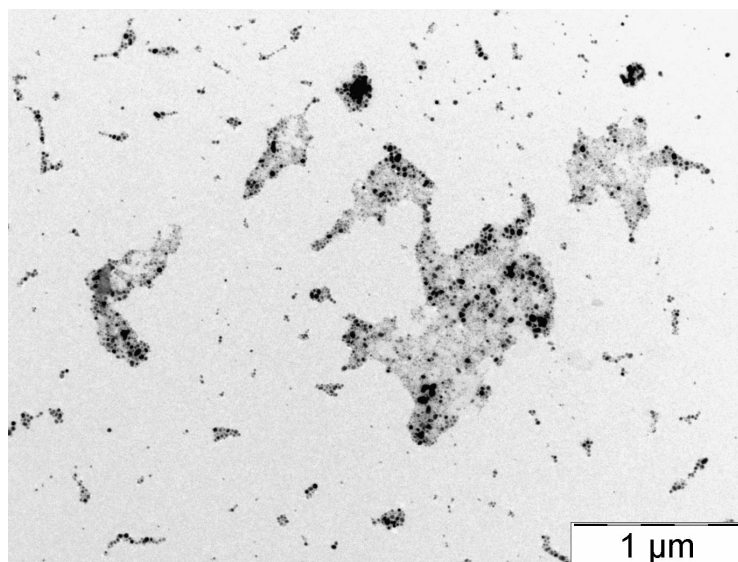
Obr. 21 Ag kompozit s koloidním oxidem hlinitým připraveným hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodném prostředí při pH=5



Obr. 22 Ag kompozit s koloidním oxidem hlinitým připraveným hydrolyzou hlinitanu sodného ve vodném prostředí při pH=7



Obr. 23 Ag kompozit s koloidním oxidem hlinitým připraveným hydrolyzou hlinitanu sodného v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselném při pH=5



Obr. 24 Ag kompozit s koloidním oxidem hlinitým připraveným hydrolyzou hlinitanu sodného v prostředí 0,5 hm.% citronanu draselném při pH=7

Pro stanovení obsahu Ag v kompozitech bylo opět odebráno 12,5 ml disperze kompozitu a tyto vzorky byly centrifugovány po dobu 15 minut při 6000 otáčkách za minutu. Po centrifugaci byl supernatant slit, sedimenty byly dvakrát promyty demineralizovanou vodou a po promytí byly opět centrifugovány po dobu 5 minut při 6000 otáčkách za minutu. Promyté vzorky byly ponechány v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 24 hodin. Po vysušení byly vzorky rozpuštěny ve zředěné kyselině dusičné (1:1). Obsah stříbra byl pak určen opět pomocí atomové absorpční spektrometrie.

Prostředí	pH	Hmotnost kompozitu [mg]	Obsah stříbra v kompozitu [mg]	Obsah stříbra na 1g kompozitu [mg]
Oxid hlinitý ve vodném prostředí	5	0,7	0,1511	215,86
	7	0,8	0,1454	181,75
Oxid hlinitý v 0,5 hm.% citronanu draselném	5	0,1	0,0015	15,00
	7	0,2	0,0017	8,50

Tab. 6 Tabulka obsahu stříbra v kompozitech Al₂O₃/Ag

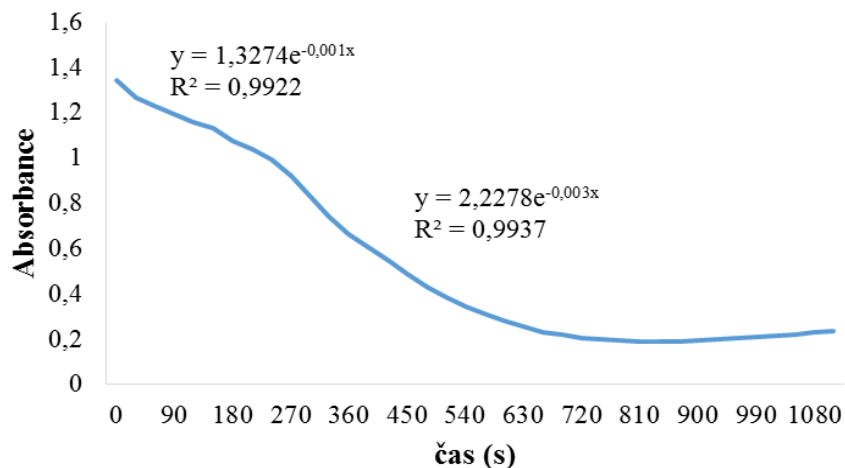
Největší výtěžek byl opět u vzorků, které byly připravené ve vodném prostředí. Vzorky připravené v 0,5% citronanu mají výtěžek zase mnohonásobně menší oproti

vzorkům ve vodném prostředí, což můžeme pozorovat na TEM snímcích. Jako v předchozí metodě i zde byl obsah Ag v kompozitu ovlivněn zejména disperzním prostředím, ve kterém byl kompozit připraven. Oproti předchozí metodě lze ale v tomto případě pozorovat výraznější vliv pH na obsah Ag v kompozitu – vyšší pH při přípravě oxidu snižuje pravděpodobně adsorpci nanočástic stříbra na jeho povrch.

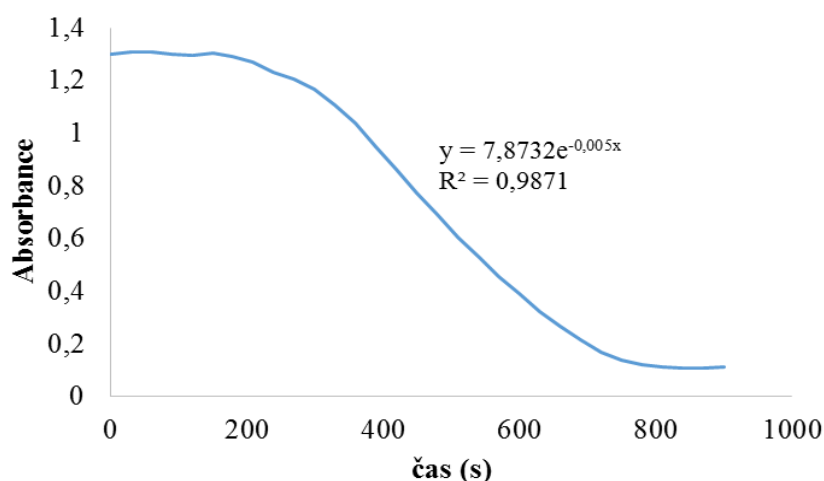
4.4 Studium katalytické aktivity kompozitu nanoAg/Al₂O₃

Pro stanovení katalytické aktivity byly vybrány vzorky kompozitu oxidu hlinitého se stříbrem, kdy oxid hlinitý byl připraven ve vodném prostředí při pH=5 a pH=7. Katalytická aktivita byla studována za použití metody založené na redukcí 4-nitrofenolu na 4-aminofenol alkalickým roztokem tetrahydridoboritanu sodného (pH=10). Reakce byla sledována metodou UV/VIS spektrofotometrie, protože 4-nitrofenol absorbuje záření při 400 nm a 4-aminofenol má absorpční pík při 300 nm. Do křemenné kyvety bylo napipetováno 2 ml 4-nitrofenolu o koncentraci 0,1 mmol·l⁻¹; 0,41 ml demineralizované vody; 0,5 ml tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci 10 mmol·l⁻¹ a na závěr 0,09 ml kompozitu. Směs v kyvetě byla promíchána a kyveta byla umístěna do spektrofotometru. Následně bylo zahájeno kinetické měření. UV/VIS spektra byly zaznamenávány v rozmezí od 250 do 550 nm každých 30 sekund.

Kompozit oxidu hlinitého se stříbrem, oxid hlinitý připravený při pH=5, vykazoval katalytickou aktivitu již od zahájení reakce. Zhruba po 240 sekundách se reakce výrazně zrychlila (Obr. 25). U kompozitu oxidu hlinitého se stříbrem, oxid hlinitý připravený při pH=7, katalýza probíhala znatelnou rychlostí až po 390 sekundách. Po této době došlo k rychlé redukcí 4-nitrofenolu na 4-aminofenol (Obr. 26). Získané kinetické křivky byly vyhodnoceny podle kinetiky 1. řádu v části odpovídající rychlému průběhu reakce. Ve skutečnosti je reakční mechanismus podstatně komplikovanější a tvar kinetických křivek napovídá, že se pravděpodobně jedná o autokatalytickou reakci.



Obr. 25 Graf závislosti absorbance na čase



Obr. 26 Graf závislosti absorbance na čase

Rychlostní konstanta pro kompozit oxidu hlinitého se stříbrem, oxid hlinitý připravený při pH=5, je na začátku reakce $0,001 \text{ s}^{-1}$ a při samotné redukci $0,003 \text{ s}^{-1}$ (Obr. 25). Kompozit oxidu hlinitého se stříbrem, oxid hlinitý připravený při pH=7, má rychlostní konstantu vyšší a to $0,005 \text{ s}^{-1}$ (Obr. 26). Bylo provedeno měření se slepým vzorkem za stejných podmínek, ale bez katalyzátoru Ag/Al₂O₃. Bez katalyzátoru reakce neběžela.

5. Závěr

V této bakalářské práci byl studován vliv pH a disperzního prostředí na velikost částic koloidního oxidu hlinitého, který byl připraven hydrolýzou hlinitanu sodného. Jako základní disperzní prostředí byla zvolena demineralizovaná voda a jako jeho modifikace byl zvolen přírůstek 0,5 hm.% citronanu draselného. Hydrolýza byla prováděna při dvou hodnotách pH - 5 a 7. Druhá část práce byla věnována přípravě nanokompozitů oxidu hlinitého se stříbrem. Tyto kompozity byly připraveny jak přímou redukcí stříbrné soli na částicích připraveného oxidu, tak i adsorpcí prvotně připravených nanočástic stříbra na částicích oxidu hlinitého. U vybraných kompozitů byla testována katalytická aktivita při redukcí nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným.

Velikosti částic byly určovány pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) a ze snímků z elektronového mikroskopu. Velikostní distribuce byla určena také metodou dynamického rozptylu světla. Obsah stříbra v kompozitech byl určen metodou atomové absorpční spektrometrie.

Výsledná velikost koloidních částic oxidu hlinitého byla prokazatelně větší ve vzorcích, které byly připraveny ve vodném prostředí. Naopak v prostředí 0,5% citronanu draselného byly částice mnohonásobně menší, projevil se tak stabilizační účinek citrátového aniontu. Ovšem přítomnost citrátového aniontu nepříznivě ovlivnila následný proces přípravy nanokompozitu se stříbrem, kdy obsah stříbra byl v kompozitu výrazně nižší u kompozitů s oxidy připravenými v prostředí citronanu.

Připravené nanokompozity oxidu hlinitého se stříbrem se ukázaly jako katalyticky aktivní. Redukce proběhla rychleji s kompozitem oxidu hlinitého se stříbrem, v případě oxidu připraveného při pH=7, a to s hodnotou rychlostní konstanty $0,005 \text{ s}^{-1}$.

6. Summary

The influence of pH and dispersant on the particle size were studied in this bachelor thesis. Alumina colloids were prepared by hydrolysis of sodium aluminate. The demineralized water was chosen as a basic dispersion medium and addition 0,5 wt.% potassium citrate was chosen as his modification. Hydrolysis was performed at two values of pH - 5 and 7. The second part of this thesis was devoted to the preparation of alumina-silver composites. These composites were prepared by direct reduction of the silver salt at prepared particles of oxide and the adsorption initially prepared silver nanoparticles on alumina particles. Selected composites were tested to catalytic activity by reduction of nitrophenol by sodium borohydride.

Particle sizes were determined by dynamic light scattering (DLS), electron microscope and confocal laser microscopy images. The size distribution was also determined by dynamic light scattering. The silver content in the composites was determined by atomic absorption spectrometry.

The final size of the colloidal alumina particles was clearly higher in the samples that were prepared in an aqueous environment. In contrast, the particles were smaller in an environment of 0,5 wt.% potassium citrate and it showed the stabilizing effect of the citrate anion. However, the presence of citrate anion adversely affect subsequent process of preparing a nanocomposite with silver, the silver content in the composite was significantly lower in the composites with oxides prepared in the environment of citrate.

Alumina-silver composites are shown as catalytically active. The reduction was faster with alumina-silver composite, in the case of alumina prepared at pH=7, and with the value of the rate constant $0,005 \text{ s}^{-1}$.

7. Literatura

- [1] J. Hošek: Úvod do nanotechnologie, *ČVUT Praha*, 2010.
- [2] <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf> (citováno 9.4.2014)
- [3] J. Pouchlý: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, *VŠCHT Praha*, 2008.
- [4] M. Vaničková; J. Soukupová; L. Kvítek: *Chem. Listy* 104, 945-949, 2010.
- [5] L. Bartovská: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. *VŠCHT Praha*, 2005.
- [6] L. Kvítek; A. Panáček: Základy koloidní chemie, *UP v Olomouci*, 2007.
- [7] M. Takeo: Disperse systems, *Weinheim, Wiley-VCH*, 1999.
- [8] E. D. Ščukin; A. V. Percov; E. A. Amelinová: Koloidní chemie, *Academia Praha*, 1990.
- [9] L. Kvítek: Metody studia koloidních soustav. Prozatimní učební text, *UP v Olomouci*, 2006.
- [10] J. Novák: Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz, *VŠCHT Praha*, 2008
- [11] A. Goel: Colloidal chemistry, *Discovery Publishing House Pvt Ltd*, New Delhi, 2006.
- [12] L. Kvítek: Habilitační práce, *UP v Olomouci*, Olomouc, 2008.
- [13] J. Vacík: Obecná chemie, *SPN*, Praha 1986.
- [14] P. C. Hiemenz: Principles of Colloid and Surface Chemistry, *Marcel Dekker, Inc.*, New York, 1997.
- [15] J. Leško; J. Tržil; J. Ulrych: Obecná chemie, *VŠB - Technická univerzita Ostrava*, Ostrava, 1998.
- [16] J. Kameníček: Anorganická chemie, 4. vydání, *UP v Olomouci*, 2009.
- [17] N. N. Greenwood; A. Earnshaw: Chemie prvků, *Informatorium*, Praha, 1993.

- [18] A. Downs: Chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium, *Blackie Academic*, New York, 1993.
- [19] J. Mazánek: Zubní lékařství: propedeutika, *Grada*, Praha, 2014.
- [20] W. Zhao; J. Zhu; H. J. Chen: *Cryst. Growth* 258, 176-180, 2003.
- [21] J. Karthikeyan; C.C. Berndt; J. Tikkanen; J.Y. Wang; A.H. King; H. Herman: *Nanostructured Materials* 8, 61-74, 1997.
- [22] M. Moroni; D. Borrini; L. Calamai; L. J. Dei: *Coll. and Interf. Sci.* 286, 543-550, 2005.
- [23] L. Zhu; S. Pu; K. Liu; T. Zhu; F. Lu; J. Li: *Materials Letters* 83, 73-75, 2012.
- [24] C. Chen; Z. Ding; Q. Tan; H. Qi; Y. He: *Powder Technology* 257, 83-87, 2014.
- [25] C. Krüger; A. Mortensen: *Materials Science and Engineering: A.* 585, 396-407, 2013.
- [26] R. Banerjee; I. Manna. Ceramic nanocomposites, *Woodhead Publishing series in composites science and engineering*, 2013.
- [27] B. Kratochvíl; V. Švorcík; D. Vojtěch: Úvod do studia materiálů, *VŠCHT Praha*, 2005.
- [28] R. Z. Chen; W.H. Tuan: *Journal of the European Ceramic Society* 19, 463-468, 1999.
- [29] T. Bala; G. Armstrong; F. Laffir; R. Thornton: *Journal of Colloid and Interface Science* 356,395-403, 2011.
- [30] N. Salah; Z. H. Khan: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 269, 401-404, 2011.
- [31] G. Xiong; X. Wang; L. Lu; X. Yang; Y. Xu: *Journal of Solid State Chemistry* 141, 70-77, 1998.