

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

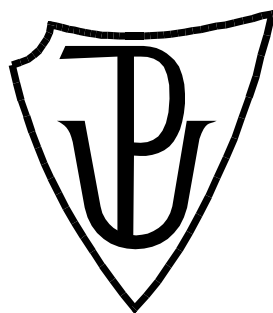


**Syntéza nanokompozitních částic Ag@grafen pro
katalytické aplikace**

Bakalářská práce

Autor:	Anna Rollerová
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok:	2019

Faculty of Science
Department of Physical Chemistry



**Synthesis of Ag@graphen nanocomposites for catalytical
application**

Bachelor Thesis

Author:	Anna Rollerová
Study Programme:	B1407 Chemistry
Field of Study:	Applied Chemistry
Form of Study:	Full-time
Supervisor:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Year:	2019

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne

Poděkování

Děkuji především svému vedoucímu doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, čas, trpělivost, podporu během celého vypracování práce a také za pořízení snímků z elektronového mikroskopu. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Šárce Hradilové Ph.D. za měření koncentrace stříbra na AAS, Mgr. Lucii Hochvaldové za pomoc s měřením katalytické aktivity a také Arisi Bakandritsosovi Ph.D. za poskytnutí vzorku kyanografenu.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Anna Rollerová
Název práce	Syntéza nanokompozitních částic Ag@grafen pro katalytické aplikace
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2019
Abstrakt	Cílem této bakalářské práce byla příprava anizometrických nanočástic stříbra a jejich kompozitů s kyanografenem. Anizometrické částice byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra dvěma redukčními činidly – tetrahydridoboritanem sodným a hydrazinem. Jako stabilizátor byl použit dihydrogencitran draselný dihydrát, na jehož koncentraci pak závisí výsledný tvar připravených částic. Kompozity s kyanografenem byly připraveny přímou redukcí a adsorpcí s mezivrstvou polymeru PDDA. Anizometrické částice a kompozity pak byly charakterizovány UV/VIS spektroskopií, transmisí elektronovou mikroskopií (TEM) a v kompozitech bylo stanoveno množství stříbra atomovou absorpční spektroskopií (AAS). Také byla měřena jejich katalytická aktivita na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na aminofenol.
Klíčová slova	anizometrické nanočástice stříbra, kyanografen, nanokompozity, PDDA, katalytická aktivita
Počet stran	58
Počet příloh	-
Jazyk	Český

Bibliographical Identification

Author's name	Anna Rollerová
Title	Synthesis of Ag@graphene nanocomposites for catalytical applications
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
The year of presentation	2019
Abstract	<p>The aim of this bachelor thesis was the preparation of anisotropic silver nanoparticles and Ag@cyanographene nanocomposites. Anisotropic nanoparticles were prepared by a two-step reduction of ammonia complex using two reducing agents – sodium borohydride and hydrazine in the presence of potassium dihydrogen citrate dihydrate as a stabilizer. Nanocomposites of Ag@cyanographene were prepared by direct reduction method and adsorption with interlayer of PDDA polymer. Prepared anisotropic silver nanoparticles and nanocomposites were characterized by UV/VIS spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and the amount of silver in nanocomposites was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS). Catalytic activity of nanocomposites was determined in a model reaction of reduction of 4-nitrophenol to aminophenol.</p>
Keywords	anisotropic silver nanoparticles, cyanographene, nanocomposites, PDDA, catalytic activity
Number of pages	58
Number of appendices	-
Language	Czech

Obsah

Úvod	1
Teoretická část.....	2
1. Disperzní soustavy a jejich klasifikace.....	2
1.1. Dělení podle velikosti částic.....	2
1.2. Dělení podle tvaru částic	3
1.3. Klasifikace koloidních systémů.....	3
2. Vlastnosti koloidních soustav.....	5
2.1. Kinetické vlastnosti	5
2.1.1. Brownův pohyb	5
2.1.2. Difuze	6
2.1.3. Osmóza.....	6
2.1.4. Sedimentace.....	8
2.2. Optické vlastnosti	9
2.2.1. Absorpce záření.....	9
2.2.2. Rozptyl záření.....	10
2.3. Elektrické vlastnosti	14
2.3.1. Elektrická dvojvrstva.....	14
2.3.2. Elektrokinetické jevy.....	15
3. Stabilita koloidních soustav.....	16
3.1. Stabilizace koloidů	16
4. Příprava koloidních systémů	17
4.1. Dispergační metody.....	17
4.2. Kondenzační metody.....	17
5. Nanočástice stříbra	18
5.1. Příprava nanočástic stříbra	19
5.2. Anizometrické částice stříbra	20
6. Grafen a jeho deriváty	23
7. Kompozity nanočástic stříbra a grafenu	24

Experimentální část	25
8. Chemikálie a experimentální vybavení	25
9. Příprava anizometrických částic stříbra.....	26
10. Příprava kompozitů nanočástic stříbra a kyanografenu.....	27
10.1. Příprava kompozitů přímou redukcí.....	27
10.2. Příprava kompozitů s mezivrstvou polymeru.....	28
11. Měření katalytické aktivity připravených kompozitů.....	28
12. Stanovení množství stříbra metodou AAS	29
13. Výsledky a diskuse	29
13.1. Anizometrické částice stříbra	29
13.2. Kompozity nanočástic a grafenu	35
13.2.1. Příprava kompozitů přímou redukcí.....	35
13.2.2. Příprava kompozitů s mezivrstvou polymeru PDDA	38
13.2.3. Katalytická aktivita kompozitů Ag@grafen.....	41
Závěr.....	44
Summary	46
Seznam použité literatury	47

Úvod

Nanomateriály a výzkum v oblasti nanotechnologií dnes patří mezi nejrychleji se vyvíjející oblasti vědy. Nanostruktury se totiž mohou pyšnit mnoha specifickými vlastnostmi, které jsou způsobeny jejich malými rozměry a zároveň velkým povrchem. Nacházejí tak uplatnění v elektronice při výrobě detektorů, senzorů, solárních článků, paměťových médií a také jako vodiče či polovodiče. V medicíně se často využívá antibakteriálních vlastností nanočástic, ale také lze nanomateriály využít k cílené dopravě léčiv či vývoji kontrastních látek. K úpravě materiálů také mohou být využity v strojírenství nebo automobilovém průmyslu.

Grafen je právem považován za materiál budoucnosti s takřka zázračnými vlastnostmi. Jedná se se supertenkou formu uhlíku, která je tvořena jednou vrstvou uhlíkových atomů spojených do hexagonální mřížky. Patří k nejpevnějším materiálům na světě, zároveň je ale lehký, elastický, vede elektrický proud i teplo. Využití nachází v především v optice a elektronice, slouží ale také jako základ k tvorbě nových materiálů, ať už se jedná o jeho deriváty, jejichž přípravou lze vylepšit nebo naopak potlačit některé z vlastností grafenu, nebo o přípravu nankompozitů.

Částice stříbra pak patří mezi nejstudovanější typy kovových nanočástic, význačná je především jejich antibakteriální aktivita. Stříbro bylo k léčebné účely používáno již v historii od dob antiky, s rozvojem antibiotik se však od jeho využívání ustoupilo. Nyní však kvůli nadužívání antibiotik dochází k rozvoji bakteriální rezistence a antibakteriální vlastnosti stříbra mohou být nyní i s rozvojem nanotechnologií a řízené syntézy částic lépe využity. Díky svému velkému specifickému povrchu ale také mohou být využity jako katalyzátory chemických reakcí, v optoelektronice nebo jako substráty v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii (SERS).

Specifickým případem nanočástic jsou pak anizometrické (anizotropní) částice. Na rozdíl od běžných částic kulovitěho (sférického) tvaru u nich převládá jeden nebo dva z rozměrů a mají tak tvar destiček, trojúhelníků, pyramid, šestiúhelníků nebo tyčinek. Na tvaru částic jsou silně závislé jejich optické vlastnosti, a proto disperze těchto částic mají rozličné barvy pokrývající celé spektrum. Lze je tak například použít k barvení textilií, které pak díky přídavku stříbra získají antibakteriální vlastnosti.

Cílem této bakalářské práce byla příprava kompozitu anizometrických nanočástic stříbra s kyanografenem, což je jeden z nově připravených derivátů grafenu. Anizometrické částice byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra dvěma redukčními činidly za přítomnosti stabilizátoru dihydrogencitránu draselného dihydrátu, jehož rozdílnou koncentrací lze připravit nanočástice různých tvarů. Následně pak byly s těmito částicemi připraveny nanokompozity s kyanografenem, a to několika různými způsoby. Následně pak byla zkoumána velikost a tvar částic a také katalytická aktivita těchto kompozitů.

Teoretická část

1. Disperzní soustavy a jejich klasifikace

Koloidní soustavy jsou jedny ze tří typů disperzních soustav, též nazývané disperze. Jsou to soustavy složené ze 2 částí – disperzní fáze (podílu) a disperzního prostředí. Disperzní prostředí tvoří spojitou část systému a disperzní podíl je v něm rovnoměrně rozptýlen ve formě částic, které se od disperze můžou (ale nemusí) lišit svým chemickým složením.^{1,2} Většina disperzí patří mezi vícesložkové systémy, obsahuje vždy alespoň dvě složky. Jednosložkové disperze vznikají pouze výjimečně (např. vlhká pára), nebývají ale příliš stabilní.¹ Jestliže tyto dvě složky tvoří 2 fáze (jedna z nich tvoří prostředí a druhá podíl), nazýváme tuto disperzi heterogenní. Mezi těmito dvěma složkami existuje fázové rozhraní a částice v ní lze pozorovat optickým nebo elektronovým mikroskopem v závislosti na jejich velikosti.³ Pokud soustava obsahuje dvě složky, které tvoří pouze jednu fázi, jedná se o disperzi homogenní. V takovéto disperzi neexistuje fázové rozhraní, neboť disperzní podíl je v prostředí rozptýlen v příliš malých částicích, ať už se jedná o molekuly, atomy nebo ionty. Z tohoto důvodu jsou tyto systémy opticky stejnorodé.^{2,3}

Soustavy ale nemusíme dělit jen podle počtu fází. Často se také rozdělují například na základě velikosti a tvaru částic disperzního podílu, podle počtu molekul v jedné částici nebo skupenství, ve kterém se složky soustavy nachází. Tyto parametry jsou pro disperze velmi důležité, neboť podle nich se pak odvíjí jejich základní chování, ať už se jedná o vzájemné interakce mezi částicemi, schopnost difuze a osmózy, optické vlastnosti nebo chování v silovém poli.^{1,3}

1.1. Dělení podle velikosti částic

Částice disperzního podílu můžeme dělit nejenom na základě toho, jakou mají velikost, ale také na základě toho, zda mají tyto částice přibližně stejnou velikost. Jestliže ano, pak se soustava nazývá monodisperzní (uniformní), v opačném případě se jedná o soustavu polydisperzní (neuniformní). Monodisperzní soustavy jsou poměrně vzácné, nejčastěji jde o analytické disperze, u ostatních dvou typů se vyskytují jen výjimečně – například řízenou polymerací lze připravit monodisperzní latexy. Mezistupněm mezi těmito dvěma kategoriemi jsou pak paucidisperzní systémy, které obsahují několik frakcí částic o různých velikostech.¹ Velikost částic v soustavě můžeme vyjádřit tzv. stupněm disperzity, což je míra rozptýlení podílu v prostředí.³ Udávaná je obvykle poměrem povrchu částic k jejich objemu. U izometrických částic, což jsou částice, jejichž rozměry jsou ve všech směrech přibližně stejné (tedy částice kulovité nebo aproximované na tvar koule), je stupeň disperzity dán převrácenou hodnotou lineárního rozměru částice. Čím je tedy stupeň disperzity vyšší, tím jemněji jsou částice rozptýleny.⁴

Podle velikosti částic dělíme soustavy na 3 skupiny, které se liší svými vlastnostmi – na hrubé, koloidní a analytické disperze. Hrubé disperze obsahují největší částice, jejich velikost (lineární rozměr d) je větší než 10^{-6} m. Můžeme je dále rozdělit na systémy makrodisperzní, jejichž částice jsou větší než $10\ \mu\text{m}$, a mikrodisperzní, s velikostí částic $1-10\ \mu\text{m}$.^{2,3} Částice makrodisperzních soustav lze díky jejich velikosti pozorovat pouhým okem, částice mikrodisperzní pak pomocí optického mikroskopu. Jedná se o makroheterogenní soustavy, které jsou termodynamicky nestálé, tudíž mohou samovolně zanikat. Nevykazují schopnost difuze a osmózy, ale lze je filtrovat.

Následují koloidní systémy, ve kterých se vyskytují částice o rozměrech 10^{-9} až 10^{-6} m. Jsou to buď nano/mikro disperze, nebo pravé roztoky vysokomolekulárních látek. Mohou být termodynamicky stálé i nestálé, lze je filtrovat přes ultrafiltry (filtry s velikostí pórů přibližně $2-10\ \mu\text{m}$) a vykazují slabou difuzi a osmózu. K jejich pozorování lze využít elektronového mikroskopu.³ Jako poslední jsou analytické disperze, což jsou pravé roztoky nízkomolekulárních látek, které obsahují nejmenší částice – jsou menší než 10^{-9} m. Jsou stálé, nelze je filtrovat, vykazují silnou difuzi a osmózu a přítomnost dvou a více složek lze zjistit pouze fyzikálně-chemickou analýzou.²

1.2. Dělení podle tvaru částic

Jak již bylo zmíněno, částice disperzního podílu mohou mít různé tvary. Obecně rozdělujeme disperze na heterodisperzní, které obsahují částice různých tvarů a homodisperzní, jejichž částice mají přibližně stejný tvar. Podle tvaru částic pak rozlišujeme další 3 typy – systémy korpuskulárně (globulárně), laminárně a fibrilárně disperzní. Korpuskulární disperze obsahují izometrické částice – ve všech směrech zhruba stejně velké a mikrodisperzní, jsou to tedy částice kulovité nebo přibližně kulovitého tvaru. Zbylé dva druhy pak obsahují částice anizometrické, tedy jiného než kulovitého tvaru. Převládá u nich jeden nebo dva z rozměrů. U laminárních systémů je jeden z rozměrů menší, takovéto částice mají tedy dva rozměry mikrodisperzní a mají tvar plochých destiček nebo lamel. U fibrilárních je naopak jeden z rozměrů výrazně větší než ostatní, jeden rozměr je tedy mikrodisperzní a jsou ve tvaru tyčinek nebo vláken.^{2,3,5}

1.3. Klasifikace koloidních systémů

Koloidní systémy lze stejně jako disperzní systémy dělit dále do několika kategorií. Nejběžnější je dělení na základě toho, v jakém skupenství se nachází disperzní prostředí a fáze. Takto je můžeme rozdělit do 8 skupin (jelikož smísením dvou plynů vzniká homogenní směs)^{1,2}, které jsou uvedeny v tabulce č.1.

Tabulka č.1: Klasifikace koloidních soustav dle skupenství jednotlivých částí ³

disperzní prostředí	disperzní fáze	název koloidní soustavy
plynné	plynné	netvoří koloidy
	kapalné	aerosoly
	pevné	aerosoly
kapalné	plynné	pěny
	kapalné	emulze
	pevné	lyosoly
pevné	plynné	tuhé pěny
	kapalné	tuhé emulze
	pevné	tuhé soly

Koloidy se též někdy označují jako soly, a předpona tohoto slova udává skupenský stav disperzního prostředí – aero = vzduch, jedná se tedy o plyn a lyo = rozpouštědlo, v tomto případě je disperzní prostředí v kapalném stavu. Soustavy, které jsou složeny z kapalného disperzního prostředí a fáze v pevném skupenství se nazývají lyosoly. Tyto systémy lze dále rozdělit na 3 skupiny dle vlastností fázového rozhraní mezi složkami na soustavy lyofobní, lyofilní a asociativní koloidy.^{5,6}

Soustavy lyofobní se vyznačují ostře vymezeným fázovým rozhraním. Disperzní podíl a prostředí tedy představují 2 fáze. Jsou termodynamicky nestálé – nemohou vznikat samovolně, nejčastěji bývají připraveny srážením nebo rozptýlením částic a bez dostatečné stabilizace zanikají a mohou přecházet v hrubé disperze koagluací. Podíl bývá většinou tvořen anorganickými látkami, prostředí pak vodou (hydrofobní soustava) nebo jinou organickou kapalinou (organosoly). Lyofilní soustavy naopak představují homogenní systém, ve kterém podíl i prostředí představují jednu fázi a fázové rozhraní mezi nimi není ostře vymezeno. Jsou termodynamicky stabilní a pomohou vznikat samovolně rozpouštěním. Disperzní podíl bývá obvykle tvořen makromolekulárními látkami.^{1,3}

Posledním typem jsou asociativní (micelární) koloidy. Disperzní podíl je v tomto případě tvořen vznikají shlukováním povrchově aktivních látek (PAL) v homogenním systému v útvary koloidních rozměrů – micely. Tyto soustavy také nemají pevně vymezené fázové rozhraní, neboť neustále dochází k výměně molekul PAL mezi disperzním prostředím a koloidní částicí. Podobně jako lyofilní soustavy mohou vznikat samovolně, tvorba micel je typická pro lyofilní i lyofobní koloidy. Micely ovšem mohou vznikat pouze ve chvíli, kdy koncentrace PAL v roztoku dosáhne tzv. kritické micelární koncentrace a nad tzv. Kraftovou teplotou systému.²

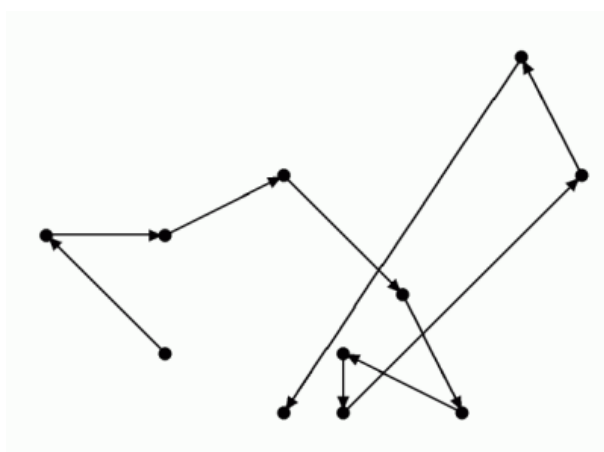
2. Vlastnosti koloidních soustav

Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, koloidní soustavy jsou jedním z typů disperzních soustav, jejichž částice disperzního podílu mají velikost jednotek nanometrů až jednotek mikrometrů. Takto malá velikost (objem) částice v porovnání s velkou plochou jejího povrchu je jednou z příčin specifického chování koloidů a jejich unikátních vlastností. Se zmenšující se velikostí částic se totiž zvětšuje plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a prostředím a zároveň s tím se také zvětšuje počet povrchových molekul oproti počtu molekul uvnitř částice.¹ S velkým povrchem částice zase souvisí schopnost adsorpce nebo vznik elektrokinetických jevů. Koloidy také vykazují specifické kinetické vlastnosti, jako je schopnost Brownova pohybu, sedimentace, difuze a osmózy.^{3,6} Těmto vlastnostem se v této kapitole budeme dále věnovat.

2.1. Kinetické vlastnosti

2.1.1. Brownův pohyb

Brownovým pohybem rozumíme náhodný a chaotický pohyb koloidních částic, který je způsoben nárazy molekul disperzního prostředí (které se pohybují v důsledku tepelného pohybu) s koloidními částicemi. To způsobuje jejich pohyb v roztoku nebo plynu a změny rychlosti a směru. Se zvyšující se teplotou, a naopak se zmenšujícími se částicemi se intenzita Brownova pohybu stupňuje. U částic s velikostí několik mikrometrů a více naopak dochází vzhledem k jejich rozměrům k vyrušení v důsledku velkého počtu nárazů a velké setrvačnosti, a tudíž k zániku Brownova pohybu.^{3,6}



Obrázek 1: Znárodnění trajektorie Brownova pohybu koloidní částice ⁷

2.1.2. Difuze

Difuze je makroskopickým projevem Brownova pohybu koloidních částic. Dochází při ní k samovolnému pohybu částic z místa s vyšší koncentrací do místa o koncentraci nižší.^{6,8} Hnací silou tohoto procesu je tedy koncentrační gradient – rozdílná koncentrace látek v soustavě. Systém se difuzí snaží vyrovnat koncentraci v celém systému (dosáhnout rovnováhy), přičemž dochází k zvyšování entropie v systému a vnitřní energie systému se tak snižuje.⁴ Rychlost difuze se zvyšuje se zmenšující se velikostí částic a také se stoupající teplotou, u koloidních systémů tedy probíhá pomaleji než u analytických disperzí. Také vzhledem k nižší viskozitě prostředí (a tedy většímu difuznímu koeficientu) probíhá difuze v systémech s plynným disperzním prostředím (aerosolech) mnohem rychleji než v systémech s prostředím kapalným (lysolech) i při stejné velikosti částic a teplotě.² Rychlost difuze popisuje veličina zvaná difuzní tok J_i . Ten je dán jako látkové množství difundující látky i procházející kolmou plochou ke směru difuze za jednotku času.³

Při jednorozměrné stacionární difuzi, kdy se koncentrační gradient $\frac{dc_i}{dx}$ (změna koncentrace se vzdáleností) v čase nemění, můžeme tento děj popsat prvním Fickovým zákonem. Ten říká, že difuzní tok J_i je úměrný koncentračnímu gradientu:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}$$

kde D_i je difuzní koeficient, který závisí na vlastnostech prostředí a velikosti částic.^{3,6}

Druhý Fickův zákon pak popisuje nestacionární difuzi, při níž dochází ke změně koncentračního gradientu v čase a difuzní tok se tedy mění s polohou³:

$$\frac{J_i}{dx} = D_i \frac{d^2c_i}{dx^2}$$

2.1.3. Osmóza

Osmóza je druhým způsobem, jakým lze vyrovnat odlišnou koncentraci v různých částech roztoku. V případě osmózy však na rozdíl od difuze nedochází k pohybu částic, nýbrž k pohybu molekul rozpouštědla. Ty procházejí přes polopropustnou (semipermeabilní) membránu, která odděluje zředěnější roztok od koncentrovanějšího. Přes tuto membránu mohou díky své velikosti procházet pouze molekuly rozpouštědla (disperzního prostředí), neboť velikost částic je větší než rozměry pórů v membráně. Dochází tedy k toku čistého rozpouštědla směrem do roztoku, což je pohyb opačným směrem než v případě difuze. Hnací silou tohoto pohybu je osmotický tlak π .^{1,5,6} Ten lze stanovit měřením tlaku, kterým je nutné působit ze strany roztoku na rozpouštědlo, aby došlo k zastavení průtoku rozpouštědla skrze membránu do roztoku. Osmotický tlak lze pro zředěné analytické (pravé) roztoky vypočítat z van't Hoffovy rovnice:

$$\pi = cRT$$

kde c je molární koncentrace, T termodynamická teplota a R univerzální plynová konstanta.³

Osmotický tlak lze měřit i v koloidních systémech, ačkoli je jeho hodnota o několik řádů nižší, neboť jeho velikost výrazně závisí na velikosti dispergovaných částic v roztoku.⁶ Pro vyjádření koloidního osmotického tlaku můžeme využít analogické van't Hoffovy rovnice, ve které je koncentrace nahrazena hmotností disperzní fáze v objemové jednotce (hmotnostní koncentrace w):

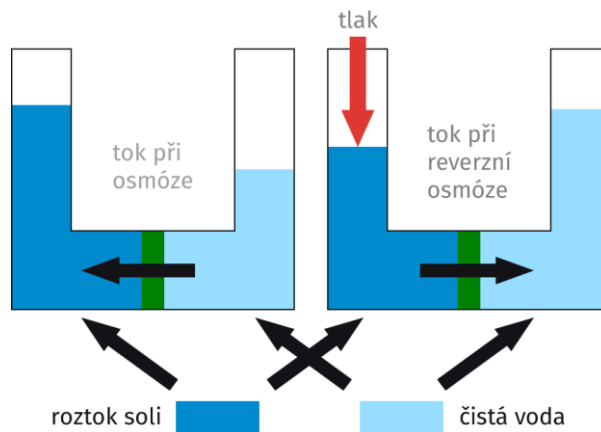
$$\pi = \frac{w}{M}RT$$

kde M je hmotnost jednoho molu částic disperzního podílu, v případě polydisperzního systému pak střední molární hmotnost.^{1,3}

Osmotický tlak tedy klesá se vzrůstající velikostí částic (například při vzniku agregátů koloidních částic) a tak můžeme osmotická měření využít pro stanovení velikosti částic, k separaci koloidů od nízkomolekulárních látek nebo k určení molární hmotnosti makromolekulárních látek. Na principu osmózy jsou založeny některé separační metody, jako jsou dialýza a elektrodialýza, elektrofiltrace, ultrafiltrace a reverzní osmóza.^{2,3}

Dialýza umožňuje separaci koloidních částic od molekul či iontů rozpuštěných v roztoku přes polopropustnou membránu, kterou tvoří například pergamenový papír nebo celofán. Koloidní částice neprocházejí přes membránu a dochází tak jejich oddělení od složek rozpuštěných v původním roztoku, které naopak skrze membránu projdou. Celý tento proces probíhá v dialyzátoru a za běžné laboratorní teploty probíhá velmi pomalu, lze ji urychlit zvýšením teploty.^{3,4,6,9} Pro roztoky elektrolytů se používá elektrodialýza, která probíhá v elektrickém poli v elektrodialyzéru. To proces značně urychluje, neboť po zapojení stejnosměrného elektrického proudu začnou nabitě částice migrovat směrem k elektrodám. Principem je tedy migrace iontů mezi dvěma elektrodami, jejichž volný tok je narušován přítomností vhodně uspořádaných iontově selektivních membrán – katexů a anexů, které propouští pouze ionty dané polarity.

Elektrodialýzy se využívá především k úpravě a odsolování vod, podobně jako u další zmíněné metody – reverzní osmózy. Ta se od běžné osmózy liší směrem toku rozpouštědla. Jestliže je totiž na membránu ze strany koncentrovaného roztoku působeno tlakem stejně velkým, jako je hodnota osmotického tlaku, dochází ke zpomalení a následnému zastavení osmózy. Jestliže je tento tlak větší, dochází k obrácení toku rozpouštědla a probíhá reverzní (obrácená) osmóza. Využívá se k čištění vody v laboratořích i průmyslu.^{3,9}



Obrázek 2: Srovnání toku rozpouštědla u osmózy a reverzní osmózy ¹⁰

2.1.4. Sedimentace

Sedimentace je proces, během kterého obecně dochází k pohybu (usazování) částic disperzního podílu. Částice mohou být ovlivňovány gravitační silou nebo odstředivou silou, která je vytvářena silovým polem centrifugy.⁶ Sedimentace je závislá na hmotnosti, tvaru a hustotě částic a také na vlastnostech prostředí – při vyšší hustotě disperzního prostředí je sedimentace pomalejší a v gravitačním poli může dokonce docházet i ke vzplývání částic směrem k hladině.^{1,4} U hrubých disperzí v důsledku velikosti částic převažuje sedimentace. U koloidních částic se k tepelnému pohybu molekul navíc přidává i difuze a Brownův pohyb, jejich sedimentace je tedy pomalejší.⁵ Na částici pohybující se v roztoku působí gravitační síla F_g , která se rovná proti ní působící vztlakové síle F_{vz} a viskozitnímu odporu F_{vis} . Rychlost sedimentace u částic kulovitěho tvaru pak můžeme vyjádřit rovnicí:

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

kde r je poloměr koloidní částice a ρ její hustota, ρ_0 hustota a η viskozita disperzního prostředí a g gravitační zrychlení.³ Působením gravitační síly může dojít buď k postupnému usazení částic, nebo k rovnovážnému rozdělení disperze dle velikosti částic, přičemž největší částice klesají ke dnu a menší částice (pod 100 nm) zůstávají rozptýlené v roztoku. Děje se tak v důsledku vyrovnání rychlosti sedimentace a difuze a takovéto částice označujeme jako sedimentačně (kineticky) stálé.¹

Koloidní částice v důsledku své malé velikosti sedimentují v gravitačním poli jen velmi pomalu, proto lze jejich usazování ke dnu urychlit pomocí centrifugace nebo ultracentrifugace (zrychlení až na 10^5 násobek gravitačního zrychlení). U nich je slabá gravitační síla nahrazena mnohonásobně silnější silou odstředivou.⁶ Částice sedimentují radiálním směrem – těžší částice sedimentují směrem od osy otáčení a lehčí naopak, přičemž rychlost pohybu částice se mění dle vzdálenosti od osy otáčení:

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

kde ω je úhlová rychlost a x vzdálenost od osy otáčení.³

2.2. Optické vlastnosti

Optické vlastnosti jsou pro disperzní soustavy charakteristické. Obecně po prostupu světelných paprsků skrze disperzní systém dochází ke snížení jejich intenzity, a to v důsledku dvou jevů – pravé absorpce a rozptylu světla, přičemž jeden z těchto jevů u soustavy vždy převládá v závislosti na jejích vlastnostech.^{1,3} Během absorpce dochází k pohlcení záření, čímž dochází ke zvýšení vnitřní energie a přeměně na teplo. Při rozptylu světla dochází k rozptýlení záření na částicích a záření je emitováno ve formě světelné energie. Velikosti obou těchto jevů závisí na vlnové délce světla, ale především na velikosti částic. U analytických disperzí převládá absorpce, zatímco u disperzí s koloidními (a většími) částicemi především rozptyl záření.^{1,3,8} Kromě těchto dvou základních jevů může také docházet k lomu, odrazu a i velmi malých částic také k ohybu záření.⁸

2.2.1. Absorpce záření

Při absorpci dochází k pohlcení kvanta elektromagnetického záření, což umožňuje valenčním elektronům přechod do vyšších energetických stavů. Absorpci tedy dochází ke zvýšení vnitřní energie molekul v soustavě a energie fotonů je přeměněna v tepelnou (kinetickou) energii.^{1,3} Absorpci můžeme popsat bezrozměrnou veličinou zvanou absorbance, která udává, jaké množství světla je pohlceno roztokem. Absorbanci lze definovat na základě transmitance:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0}$$

kde I je intenzita prošlého záření, I_0 intenzita vstupujícího záření a T transmitance, což je množství záření určité vlnové délky prošlé vzorkem. Závislost absorbance na vlastnostech roztoku je vyjádřena Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \varepsilon cd$$

kde c je molární koncentrace, d je tloušťka vrstvy, přes kterou záření prochází a ε je molární absorpční koeficient.⁶ Ten je závislý na vlnové délce záření a také na chemické struktuře látky v roztoku. Tento zákon platí pouze pro monochromatické záření, v případě použití polychromatického zdroje záření dochází k odchylkám, stejně tak jestliže dochází ke změně chemické rovnováhy.^{1,6} U koloidních soustav

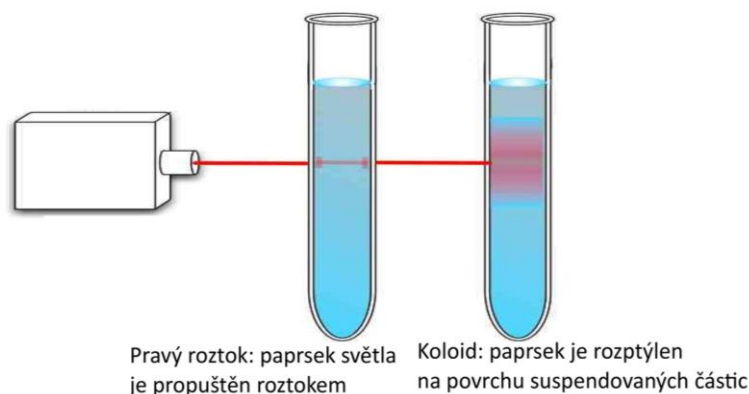
navíc dochází k odchýlkám z důvodu závislosti absorpce na velikosti částic (a u anizometrických částic také na jejich tvaru) disperzní fáze, především u částic elektricky vodivých (např. částice stříbra nebo zlata).³

2.2.2. Rozptyl záření

Rozptylem světla se projevuje mikroheterogenita koloidů, neboť je projevem interakce záření s opticky nehomogenními částmi roztoku, tedy například s koloidními částicemi. Rozptyl je tedy možné pozorovat pouze u opticky heterogenní soustavy, tedy takové, u které se liší index lomu částic disperzního podílu a disperzní fáze. U hrubých disperzí dochází k odrazu a lomu světla na povrchu částic pod různými úhly a dochází k difuznímu rozptylu a zároveň k polarizaci světla, což se projevuje zákalem. U koloidních disperzí, ve kterých se nacházejí částice stejně velké nebo menší, než je vlnová délka procházejícího záření, je intenzita rozptýleného záření nižší a proto jsou roztoky koloidů čiré, zákal se projevuje až v tlustších vrstvách a při vysokém indexu lomu částic také opalescencí.^{1,2,5}

Na rozdíl od absorpce nedochází u rozptylu k přeměně světelné energie, záření je naopak vyzářeno náhodně všemi směry do okolí. Zároveň nedochází ke změně jeho energie, jedná se tedy o rozptyl, který je způsoben elastickými srážkami fotonů a částic.² Ve chvíli, kdy soustavou prochází kmitající elektromagnetické záření, dochází k polarizaci molekul a vznikají tzv. indukované oscilující dipóly. V jejich okolí tak vzniká periodické pole, které se šíří všemi směry, každá molekula se tak stává zdrojem sekundárního záření se stejnou frekvencí, jako záření primární.¹

Rozptyl byl poprvé pozorován v 19. století Tyndallem, po kterém je také pojmenován Tyndallův jev. Ten popisuje optický efekt, kdy se při průchodu světelného paprsku skrze koloidní disperzi v důsledku rozptylu záření na částicích paprsek stává viditelným. Získává tvar postupně se rozšiřujícího kužele s vrcholem v místě vstupu paprsku do nehomogenního prostředí – v homogenním systému tedy tento jev nelze pozorovat, jak můžeme vidět na obrázku 3. Při větší velikosti částic je můžeme pozorovat jako jednotlivé body (například při pozorování zvířeného prachu v paprscích slunečního záření), v případě menších (koloidních) částic lze pozorovat jen světelný pruh.^{4,11}



Obrázek 3: Znázornění Tyndallova jevu ¹²

První teorii rozptylu světla pro malé nezávislé molekuly formuloval v roce 1871 Rayleigh. Tuto teorii lze ovšem aplikovat pouze na velmi zředěné systémy, jejichž částice jsou velmi malé (jsou menší než jedna dvacatina vlnové délky záření, takže je lze považovat za bodové zdroje rozptýleného světla), mají přibližně kulovitý tvar, jsou nevodivé a izotropní, a tedy polarizovatelné ve všech směrech stejně.¹ Tuto rovnici lze zapsat ve tvaru:

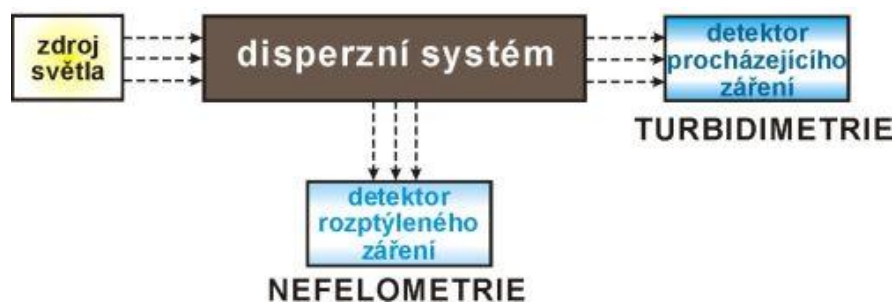
$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_V = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \cdot \left(-\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)$$

kde I je intenzita vstupujícího a I_0 intenzita dopadajícího záření, R je poloměrem částice, r vzdálenost od detektoru, λ vlnová délka záření, α polarizabilita částice a ϵ_0 permitivita vakua. Rozptyl tedy roste s klesající vlnovou délkou a s rostoucí velikostí koloidní částice, proto lze z rozptylu usuzovat koncentraci a velikosti částic v soustavě.³

Tato teorie však nedokáže popsat rozptyl v koncentrovanějších (avšak stále zředěných) koloidních disperzích a také v opticky homogenních soustavách. V těch by rozptyl záření neměl být pozorován, což se v malé míře děje. Tento jev vysvětluje takzvaná flukтуаční teorie. Ta vychází z teorie kapalin a vysvětluje, že větší množství částic v malém objemu po čase podléhá fluktuacím, což vede k fluktuaci hustoty a indexu lomu. Tím dochází na krátkou dobu k tvorbě míst o větší hustotě a vyšším indexu lomu, což způsobí slabý rozptyl záření v jinak homogenních soustavách. U koncentrovanějších koloidních disperzí navíc dochází k fluktuaci koncentrace v důsledku překládání rozptylu jedné částice přes rozptyl druhé, které způsobují podstatně větší optickou nehomogenitu než fluktuace hustoty.¹ Na základě této flukтуаční teorie byla pro výpočet intenzity rozptýleného záření odvozena Einsteinova-Debyeova rovnice, která platí pro zředěné soustavy, kde je disperzní prostředí tvořeno kapalinou a velikosti částic je menší než jedna dvacatina vlnové délky záření.⁴

Obě tyto teorie však mají různé odchylky, které jsou způsobeny specifickými vlastnostmi částic. Například u anizometrických částic závisí rozptyl i polarizace na jejich poloze vzhledem ke směru záření. Dále pak u částic schopných absorbovat světlo nebo částic elektricky vodivých (soly kovů) pozorujeme, že závislost rozptylu na vlnové délce má své maximum, které se při zvětšení stupně disperzity posouvá k delším vlnovým délkám – proto barva disperze kovových koloidních částic závisí na velikosti částic.^{1,8} Zbarvení disperzních soustav ale samozřejmě závisí také na spoustě dalších faktorů jako je disperzní prostředí, stupeň disperzity a tvar částic a také chemická podstata samotných částic a jejich způsob přípravy.⁸

Rozptylu záření využívají některé analytické metody, které slouží k charakterizaci koloidních systémů – například ke stanovení velikosti, objemu, koncentrace a tvaru částic. Mezi nejjednodušší metody využívající rozptyl záření patří nefelometrie a turbidimetrie, jejich základní schéma a srovnání zobrazuje obrázek 4. Nefelometrie slouží k měření přímé intenzity rozptýleného záření a využívá se především k měření zředěnějších systémů. Rozptýlené záření se měří v kolmém směru ke vstupujícímu paprsku a vzorku a celé měření probíhá ve speciálním přístroji (nefelometru), případně lze použít nefelometrické nástavce k fotometru. Nefelometrie přibližně o řád citlivější než k ní doplňková metoda – turbidimetrie. Ta využívá měření zeslabení primárního paprsku, které je způsobeno rozptylem. Tato metoda je vhodnější pro koncentrovanější disperze, neboť zeslabení primárního paprsku je velmi malé. Velkou výhodou této metody je to, že měření lze realizovat ve běžném spektrofotometru. Obě tyto metody se využívají například pro měření koncentrace, velikosti částic a koagulace u koloidních systémů nebo k měření zákalu v analýze vod.^{1,2,8}

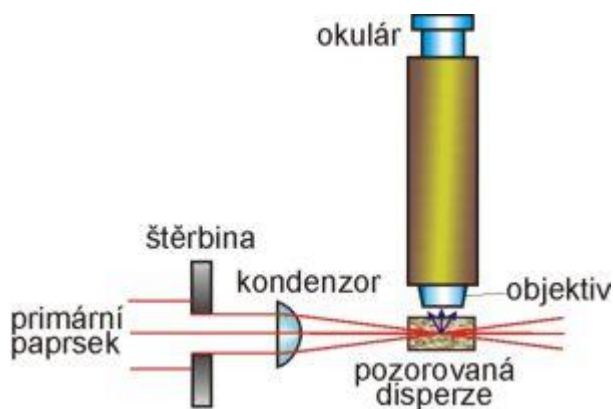


Obrázek 4: Rozdíly ve způsobu snímání u nefelometrie a turbidimetrie¹³

Další metodou využívající rozptyl záření, která dnes patří mezi velmi využívané především k měření velikosti koloidních částic, je dynamický rozptyl světla (DLS – dynamic light scattering). Tato metoda se odlišuje tím, že využívá koherentní zdroj záření – laser. Dochází tak ke skládání rozptýlených paprsků a v určitých směrech se rozptýlené záření zesiluje. Hodnota intenzity tohoto rozptýleného záření ale mírně kolísá okolo jedné hodnoty, neboť koloidní částice vykonávají Brownův pohyb. V jeho důsledku dochází v roztoku k difuzi, částice se pohybuje a mění se její vzdálenost od zdroje záření a detektoru v čase. Tím lze určit rychlost pohybující se částice a z ní také její velikost. Tato metoda je

vhodná pro přesné stanovení velikosti částic u emulzí, micel nebo pigmentů a také k analýze biologických materiálů jako jsou bakterie, viry nebo DNA.^{3,14}

K pozorování a zobrazování koloidních částic se využívají mikroskopické metody. Běžné optické mikroskopy lze ovšem použít pouze pro hrubé disperze, neboť jeho maximální rozlišení je dáno vlnovou délkou použitého světla – při použití viditelného záření je minimální mez rozlišení přibližně 250 nm, při použití ultrafialového záření se lze dostat až na 100 nm, pro koloidy je tedy nelze použít.^{2,3} K nepřímému pozorování lze použít ultramikroskop. Ten pracuje na principu Tyndallova jevu – nepozoruje přímo částice, ale záření, které je koloidními částicemi rozptýleno. Tyto částice jsou pozorovány jako zářící body na tmavém pozadí, neboť paprsky primárního záření neprocházejí k oku pozorovatele a pozadí je tedy tmavé, jako světlé se jeví částice rozptylující světlo. V tomto uspořádání ale nedochází k zvětšení rozlišovací schopnosti, tuto metodu tedy nelze použít k přímému zobrazení částic, lze ji ale využít k zjištění přítomnosti koloidních částic, pozorování jejich pohybu, zjištění jejich počtu a získat přibližné informace o jejich tvaru – jestliže se v disperzi nacházejí anizometrické částice, které se v důsledku Brownova pohybu natáčejí ke zdroji záření nestejnými částmi svého povrchu, což způsobuje rozdíly v rozptylu záření a projevují se při pozorování blikáním, na rozdíl od izometrických částic, které září stálým světlem.^{1,8}



Obrázek 5: Schéma štěrbinového ultramikroskopu¹⁵

K přímému pozorování koloidních částic lze použít elektronový mikroskop. Ten namísto světelných paprsků využívá svazek rychle letících elektronů, který lze považovat za záření o velmi krátké vlnové délce (ta je dána urychlovacím napětím), díky čemuž má elektronový mikroskop mnohem větší rozlišovací schopnost.¹ Při průchodu elektronů vzorkem dochází k jejich rozptylování na částicích předmětu do stran a k jeho zobrazení se pak využívá magnetických nebo elektrostatických čoček. Pro zmenšení rozptylu a pohlcování elektronů je uvnitř mikroskopu vytvářeno vysoké vakuum a také magnetické nebo elektrostatické pole vytvářené cívkami. Vzorky bývají před analýzou vysušeny a nanášeny na jemnou síťku nebo se zhotovují jejich otisky na různých filmech. V dnešní době je

elektronová mikroskopie díky svému vysokému rozlišení využívána v materiálovém výzkumu pro analýzu vnitřních struktur a povrchů, a také v biologických aplikacích.^{3,8}

2.3. Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti koloidů vznikají díky velkému fázovému rozhraní mezi koloidními částicemi a disperzní fází a také náboji těchto částic. Náboj vzniká na fázovém rozhraní částic disperzní fáze a disperzního prostředí a jeho vznik může být způsoben ionizací povrchových skupin – sem patří například rozpuštění nebo substituce iontů v krystalové mřížce nebo disociace. Dále může vznikat také adsorpcí malých iontů nadbytečných v disperzním prostředí na povrch částic. Přítomnost fázového rozhraní a náboje umožňuje vznik tzv. elektrokinetických jevů – elektroforézy, sedimentačního potenciálu, elektroosmózy a potenciálu proudění. Náboj má také velký vliv na stabilitu koloidních systémů.^{3,8}

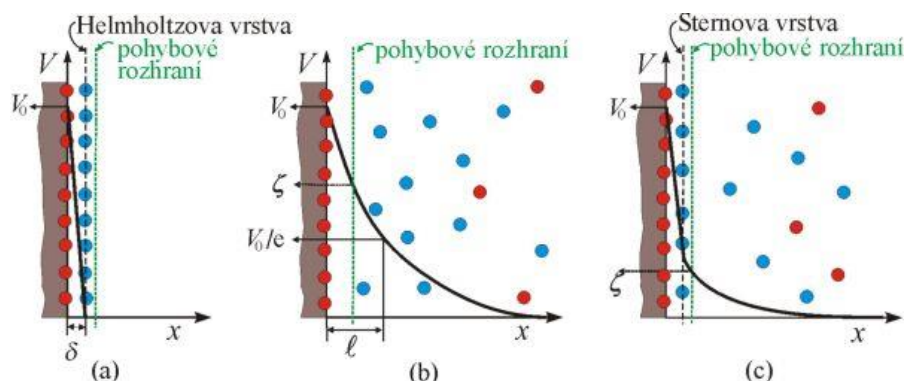
2.3.1. Elektrická dvojvrstva

V okolí částic vzniká elektrické pole, které je vytvářeno nábojem na povrchu částic. Ionty na povrchu tak od sebe odpuzují ionty z roztoku se stejným nábojem, zatímco ionty s opačným nábojem jsou přitahovány, a na povrchu tak vznikají 2 opačně nabitě vrstvy iontů, které se navzájem přitahují a oddělují tak částici od disperzního prostředí – elektrická dvojvrstva. Zároveň mezi povrchem částice a disperzním prostředím vzniká rozdíl elektrických potenciálů φ .^{3,6}

Jako první vypracoval teorii elektrické dvojvrstvě Helmholtz, který ji připodobnil k deskovému kondenzátoru. Náboj první (vnitřní) vrstvy měl být zcela vykompenzován opačným nábojem druhé vrstvy. To však není zcela přesné, neboť ignoruje tepelný pohyb, v jehož důsledku dochází k narušování a rozptylování vnější vrstvy.⁶ Proto byla tato teorie později upravena Goüy a Chapmanem, kteří zohlednili fakt, že náboj nemůže být zcela vykompenzován, neboť ionty tvořící vnější vrstvu se rozptylují v disperzním prostředí v důsledku difuze. Tato teorie však neuvažovala skutečné rozměry iontů a nebyla platná pro koncentrované systémy.^{3,4}

Na základě těchto dvou teorií navrhl Stern svůj model elektrické dvojvrstvy, která zahrnuje dvě vrstvy – primární a sekundární, přičemž primární vrstva je nositelem náboje povrchu částice. Sekundární vrstva je pak tvořena dvěma podvrstvami – Sternovou a difuzní. Rozdíly mezi jednotlivými modely dvojvrstvy popisuje obrázek 6. Sternova vrstva přiléhá těsně k primární vrstvě a společně tvoří vnitřní kompaktní vrstvu, která se spolu s částicí pohybuje. Je tvořena protiionty, které jsou k primární vrstvě přitahovány adsorpčními silami. Tato vrstva obsahuje pouze část opačně nabitých iontů, a proto vyrovnává náboj primární vrstvy pouze z části. Difuzní vrstva je pak tvořena nejen dalšími protiionty, ale také ionty pocházejícími z ostatních elektrolytů přítomných v roztoku.⁵ Tato vrstva se naopak pohybuje s molekulami prostřední a nikoli s částicí disperzního podílu. Rozhraní těchto dvou částí

dvojvrstvy se nazývá pohybové rozhraní a potenciál v této části vznikající se pak označuje jako elektrokinetický potenciál (ζ -potenciál). Ten je odpovědný za interakci částice s vnějším elektrickým polem, a tedy i za elektrokinetické jevy.^{3,4,6}



Obrázek 6: Srovnání struktur jednotlivých modelů elektrické dvojvrstvy – Helmholtzův (a), Gouy-Chapmanův (b) a Sternův (c) ¹⁶

2.3.2. Elektrokinetické jevy

Elektrokinetické jevy vznikají při pohybu částic disperzním prostředím, protože v důsledku pohybu dochází k rozdělení elektrické dvojvrstvy na kompaktní a difuzní část, a tudíž ke vzniku elektrokinetického potenciálu. Mezi tyto jevy řadíme elektroforézu a elektroosmózu, při nichž je mechanický pohyb vyvolán vnější elektrickým polem a dále pak potenciál proudění a sedimentační potenciál, které naopak vznikají v důsledku mechanického pohybu.^{2,4}

Mezi nejznámější a v praxi nejvyužívanější jevy patří elektroforéza. Po oddělení difuzní vrstvy získává částice náboj, a takto nabitá částice se pak v stejnosměrném elektrickém poli pohybuje směrem k příslušné elektrodě, přičemž rychlost pohybu částice závisí nejen na náboji částice, ale také na její velikosti, tvaru a koncentraci. Nejčastěji se využívá v biochemii k dělení a analýze směsí proteinů.^{2,6} S elektroforézou úzce souvisí také elektroosmóza, při níž je naopak disperzním prostředím pevná látka a disperzní fází je kapalina. Obvykle je realizována v kapilárách nebo porézních hmotách, ve kterých dochází k pohybu kapalně fáze v důsledku rozdílu elektrokinetických potenciálů na obou koních kapiláry. V praxi je využívána k vysušování porézních materiálů (například zdiva).^{2,3,5}

Dalším jevem je potenciál proudění, který je obráceným dějem k elektroosmóze. Jedná se o rozdíl potenciálů, který vzniká na koncích kapiláry, jestliže touto kapilárou vlivem vnějšího tlaku protéká roztok elektrolytu. Sedimentační potenciál je naopak opačným dějem k elektroforéze. Ten vzniká při sedimentaci částic, kde dochází ke vzniku rozdílu potenciálů mezi dvěma elektrodami umístěných v různých výškách systému.^{2,3}

3. Stabilita koloidních soustav

Stabilitou soustav rozumíme jejich schopnost odolávat změnám struktury, stupně disperzity a charakteru rozdělení částic podle rozměrů. Můžeme ji dále posuzovat dle kinetické stability, která vyjadřuje odolnost systému vůči sedimentaci v silovém poli a také dle agregátní stability, která udává stálost stupně disperzity v soustavě. Míra stability je pro různé systémy velmi rozdílná a závisí na vlastnostech systému. Analytické disperze jsou kineticky i agregátně stáble, naopak hrubé disperze se vyznačují velkou kinetickou nestabilitou – snadno sedimentují.^{1,5}

Koloidní soustavy mají vysokou povrchovou energii, což je způsobeno velkou plochou fázového rozhraní mezi částicemi disperzního podílu a prostředím. Proto se z pohledu stability vyskytují v takzvaném metastabilním stavu, což znamená, že se částice mohou samovolně shlukovat do větších celků (agregátů), které následně sedimentují, nebo zvětšovat. Tento přechod na hrubé disperze může probíhat dvěma způsoby – růstem částic Ostwaldovým zráním nebo agregací částic. Ostwaldovo zrání probíhá v polydisperzních soustavách v důsledku vyššího tlaku páry nebo větší rozpustnosti menších částic a způsobuje snižování stupně disperzity.¹ Častějším a také rychlejším jevem je ale shlukování částic a vznik agregátů. Jestliže se koloidní částice (v důsledku Brownova pohybu) v roztoku přiblíží na dostatečně malou vzdálenost, převládnou u nich přitažlivé síly a dojde k jejich spojení.⁵ Na základě přitažlivých či odpudivých sil převažujících v systému může agregace probíhat dvojnásobným způsobem. Může docházet k nevratnému procesu koagulace a vzniku koagulátů, ve kterých jsou částice poutány silnými přitažlivými silami, ale také k procesu flokulace, který je vratný. Vznikají tzv. flokuláty, ve kterých jsou částice poutány pouze slabými silami a lze je tedy převést zpět na koloidní systém.^{3,6}

3.1. Stabilizace koloidů

K přechodu do nižšího energetického stavu, a tedy spojování částic je nutné překročení energetické bariéry, k jejímuž překonání je nutné dodat aktivační energii. Jestliže chceme tedy soustavě zabránit v agregaci, je nutné vytvoření dostatečné energetické bariéry. Tato stabilizace může probíhat dvojnásobným způsobem. Prvním je stericke stabilizace, která využívá ochranných lyofilních koloidů (například syntetické i přírodní polymery) nebo povrchově aktivních látek. Tyto látky vytváří na povrchu částic adsorpční vrstvu, která brání jejich agregaci.^{1,3,5}

Druhým způsobem je pak stabilizace elektrickou dvojrůstvou neboli elektrostatická stabilizace, který je založen na využití odpudivých elektrostatických sil. Částice stejné látky mají v roztoku stejný náboj a přibližování těchto dvou částic dochází k vzájemnému prostoupení difúzních částí jejich elektrických dvojrůstev. V prostoru mezi povrhu částic tak dojde ke změně rozložení iontů a hustoty náboje mezi prostoupenými vrstvami. Při následném zmenšování vzdálenosti mezi povrchy dochází k desorpci iontů a tím stoupá Gibbsova energie soustavy. To vede ke vzniku odpudivých sil a následnému opětovnému oddálení částic.^{1,5,8} Jestliže je ovšem k takto stabilizované soustavě přidán elektrolyt, může

docházet k stlačování elektrické dvojvrstvy až ke zrušení povrchového náboje, což způsobí koagulaci částic. Teorie popisující destabilizaci soustavy pomocí elektrolytů se nazývá DLVO. Podle ní při dostatečné koncentraci přidaného elektrolytu (překonání tzv. koagulačního prahu) dojde ke stlačení elektrické dvojvrstvy, a tedy ke snížení ζ -potenciálu, což umožní přiblížení a následné spojování částic.^{3,6,8}

4. Příprava koloidních systémů

4.1. Dispergační metody

K přípravě nanočástic obecně se uplatňují dva přístupy – dispergační a kondenzační. Dispergační neboli top-down metody využívají fyzikálně-chemické metody k rozbití a rozmělnění makroskopických částic.⁸ Tyto metody, mezi které patří například rozmělnění pomocí ultrazvuku, peptizace nebo mletí v kulových mlýnech, se ale příliš nevyužívají. Některé z těchto technik se ale nalézají uplatnění v praxi v průmyslu, kde se nepožadují příliš malé částice a monodisperzní částice. Význam ovšem mají dvě techniky – laserová ablace a rozprašování v elektrickém oblouku, které spojují dispergační i kondenzační techniky.⁶

Elektrické rozprašování je metoda vhodná pouze pro vodivé materiály. Tato technika využívá dvojice elektrod, mezi kterými vzniká elektrický oblouk. Když tento oblouk dosáhne určité teploty, začne kov, ze kterého jsou elektrody vyrobeny, sublimovat a odtrhávat se z elektrod. Následně pak páry kovu kondenzují na koloidní částice v roztoku.^{3,6}

Laserová ablace je v současnosti nejvyužívanější dispergační metodou. Při ní je paprsek laseru soustředěn na pevný materiál (v případě přípravy nanočástic stříbra to může být například stříbrná fólie), který je ponořen v roztoku rozpouštědla. Působením laseru dojde na pevné fázi k přehřátí a zvýšení tlaku, čímž jsou z materiálu odtrhávány koloidní částice. Následně je pak materiál odstraněn a koloid může být znovu ozáren laserem pro dosažení různé velikosti a disperzity částic.^{3,17}

4.2. Kondenzační metody

Kondenzační neboli bottom-up metody spočívají v seskupování atomů a molekul do větších celků. Oproti dispergačním metodám mají tu výhodu, že jsou podstatně jednodušší a rychlejší, navíc umožňují připravit částice s vyšší monodisperzitou. Tento přístup se navíc ještě dělí na chemické – které jsou nejpoužívanější, a fyzikální metody. Ty jsou založeny například na změně rozpustnosti látek v přesycených roztocích, kde dochází k vylučování látky nebo ochlazením par.^{1,3}

Chemické metody naopak využívají chemických reakcí, a to téměř všech typů, nejrozšířenější je ale redukce. Princip spočívá v použití redukčních činidel, které redukují prekursor koloidních částic, čímž dojde ke vzniku atomů, které při dostatečné síle činidla způsobují přesycení, a v roztoku tak začnou vznikat zárodky pevné látky. Tyto zárodky mohou dále růst a tím vznikají stabilní koloidní či nano částice o různých velikostech. Během celé doby redukce také vznikají stále nové zárodky, které následně zvyšují polydisperzitu celé soustavy.^{1,3,8}

K této redukci je možné využít anorganická i organická redukční činidla, případě metody, které využívají rozkladu látek – ultrazvukem, UV zářením nebo gama zářením. Při využití ultrazvuku je na látku, která je prekurzorem (pro přípravu koloidů stříbra je to nejčastěji AgNO_3 , případně AgClO_4 nebo Ag_2SO_4) a je rozpuštěna ve vodě působeno ultrazvukem o frekvenci několika stovek kHz. Tím vznikají vodíkové a hydroxylové radikály, které mají redukční účinky a bez přídavku dalších činidel vznikají koloidní částice. Bez použití stabilizátoru a dalších organických látek, které generují další redukční radikály, ale tato reakce probíhá velmi pomalu a vzniklé částice nejsou příliš stabilní.^{18,19} O něco rychlejší je redukce využívající UV záření která pracuje na podobném principu jako redukce ultrazvukem. K roztoku prekursoru částic je přidána organická látka, která se působením UV záření začne rozkládat a tím generuje redukční činidlo, kterým je látka opět redukována.¹⁹ Obě tyto metody umožňují přípravu poměrně monodisperzních částic s velikostí od jednotek až do velikosti několika desítek nanometrů. Redukce gama zářením neboli radiolýza využívá záření gama s vysokou energií, které ve vodném roztoku generuje vodíkové radikály, které látku za vzniku koloidních částic a zároveň generuje i OH ionty, které vzniklé částice oxidují. V roztoku tedy dochází k redukci i oxidaci zároveň a také k pomalému růstu částic, což umožňuje přípravu velmi malých monodisperzních částic bez deformací.^{1,19}

5. Nanočástice stříbra

Stejně jako ostatní druhy částic v nano rozměrech mají částice stříbra specifické optické, elektrické, katalytické a biologické vlastnosti. Mezi nejvyužívanější a pravděpodobně i neznámější vlastnosti nanočástic stříbra patří jejich antibakteriální aktivita. Stříbro (v iontové podobě) bylo již v historii využíváno díky svým antibakteriálním vlastnostem. Po objevení antibiotik se ale i kvůli nežádoucím účinkům při dlouhodobém užívání sloučenin stříbra přestalo využívat. V dnešní době se dostává opět do popředí i kvůli vznikající rezistenci bakterií vůči nyní používaným antibiotikům. Velká výhoda těchto nanočástic tkví také v tom, že jejich antibakteriální aktivita je velmi vysoká již při nízkých koncentracích, a vykazují tedy nižší cytotoxicitu než iontové stříbro.²⁰⁻²²

Stejně jako jiné nanočástice kovů také mohou být použity v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii (SERS) a povrchem zesílené rezonanční Ramanově spektroskopii (SERRS), což jsou analytické metody, které vynikají svou vysokou citlivostí a slouží ke studiu organických molekul a

biologicky významných látek. Je při nich využito zesílení Ramanova rozptylu díky interakci elektromagnetického záření s kovovými nanočásticemi či nerovným povrchem těchto kovů.^{23–25} Díky jejich optickým vlastnostem je lze také využít v optoelektronice a nanosenzorech.²⁶

Nanorozměry částic jsou spojeny s velkou povrchovou energií, a především velkou specifickou plochou povrchu (až 1000 m²/g), což umožňuje jejich využití v katalýze.²⁷ Katalytická aktivita je kromě velikosti částic ovlivňována také jejich stabilitou, neboť při agregaci dochází naopak ke zmenšování jejich povrchu a také na jejich morfologii – částice nesférického tvaru mohou mít až několikanásobně vyšší katalytickou aktivitu. Například Xu et al. použili nanočástice stříbra různých tvarů ke katalýze oxidace styrenu, přičemž anizometrické částice ve tvaru pyramidy vykazovaly čtyřikrát větší katalytickou aktivitu než částice sférické a nanokrychličky dokonce čtrnáctkrát větší aktivitu než pyramidové částice.²⁸ Katalytických vlastností nanočástic stříbra lze využít u oxidačních i redukčních reakcí, jako je oxidace ethylenu na ethylenoxid či redukce nitrosloúčenin a organických barviv.^{27,29}

5.1. Příprava nanočástic stříbra

Pro všechny druhy těchto aplikací hrají velkou roli vlastnosti částic – jejich velikost, tvar, disperzita, morfologie, náboj, povrch atd., které musí být přizpůsobeny jejich účelu a využití. Proto také existuje velké množství nejrůznějších metod přípravy koloidů stříbra, které umožňují přípravu disperzí nejrůznějších vlastností.

Nanočástice stříbra lze připravit způsoby zmíněnými v předchozí kapitole, ze všech metod přípravy je ale nejpoužívanější chemická redukce anorganickými a organickými činidly. Jako jedno z prvních činidel byla v 80. letech 20. století použita anorganická látka tetrahydridoboritan sodný (dále borohydrid) NaBH₄,³⁰ což je velmi silné redukční činidlo, které je stále díky svým redukčním schopnostem jedním z nejpoužívanějších. Při redukci AgNO₃ samotným borohydridem vznikají částice velké přibližně 5-20 nm, které mohou být až několik měsíců stabilní díky borátovému aniontu, který je adsorbovaný na povrchu částic. Z anorganických látek se kromě borohydridu používá také peroxid vodíku nebo vodík.³¹

Další z velmi rozšířených redukčních činidel, tentokrát ze skupiny organických látek, je citrátový anion (nejčastěji ve formě citranu sodného), který zároveň slouží jako stabilizátor vzniklých částic. Jeho redukční účinky jsou oproti borohydridu mírnější, reakce probíhá pomaleji a takto připravené částice jsou větší (přibližně 30-130 nm) a mají větší polydisperzitu.^{32,33} Menších částic lze dosáhnout následnou dispergací koloidu laserem, což zároveň i zvýší stabilitu částic. Často využívanými redukčními látkami jsou také hydrazin, hydroxylamin, kyselina askorbová nebo formaldehyd.^{31,34}

Mezi tyto metody se řadí také jedna z velmi zajímavých metod přípravy stříbrných nanočástic a to je tzv. modifikovaný Tollensův postup. Ten vychází z Tollensova testu, při kterém dochází

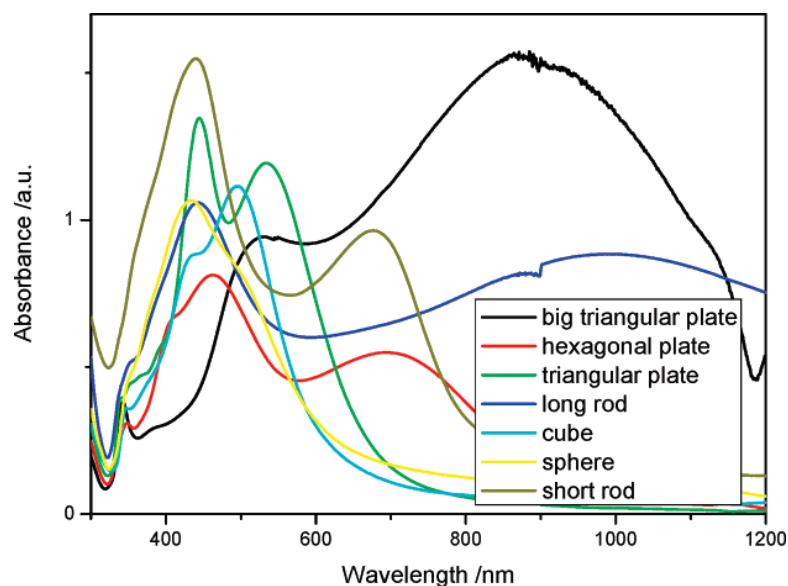
k redukci stříbra z dusičnanu diamminstříbrného $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ (Tollensova činidla), které pak lze pozorovat jako stříbrné zrcátko. Modifikovaný Tollensův postup je založen na jednostupňové redukci amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, který je nejprve připraven reakcí stříbrné soli s amoniakem. K redukci lze použít redukující cukry (např. maltosa, glukosa), ale i jiná činidla. Velikost takto připravených částic se pohybuje zhruba od 25 do 400 nm.^{32,35,36}

V posledních letech se často začínají uplatňovat také metody takzvané „green syntézy“. Patří mezi ně například redukce sacharidy – jako redukční činidlo mohou sloužit redukující cukry jako glukosa nebo maltosa, polysacharidy (například škrob) mohou být použity jako stabilizátor a některé polysacharidy (například heparin) mají funkci redukčního činidla i stabilizátoru. Jako stabilizátory a redukční činidla lze využít také látky vyskytující se v živých organismech – enzymy, proteiny, aminokyseliny, vitamíny, extrakty z rostlin nebo hub.^{32,34}

5.2. Anizometrické částice stříbra

Jak již bylo zmíněno v podkapitole o dělení koloidních částic dle tvaru, anizometrické částice se vyznačují tím, že u nich převládá jeden nebo dva z rozměrů a nemají tedy kulovitý tvar. Jestliže převládá pouze jeden rozměr, nazýváme tyto částice fibrilární a mohou mít tvar vláken nebo tyčinek, jestliže převládají rozměry dva, jedná se o lamely nebo destičky různých tvarů – kulaté disky, trojúhelníky, pěti a šestiúhelníky a mnoho dalších.^{2,3} Díky jejich asymetrii se odlišují od klasických kulovitých částic svými vlastnostmi a možnými aplikacemi. Ukazuje se, že částice určitých tvarů mohou být vhodnější například pro aplikaci v SERS^{37,38} nebo mít jiné antibakteriální vlastnosti³⁹. Tvar částic a jejich velikost je také důležitý pro jejich použití v katalýze^{40,41}.

Na tvaru částic jsou velmi závislé optické vlastnosti soustavy, proto mají disperze anizometrických částic různé zbarvení a lze tak připravit prakticky všechny barvy od žluté přes červenou, fialovou, modrou až zelenou, na rozdíl od klasických kulovitých částic, jejichž zbarvení se pohybuje pouze od tmavší žluté po žluto-hnědou. V závislosti na tom, jaké tvary částic se v disperzi vyskytují, je lze je použít například k barvení textilních vláken, které pak zároveň mají i antibakteriální vlastnosti.^{42,43} Anizometrické částice mají ve svých absorpčních spektrech dva píky, první maximum v oblasti okolo 400-450 nm, které je typické pro kulovité částice a druhé v oblastech okolo 500-1000 nm, což je absorpční pík anizometrických částic a jeho velikosti a poloha se odvíjí od tvaru částic.^{37,44} To můžeme vidět na obrázku č. 7, který zobrazuje odlišné tvary píků a absorpčních maxim pro různé tvary částic.

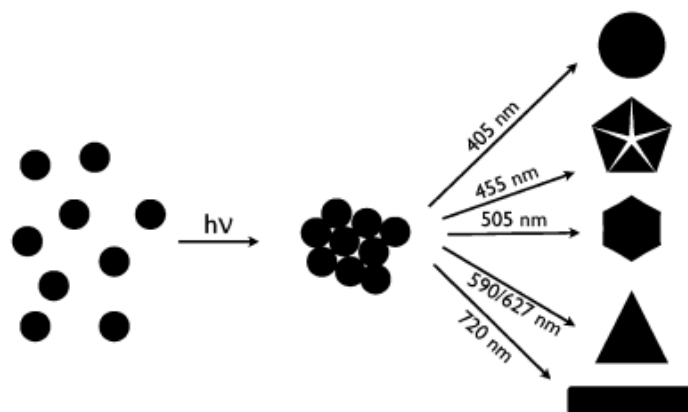


Obrázek 7: Absorpční spektra anizometrických nanočástic stříbra ³⁸

Anizometrické částice lze připravit dvěma způsoby – jednou z nich je přímá jednostupňová metoda, kdy z prekursoru vznikají přímo částice požadovaných tvarů. Při této metodě se používají surfaktanty, které umožňují kontrolu směru růstu částic. Druhou možností je pak dvoustupňová metoda, kdy nejprve vznikají malé kulovité částice, které následně rostou do větších částic požadovaného tvaru. Použitím různých redukčních činidel, stabilizátorů a jejich koncentrací, a také různým pH, působením záření a zvýšenou či sníženou teplotou tak lze docílit částic různých velikostí a tvarů.⁴⁴⁻⁴⁶

Jednou z těchto možností jsou termické metody, během kterých dochází k zahřívání směsi obsahující buď prekursor částic, nebo jejich zárodků spolu s dalšími činidly. Umožňují rychlou přípravu částic prakticky všech tvarů, jako jsou destičky, tyčinky, vlákna, trojúhelníky, krychle nebo bipyramidy. Nevýhodou je ovšem jejich poměrně velká polydisperzita a také je často nutné použití vysokých teplot a silných redukčních činidel, jejichž zbytky pak mohou zůstat v připravených disperzích.^{38,46}

Další z možností jsou pak fotochemické metody, které k přípravě anizometrických částic ze sférických zárodků využívají působení záření, nejčastěji z oblasti UV/VIS. Jejich konkrétní tvar závisí na druhu a koncentraci stabilizátoru přítomného v disperzi, době vystavení záření, a především na vlnové délce použitého záření, jak můžeme vidět na obrázku č. 8. Těmito metodami lze dosáhnout poměrně čistých disperzí i za běžné laboratorní teploty. Stejně jako termické metody ale vyžadují použití redukčních činidel a stabilizátorů. Nevýhodou je pak menší kontrola velikosti připravovaných částic.^{32,46}

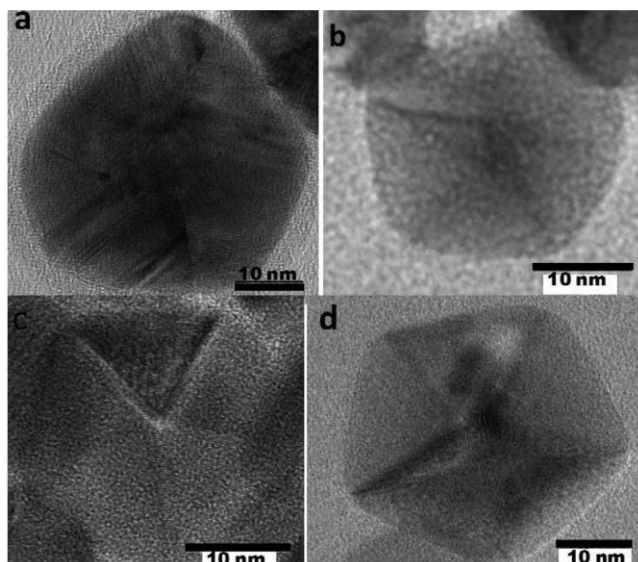


Obrázek 8: Závislost tvaru nanočástic na působení záření o různých vlnových délkách ⁴⁶

Mezi nejpoužívanější metody ale stále patří chemická redukce. Jako silné redukční činidlo bývá často použit již zmiňovaný tetrahydridoboritan sodný, jako slabší redukční činidla pak citran trisodný, kyselina askorbová nebo hydrazin.^{37,47,48} Stabilizátorem, jehož koncentrace často rozhoduje o výsledném tvaru částic, pak může být například cetyltrimethylamoniumbromid (CTAB), polyvinylpyrrolidon (PVP) nebo benzyldimethylhexadecylamonium chlorid (BDAC).^{33,39}

Například tyčinkovité a zkosené trojúhelníkovité částice lze připravit nejprve redukcí dusičnanu stříbrného NaBH_4 , čímž dojde ke vzniku sférických zárodků, které jsou následně zvětšovány a modifikovány pomocí směsi AgNO_3 , NaOH (což umožňuje růst částic), a kyseliny askorbové jako mírného redukčního činidla a CTAB jako stabilizátoru, které umožňují vznik anizometrických částic. U těchto částic byla testována antibakteriální aktivita, která se ukázala být nejlepší u trojúhelníkovitých částic.⁴⁹

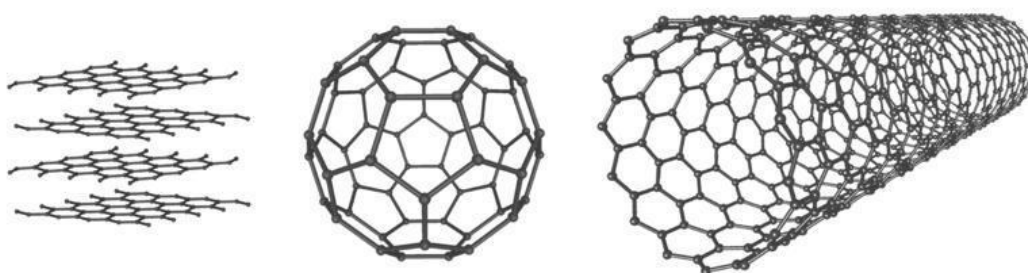
Pattanayak et al. připravili částice různých tvarů redukcí AgNO_3 hydrazinem za použití citrátu sodného jako stabilizátoru. Změnou koncentrace těchto dvou látek a také za různé teploty a hodnoty pH tak byly připraveny částice různých tvarů. Při $\text{pH}=7$, teplotě 25°C a nižší koncentraci hydrazinu vznikaly sférické částice, při vyšší koncentraci N_2H_4 pak planární částice ve tvaru pětiúhelníků. Po snížení pH a teploty na 5°C pak byly při vyšší koncentraci hydrazinu připraveny pětiúhelníkovité pyramidy. TEM snímky těchto částic jsou zobrazeny na obrázku č.9. Tyto částice pak byly využity v SERS analýze arsenitých iontů.



Obrázek 9: Anizometrické částice připravené redukcí hydrazinem za použití citranu jako stabilizátoru ³⁷

6. Grafen a jeho deriváty

Grafen je alotropickou formou uhlíku. Konkrétně se jedná o jeden atom silnou vrstvu uhlíkových atomů, které jsou vázány v sp^2 hybridizaci v hexagonální mřížce, což připomíná tvar plástve. Tloušťka grafenového listu je tedy přibližně 1 nm, díky čemuž je grafen považován za 2D materiál. Je zároveň základem dalších nanoalotropů, které vznikají jeho stáčením, jako jsou fullereny nebo uhlíkové nanotrubičky. Byl objeven a připraven mechanickou exfoliací v roce 2004 Geimem a Novoselovem, kteří za objev a charakterizaci grafenu v roce 2010 získali Nobelovu cenu za fyziku. ^{50,51}

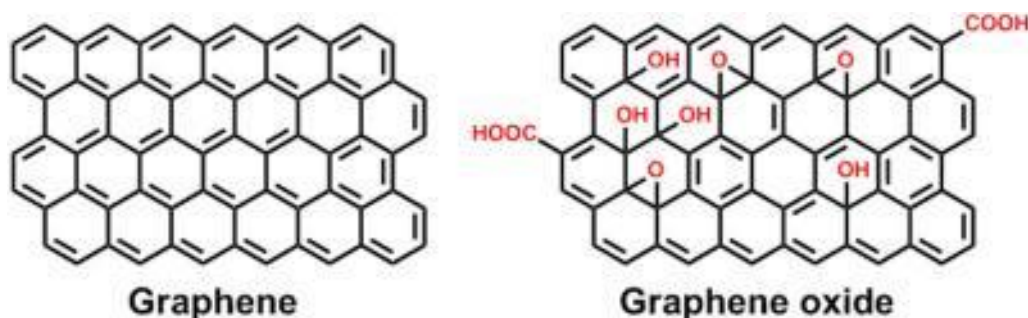


Obrázek 10: Zobrazení struktury grafenu (několika monovrstev), fullerenu a uhlíkové trubičky ⁵²

Díky své struktuře se grafen vyznačuje unikátními vlastnostmi. Díky svým nanorozměrům disponuje obrovskou plochou povrchu, také patří k nejpevnějším materiálům na světě (Youngův model pružnosti 1TPa), ale je zároveň velmi elastický a lehký. Je také téměř transparentní a zároveň nepropustný pro plyny. Význačné jsou také jeho elektrické vlastnosti, jako je minimální odpor (a tedy velká vodivost) i při běžných teplotách a vysoká mobilita elektronů. Uplatnění tak nachází především

v elektronice a optoelektronice jako vodič a polovodič, k výrobě LED diod, transparentních elektrod, solárních článků nebo detektorů a senzorů, ale například i při sekvenování DNA.^{50,53,54}

Kromě samotného grafenu lze ale využít jeho derivátů, které vznikají funkcionalizací a vylepšují nebo naopak mění některé jeho vlastnosti. Patří sem například grafen oxid, který má ve své struktuře na některé uhlíkové atomy navázány kyslíkové funkční skupiny. To snižuje jeho vodivost, ale zlepšuje mechanické vlastnosti – grafen se například stává více plastickým.^{55,56} Dalším ze skupiny grafenových derivátů je fluorografen, který se od grafen oxidu odlišuje tím, že atom fluoru je navázán na každý z uhlíkových atomů. Tím dochází ke změně hybridizace na uhlíkových atomech na sp^3 , což má za následek změnu vlastností celého materiálu. Fluorografen je tak na rozdíl od grafenu, který je skvělým vodičem tepla i elektrického proudu, nejtenčím izolantem na světě.^{56,57} Také ho lze substitučními reakcemi využít k přípravě dalších grafenových derivátů, jako jsou kyanografen nebo grafenová kyselina. Kyanografen vzniká defluorizací a substitucí atomů fluoru kyanoskupinou a následně z něj lze hydrolýzou připravit kyselinu grafenovou.⁵⁸



Obrázek 11: Srovnání struktury grafenu a grafen oxidu⁵⁹

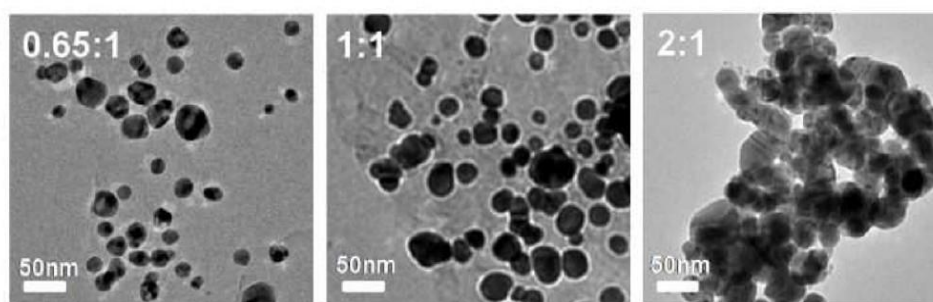
7. Kompozity nanočástic stříbra a grafenu

Grafenu, a především jeho derivátů lze také využít k přípravě nanokompozitních materiálů, což jsou materiály složené alespoň ze dvou složek, z nichž alespoň jedna má nanometrové rozměry. Grafen může sloužit jako substrát (matrici) k depozici nanočástic, čímž je zabráněno jejich agregaci, při které dochází ke zmenšování celkového povrchu, a tak ke ztrátě typických vlastností, ale také dochází k synergickému působení obou složek.⁶⁰ Pro kompozity obsahující nanočástice stříbra jsou typické antibakteriální, ale i katalytické účinky a jako substráty mohou být použity například syntetické a přírodní polymery^{61,62}, nebo celulósová a textilní vlákna^{63,64}.

Z uhlíkových nanostruktur lze využít uhlíkové nanotrubičky, grafen oxid nebo uhlíkové kvantové tečky. Například kombinací vícečetných trubiček, stříbra v nano a mikro rozměrech a PVDF polymeru lze vytvořit flexibilní a zároveň vodivé vrstvy, které lze využít v elektrotechnice.⁶⁵ Uhlíkové kvantové tečky zase mohou sloužit i k přípravě nanočástic stříbra. Shen et al. připravili nanočástice

stříbra o velikosti přibližně 4 nm jedнокrokovou syntézou za použití kvantových teček jako redukčního činidla a zároveň stabilizátoru. Nanočástice stříbra vznikají přímo na povrchu teček a zůstávají stabilní vůči agregaci více než jeden měsíc.⁶⁶

Kompozity grafen oxidu (GO) a stříbra lze připravit například povařením GO s AgNO_3 a následným přidáním citranu sodného jako mírného redukčního činidla. Jako první probíhá redukce na defektech v grafenových vrstvách, kde vznikají malá jádra, ze kterých vznikají stříbrné nanočástice o velikosti přibližně 45-60 nm, depozice na GO pak zabraňuje jejich agregaci. Disperze GO a částic byly připraveny v různých poměrech (0,65:1; 1:1 a 2:1) a následně byla testována jejich antibakteriální aktivita. Ta se ukázala být nejvyšší při stejném poměru GO a nanočástic, při menším množství GO aktivita klesala, při vyšším množství pak vznikaly částice větších rozměrů, navíc docházelo k částečné agregaci částic. Poměr GO a stříbra je tedy pro výsledné vlastnosti kompozitů velmi důležitý. Při porovnání se samotnými nanočásticemi stříbra byla antibakteriální aktivita kompozitů vyšší, což naznačuje na synergické působení obou složek.⁶⁷



Obrázek 12: TEM snímky kompozitů grafen oxidu a nanočástic stříbra připravené s různými poměry obou složek⁶⁷

Experimentální část

8. Chemikálie a experimentální vybavení

K přípravě anizometrických nanočástic stříbra byly použity následující chemikálie: dusičnan stříbrný AgNO_3 (Fagron), amoniak NH_3 (p.a., 28-30% vodný roztok, Sigma-Aldrich), dihydrogen citran draselný dihydrát $\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Lachema), tetrahydridoboritan sodný NaBH_4 ($\geq 98,0\%$, Sigma-Aldrich) a hydrazin monohydrát N_2H_4 (p.a., 64-65% vodný roztok, Sigma-Aldrich). Na přípravu kompozitů byl použit kyanografen (syntetizován na pracovišti RCPTM) a polydiallyldimethylammonium chlorid PDPA (p.a., 20% vodný roztok, Sigma-Aldrich). Pro měření katalytické aktivity připravených kompozitů pak byl použit 4-nitrofenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ a pro úpravu pH

hydroxid sodný NaOH. Před měřením na AAS pak pro mineralizaci vzorků použita kyselina dusičná HNO_3 (p.a. 65% Lach-Ner).

UV/VIS spektra připravených částic a kompozitů a také katalytická aktivita byla měřena na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Německo). Množství stříbra v kompozitech pak bylo stanoveno pomocí AAS na atomovém absorpčním spektrofotometru ContrAA 600 (Analytik Jena, Německo). TEM snímky připravených kompozitů byly pořízeny na transmisním elektronovém mikroskopu JEM 2010 (Jeol, Japonsko).

9. Příprava anizometrických částic stříbra

Anizotropní částice byly připraveny dvojestupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, který je připraven reakcí dusičnanu stříbrného a amoniaku. Následně je redukován dvěma redukčními činidly – tetrahydridoboritanem sodným (dále borohydrid) a hydrazinem. Celá reakce probíhá v přítomnosti dihydrogencitranu draselného dihydrátu (dále citran).

Nejprve byly připraveny zásobní roztoky jednotlivých reaktantů o následujících koncentracích:

- 50 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l
- 50 ml roztoku NH_3 o koncentraci 0,1 mol/l
- 50 ml 1% (w/w) roztoku $\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 50 ml roztoku NaBH_4 o koncentraci $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l
- 50 ml roztoku N_2H_4 o koncentraci $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Následně byly jednotlivé komponenty pipetovány do kádinky za stálého míchání dle pořadí a množství, které je uvedeno v tabulce č. 2. Celkový objem reakční směsi byl vždy 25 ml a reakce probíhala 1-5 minut v závislosti na množství citranu ve směsi.

Tabulka č. 2: Objemy a pořadí jednotlivých reaktantů k přípravě anizometrických částic stříbra

1	2	3	4	5	6
AgNO ₃	NH ₃	KC ₆ H ₇ O ₇ · 2H ₂ O	H ₂ O	NaBH ₄	N ₂ H ₄
5 ml	1,25 ml	0,25 ml	14,425 ml	75 μl	4 ml
		0,5 ml	14,175 ml		
		0,75 ml	13,925 ml		
		1 ml	13,675 ml		
		1,25 ml	13,425 ml		
		2 ml	12,645 ml		
		3 ml	11,645 ml		
		4 ml	10,645 ml		
		5 ml	9,645 ml		

Celkem tedy bylo připraveno 9 disperzí, které se od sebe lišily množstvím citranu (a také destilované vody, aby byl objem reakční směsi vždy 25 ml). U všech připravených částic pak bylo změřeno pH, UV/VIS spektra (pro toto měření byly disperze 10x naředěny) a byly pořízeny snímky z transmisního elektronového mikroskopu.

10. Příprava kompozitů nanočástic stříbra a kyanografenu

Bylo vyzkoušeno několik různých metod spočívajících v redukci nanočástic stříbra na povrchu grafenu, které se od sebe lišily tím, kdy byl do reakční směsi přidán grafen a také dobou, po které byly přidávány další reaktanty. Testována byla také metoda přípravy s mezivrstvou polymeru. Níže jsou pak popsány dvě metody přípravy, při kterých bylo dosaženo nejlepších výsledků.

10.1. Příprava kompozitů přímou redukcí

Při tomto způsobu přípravy dochází k redukci a vzniku anizometrických částic přímo na listech grafenu. Kromě reaktantů potřebných k přípravě částic a grafenu tedy není nutné použití žádných dalších látek. Bylo odváženo 10 mg kyanografenu, který se následně zředil do 10 ml zkumavky (koncentrace tedy byla 10 g/l), kde byl dále uchovávan a před každým použitím byl rozdispergován v ultrazvukové lázni.

Nejprve bylo do kádinky za stálého míchání odpipetován dusičnan stříbrný, amoniak, citran a voda, grafen a následně byla směs 30 minut míchána. Poté byl přidán borohydrid a hydrazin, objemy všech reaktantů jsou zobrazeny v tabulce č. 3. Celkový objem reakční směsi opět byl vždy 25 ml a reakce probíhala 1-5 minut v závislosti na množství citranu ve směsi.

Tabulka č.3: Objemy a pořadí jednotlivých reaktantů k přípravě kompozitů přímou redukcí

1	2	3	4	5	6	7
AgNO ₃	NH ₃	KC ₆ H ₇ O ₇ · 2H ₂ O	H ₂ O	kyanografen	NaBH ₄	N ₂ H ₄
5 ml	1,25 ml	1 ml	13,175 ml	0,5 ml	75 μl	4 ml
		2 ml	12,175 ml			
		5 ml	9,175 ml			

Následně byly vzniklé disperze 10x naředěny a byla změřena UV/VIS spektra. Následně bylo odebráno z každé disperze 2x8 ml do zkumavek, které byly vloženy na 10 minut na 6000 otáček/min do odstředivky. Poté byl odebrán supernatant, zkumavky doplněny znovu destilovanou vodou a dvakrát opakováno. Nakonec byl přečištěný kompozit doplněn v každé zkumavce na 1 ml, krátce rozdispergován na ultrazvuku a byla opět proměřena UV/VIS spektra, tentokrát v oblasti 300-1020 nm, aby došlo k lepšímu zachycení píku anizometrických částic. Také byly pořízeny snímky na elektronovém mikroskopu.

10.2. Příprava kompozitů s mezivrstvou polymeru

Připraveny byly také kompozity s mezivrstvou polymeru PDDA, který se díky svému kladnému náboji elektrostaticky váže na povrch grafenu a následně pak díky elektrostatické interakci pevně váže záporně nabitě nanočástice stříbra. Nejprve byl připraven 0,01% zásobní roztok PDDA, ze kterého bylo následně odměřeno 3x25 ml do Erlenmayerových baňek, do každé bylo přidáno 5 mg čistého kyanografenu a následně byly směsi třepány na třepačce po dobu 80 minut. Následně byly roztoky rozděleny do zkumavek, odstředěny po dobu 10 minut a následovalo přečištění stejně jako v předchozím postupu. Poté byl grafen smíchán s 3x25 ml připravených disperzí anizometrických částic (stejně jako v předchozím postupu byly připraveny disperze s objemem citranu 1, 2 a 5 ml). Tyto směsi pak byly znovu třepány po dobu 80 minut, přečištěny a doplněny vodou. Z takto připravených kompozitů byla po zředění změřena UV/VIS spektra a také byly pořízeny snímky z elektronového mikroskopu.

11. Měření katalytické aktivity připravených kompozitů

U kompozitů připravených oběma předchozími metodami byla také měřena katalytická aktivita, a to na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu pomocí borohydridu na aminofenol. Tuto reakci lze sledovat spektrofotometricky, neboť nitrofenol má absorpční spektrum v oblasti 400 nm, zatímco aminofenol v oblasti 300 nm, kde můžeme pozorovat nárůst absorbance. Jako katalyzátor reakce byly použity jednotlivé kompozity.

Nejprve byl připraven zásobní roztok 4-nitrofenolu o koncentraci $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, který byl následně 10x naředěn. Poté byl připraven 0,2M roztok NaOH, kterým bylo pH upraveno na hodnotu 10.

Následně byl připraven roztok redukčního činidla – NaBH₄ o koncentraci 6 · 10⁻² mol/l. Tento roztok byl před zahájením každé katalýzy připraven vždy nový a také byl ponechán odstát 15 minut.

Samotná katalýza probíhala v křemenné kyvetě. Nejprve do ní byly odpipetovány 2 ml naředěného roztoku nitrofenolu a 0,5 ml kompozitu. Těsně před zahájením katalýzy pak bylo vpraveno do kyvety ještě 0,5 ml borohydridu. Průběh katalýzy byl zaznamenáván pomocí absorpčních spekter, kdy v průběhu reakce dochází k redukci 4-nitrofenolu, což se projevuje snižováním absorbance v oblasti jeho maxima (400 nm), na aminofenol, jehož absorbance (v oblasti 300 nm) naopak stoupá. Absorpční spektra byla měřena v oblasti 250-550 nm a to každých 10 s. Následně lze pak ze závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu na čase určit rychlostní konstantu a řád reakce.

12. Stanovení množství stříbra metodou AAS

Množství stříbra v kompozitech bylo stanoveno metodou atomové absorpční spektroskopie, pro kterou byly vzorky připraveny následujícím způsobem. Z připravených disperzí kompozitů bylo nejprve odpipetováno 0,25 ml do 50 ml odměrné baňky, byly přidány 2 ml kyseliny dusičné a doplněno po rysku destilovanou vodou. Následně byly odměrné baňky umístěny na ultrazvuk po dobu 15 minut a poté byla část směsi zfiltrována přes stříkačkový filtr.

13. Výsledky a diskuse

13.1. Anizometrické částice stříbra

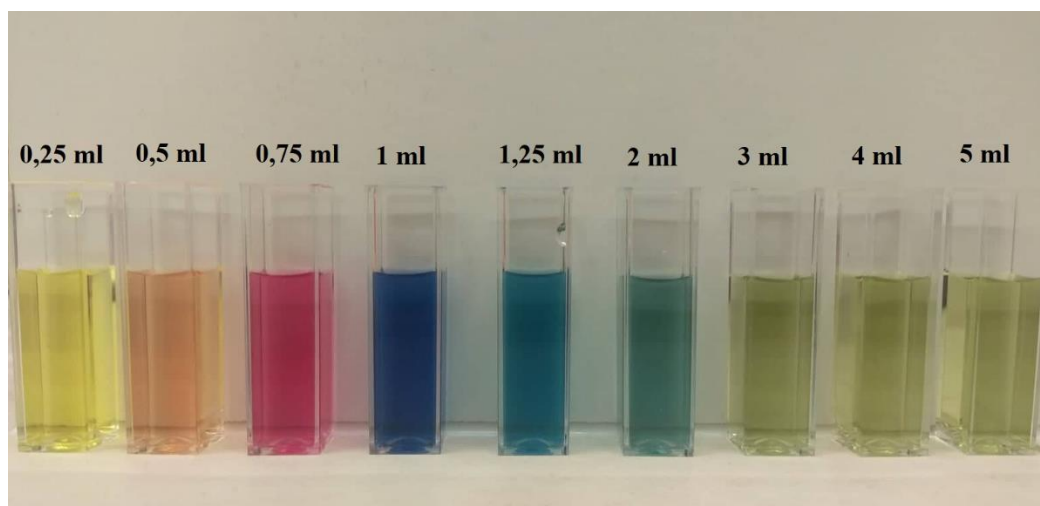
Příprava anizometrických nanočástic probíhala dvojestupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra [Ag(NH₃)₂]⁺, který je redukován dvěma redukčními činidly – v prvním kroku tetrahydridoboritanem sodným, který jako silnější redukční činidlo umožňuje vznik malých zárodků nanočástic a poté slabším činidlem (hydrazinem), díky kterému částice rostou. Různých tvarů je pak dosaženo použitím různého objemu stabilizátoru dihydrogencitranu draselného dihydrátu.

Množství citranu má vliv na průběh redukce i na vlastnosti vzniklých částic. S vyšším objemem citranu dochází z důvodu jeho kyselé povahy ke snižování pH vzniklých disperzí – příslušné hodnoty zobrazuje tabulka č.4. Zároveň se také násobně prodlužuje doba redukce. Při nejnižším přídávku citranu (0,25 ml) proběhla redukce pro přidání hydrazinu do 30 vteřin, při 5 ml se pak doba prodloužila až na 5 minut. To souvisí jednak se snižující se hodnotou pH – čím nižší pH, tím déle redukce probíhá, ale také se tvorbou vznikající komplexní částice citranu a stříbra, která je při vyšším množství citranu stabilnější.

Tabulka č.4: Závislost pH na přidavku dihydrogencitranu draselného

objem citranu	pH
0,25 ml	9,47
0,5 ml	9,19
0,75 ml	8,68
1 ml	8,59
1,25 ml	8,51
2 ml	8,23
3 ml	7,84
4 ml	7,61
5 ml	7,44

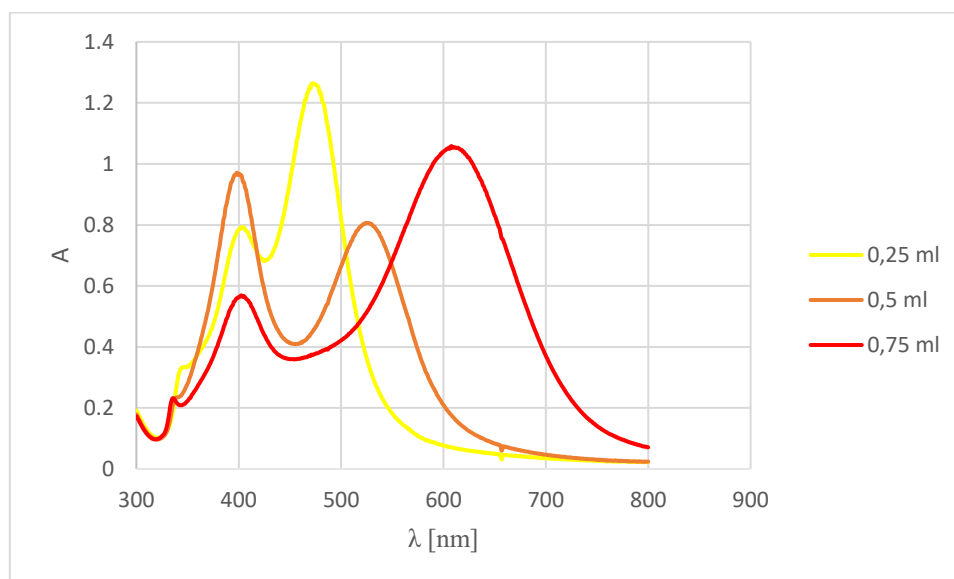
Nejvýraznější vliv má ovšem množství citranu na optické vlastnosti částic v disperzi. Částice různých tvarů absorbují záření v různých oblastech spektra, což se projevuje odlišným zbarvením disperzí – od žluté přes červenou, fialovou, modrou až po zelenou, což můžeme vidět na obrázku č. 13. Pro lepší odlišení barev byly koloidy před pořízením fotografie 10x naředěny.



Obrázek 13: Vliv množství citranu na výsledné zbarvení disperzí. Číslo nad kyvetou značí objem přidaného citranu.

Z tohoto důvodu se také disperze liší průběhem svých absorpčních spekter, která jsou porovnána v následujících grafech. Všechna spektra mají dvě absorpční maxima – první okolo 400 nm a druhé pak v rozmezí 450-750 nm. První pík odpovídá kulovitým částicím, které jsou v disperzích ve větší či menší míře vždy přítomny. Druhý pík pak odpovídá anizometrickým částicím a jeho maximum se odvíjí od

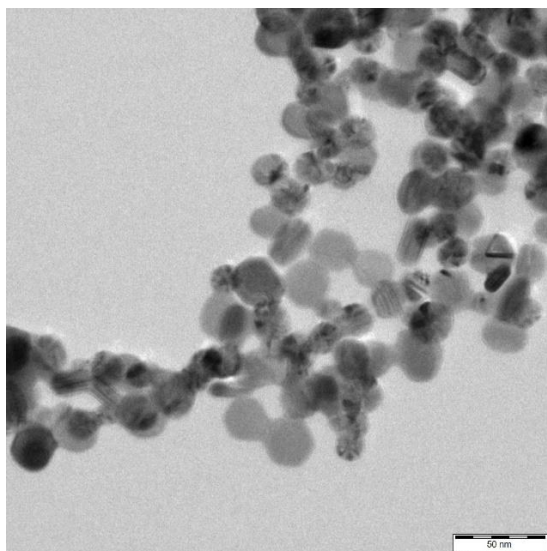
tvaru částic. Pro měření byly všechny disperze 10x naředěny a pro lepší porovnání bylo zvoleno stejné měřítko pro hodnotu absorbance na ose y.



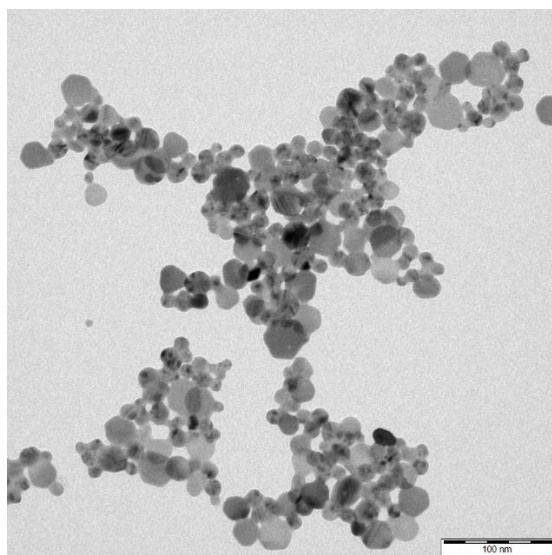
Graf 1: Absorpční spektra disperzí s přidavkem citranu 0,25; 0,5 a 0,75 ml

Spektra prvních tří disperzí s nejnižším přidavkem citranu se vyznačovaly od ostatních vyšší absorbancí v oblasti 400 nm, z čehož lze usuzovat že tyto vzorky obsahují větší množství kulovitých částic. Tomu odpovídá i zbarvení, neboť první dva koloidy měly žluté a žlutohnědé zbarvení, což je typické pro disperze sférických nanočástic. V této oblasti dochází k absorpci modré a fialové barvy, což odpovídá žlutému a oranžovému zbarvení, neboť právě tyto barvy jsou doplňkovými k modré a fialové. Druhý pík anizometrických částic je pak poměrně úzký, což naznačuje že disperze nejsou příliš heterodisperzní – neobsahují velké množství odlišných tvarů nanočástic.

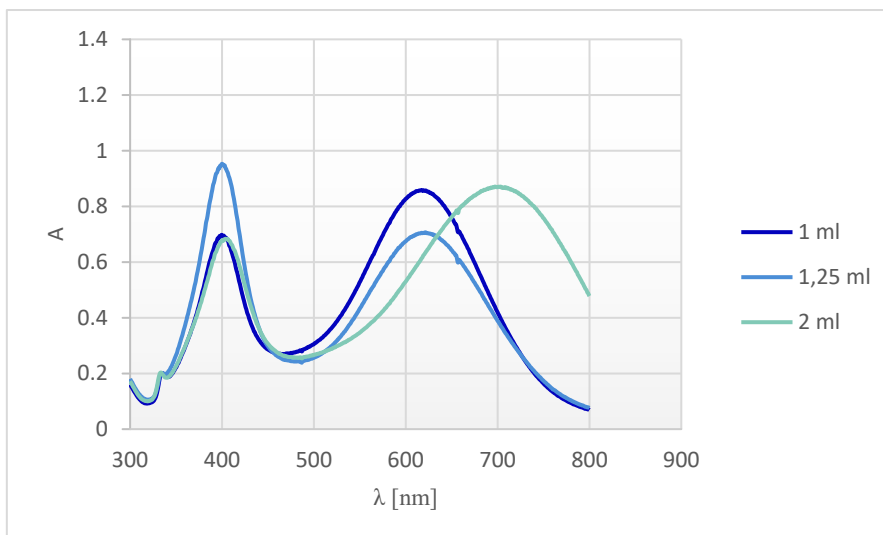
To potvrzují i snímky částic z elektronového mikroskopu. U disperzí s přidavkem 0,25 ml citranu můžeme pozorovat především nepravidelné kruhové částice ve tvaru destiček, se stoupajícím množstvím citranu do 1 ml se pak objevují i další tvary, jako jsou trojúhelníky, šestiúhelníky a jiné nepravidelné mnohoúhelníkovité destičky. Velikost těchto částic se pohybuje okolo 10 až 25 nm.



Obrázek 14: TEM snímky anizometrických nanočástic stříbra při použití 0,25 ml citranu



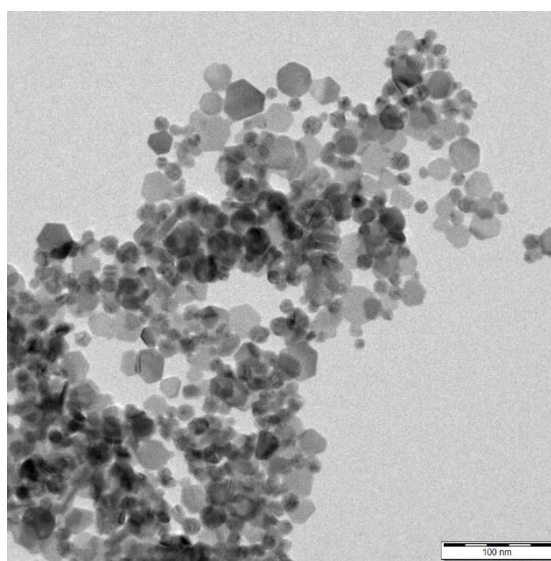
Obrázek 15: TEM snímky anizometrických nanočástic stříbra při použití 0,75 ml citranu



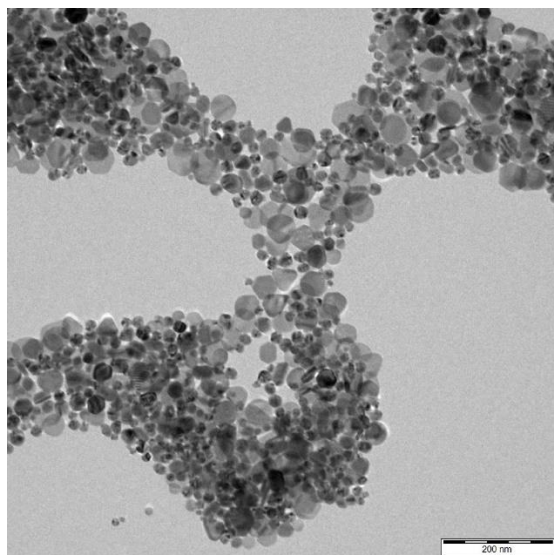
Graf 2: Absorpční spektra disperzí s přidavkem citranu 1; 1,25 a 2 ml

S rostoucím množstvím citranu dochází ke snižování prvního absorpčního maxima a oproti němu k růstu druhého. Snižuje se tedy počet kulovitých částic, množství anizotropních částic se naopak zvyšuje. Zároveň dochází ke změně zbarvení disperze na modrou, což je způsobeno absorpcí záření v oblastech 400 a 600 nm, kde dochází k pohlcování fialové a červené barvy, výsledná barva koloidu je tedy způsobena kombinací jejich doplňkových barev. Druhé absorpční maximum se posouvá k vyšším vlnovým délkám a zároveň k rozšiřování píku, což je způsobeno zvyšováním heterodisperzity částic.

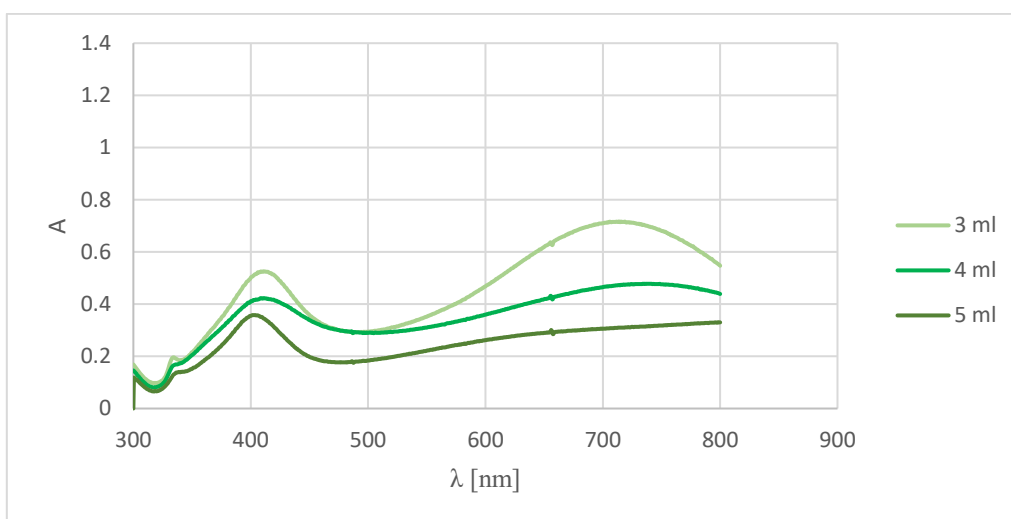
To lze opět pozorovat na snímcích částic. U přidavku citranu od 1 do 2 ml už v disperzi získávají převahu anizometrické částice, především destičky hexagonálního tvaru a trojúhelníky. Objevují se první tyčinky a zároveň se zvyšuje polydisperzita – připravené částice se od sebe více odlišují svou velikostí, která se nyní pohybuje v rozmezí 10-50 nm.



Obrázek 16: TEM snímky anizometrických nanočástic stříbra při použití 1 ml citranu



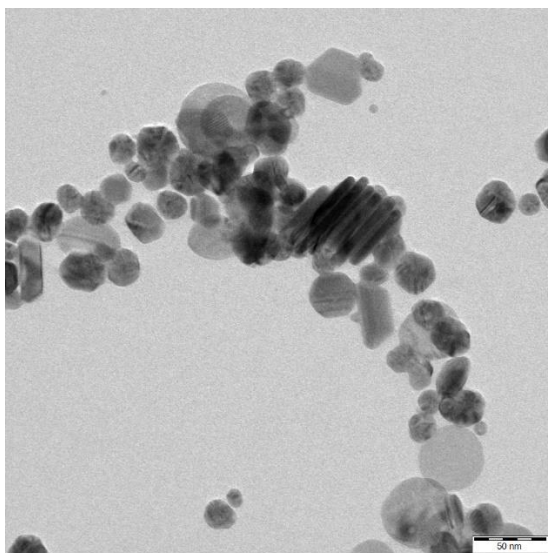
Obrázek 17: TEM snímky anizometrických nanočástic stříbra při použití 2 ml citranu



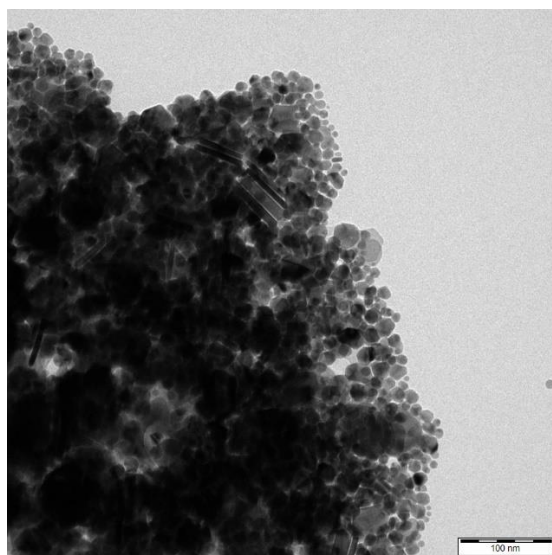
Graf 3: Absorpční spektra disperzí s přidavkem citranu 3; 4 a 5 ml

S nejvyšším přidavkem citranu dochází ke snižování absorbance obou píků, počet kulovitých částic je nyní velmi nízký. Pík anizometrických částic je velmi široký, špatně rozlišitelný a pokrývá velký rozsah vlnových délek, což je způsobeno tím, že v disperzi se nachází částice mnoha různých tvarů absorbující při různých vlnových délkách.

Tyto disperze tedy dle předpokladů obsahovaly nejširší spektrum tvarů i velikostí částic. Postupně se zvyšuje počet tyčinek o délce přibližně 50 nm a také velkých nepravidelných mnohoúhelníků, v disperzích se ale stále objevují i malé kulovité částice.



Obrázek 18: TEM snímky anizometrických nanočástic stříbra při použití 3 ml citranu



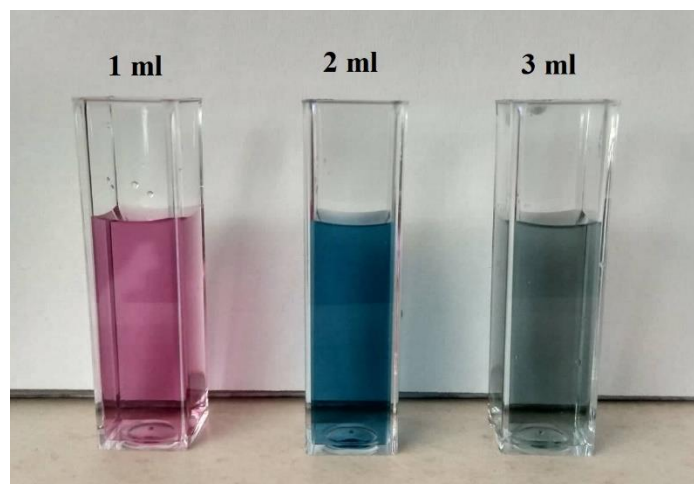
Obrázek 19: TEM snímky anizometrických nanočástic stříbra při použití 5 ml citranu

13.2. Kompozity nanočástic a grafenu

13.2.1. Příprava kompozitů přímou redukcí

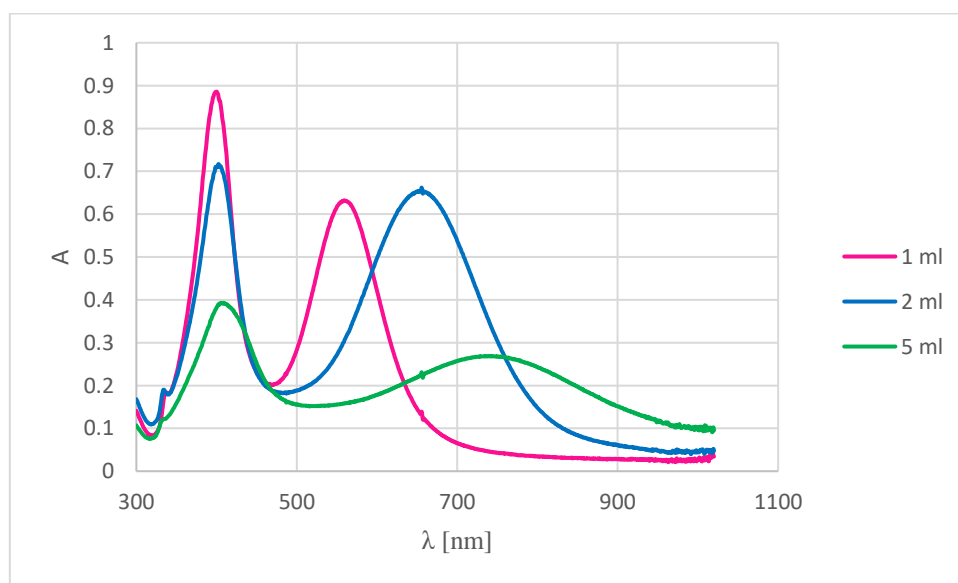
Kompozity nanočástic stříbra a grafenu byly připraveny dvěma způsoby. Tím prvním je přímá redukce, která vychází z přípravy samotných anizometrických částic. Kyanografen rozdispergovaný ve vodě je přidán do reakční směsi AgNO_3 , NH_3 a citranu. Následně dochází přidavkem NaBH_4 k vyredukování zárodků částic přímo na povrchu jednotlivých listů grafenu a následně k jejich růstu a změně tvaru díky hydrazinu.

Výsledné kompozity pak musely být několikrát odstředěny a přečištěny vodou, aby došlo k odstranění částic, které nebyly navázány na povrch grafenu, nejsou tedy součástí kompozitu a mohly by rušit další měření. Kompozity pak byly zakonzentrovány do 2 ml, byly pořízeny snímky z TEM a také UV/VIS spektra. Jak lze pozorovat na obrázku č. 17, kompozity si zachovaly přibližně stejné zbarvení jako samotné nanočástice, což naznačuje, že přidavek grafenu nijak zásadně průběh redukce a přípravy částic neovlivňuje.



Obrázek 20: Výsledné zbarvení přečištěných kompozitů připravených metodou přímé redukce. Číslo nad kyvetou značí objem přidaného citranu. Disperze byly 10x naředěny.

To dokazují i absorpční spektra, která se kromě nižších absorbancí příliš neliší od spekter samotných částic. U nejnižšího objemu citranu (1 ml) je velmi výrazný pík sférických částic, který s vyššími přídávky postupně klesá. Pík anizometrických částic postupně klesá a posouvá se k delším vlnovým délkám s maximem v rozmezí 550-750 nm.



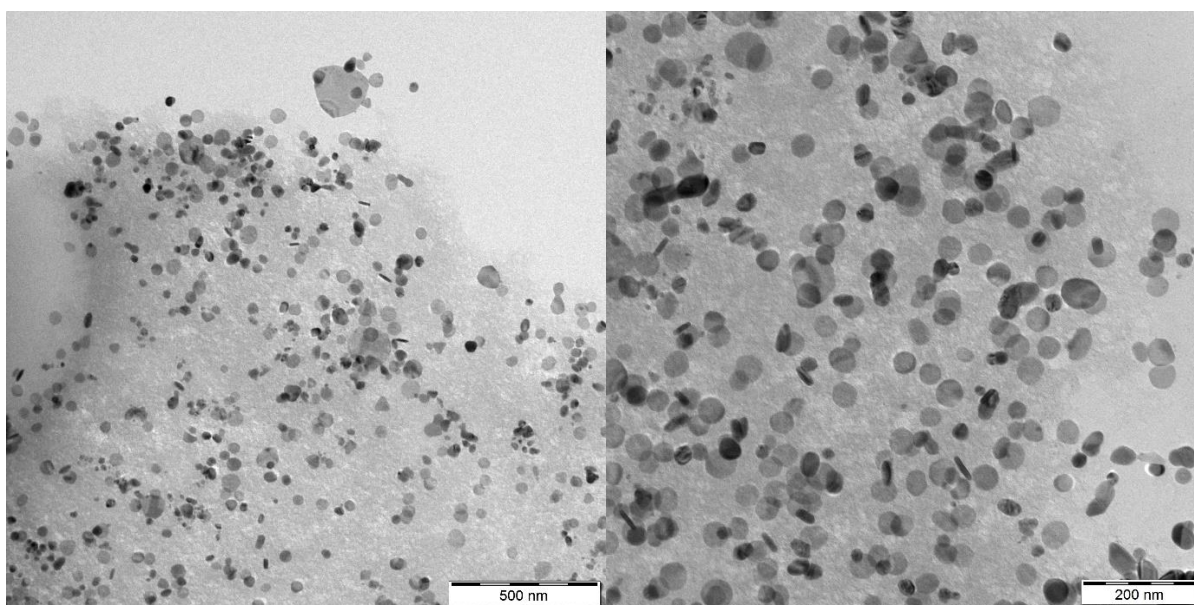
Graf 4: Absorpční spektra kompozitů připravených přímou redukcí s přidávkou citranu 1; 2 a 5 ml

Ze snímků pořízených na elektronovém mikroskopu můžeme pozorovat, že kompozity stříbra a kyanografenu opravdu vznikají a že většina částic, která nebyla navázána na povrch listů grafenu byla přečištěním odstraněna. Díky snímkům lze také potvrdit vznik anizometrických nanočástic a pozorovat vliv množství citranu na jejich tvar a velikost.



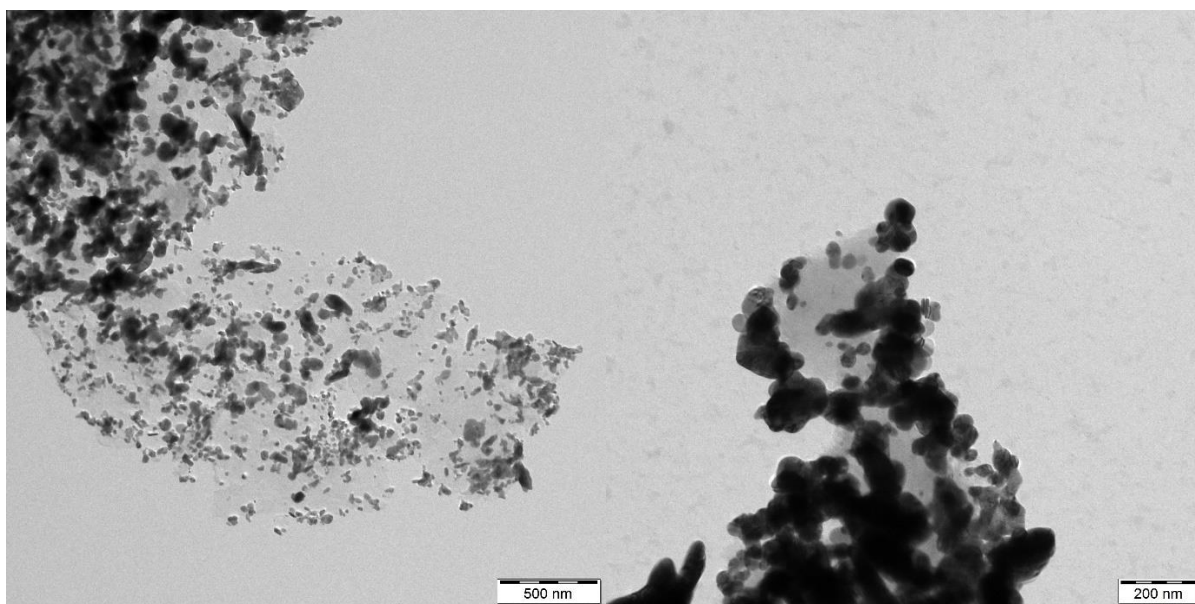
Obrázky 21 a 22: TEM snímky kompozitů připravených přímou redukcí při použití 1 ml citranu

U kompozitu připraveného s nejnižším množstvím citranu (1 ml) můžeme pozorovat vznik malých sférických částic a kulatých destiček. Dále pak vznikají pěti až osmiúhelníkovité destičky, tyčinky se zde vyskytují jen málo.



Obrázky 23 a 24: TEM snímky kompozitů připravených přímou redukcí při použití 2 ml citranu

Se stoupajícím množstvím citranu vznikají částice větší velikosti a zároveň můžeme pozorovat větší diverzitu jejich tvarů. Při přidavku 2 ml tak vznikají destičkovité částice ve tvaru trojúhelníků, pěti a šestiúhelníků, nepravidelných mnohoúhelníků a zvyšuje se počet tyčinek.



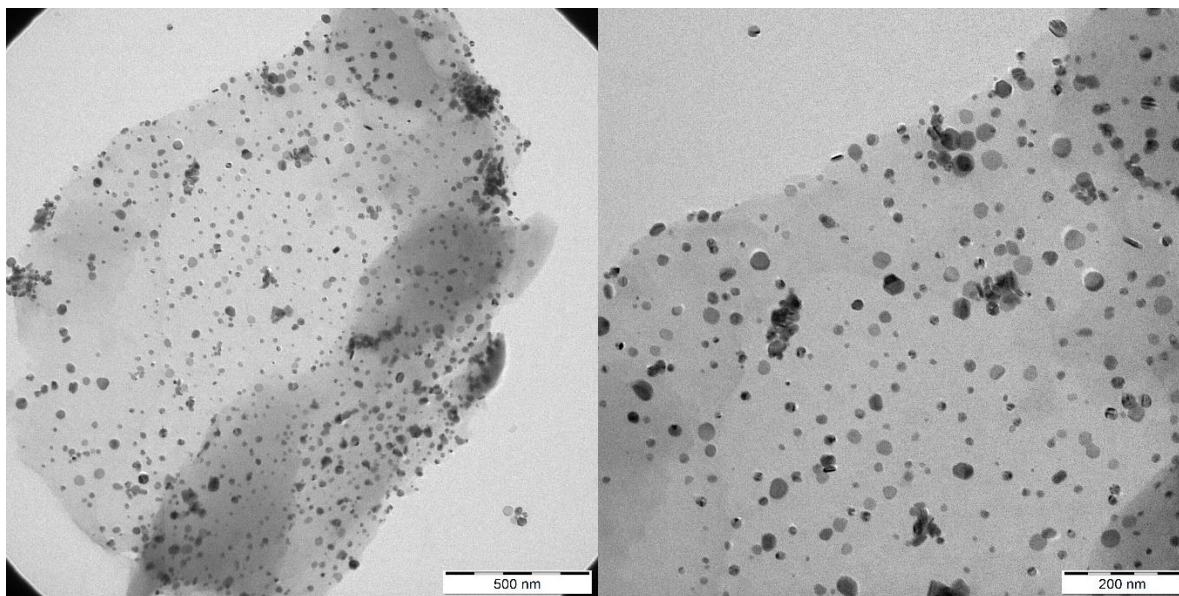
Obrázky 25 a 26: TEM snímky kompozitů připravených přímou redukcí při použití 5 ml citranu

Ze snímků kompozitu s nejvyšším přidavkem citranu je těžké odhadovat velikost i tvar částic, neboť dochází k agregaci. Tento problém provázel v menší či větší míře všechny připravené kompozity, ale nejvíce se projevil právě u tohoto vzorku. Agregace je negativním jevem, který je spojen se spojováním nanočástic do větších útvarů – agregátů. Tím dochází ke ztrátě se význačných vlastností, které jsou spojeny s velikostí a zároveň velkým povrchem nanočástic, jako je například katalytická aktivita. Z tohoto důvodu není tento způsob přípravy kompozitů příliš vhodný, a proto byl otestován další, který zahrnuje použití mezivrstvy, která umožní lepší stabilizaci částic na vrstvě grafenu a může zabránit jejich agregaci.

13.2.2. Příprava kompozitů s mezivrstvou polymeru PDDA

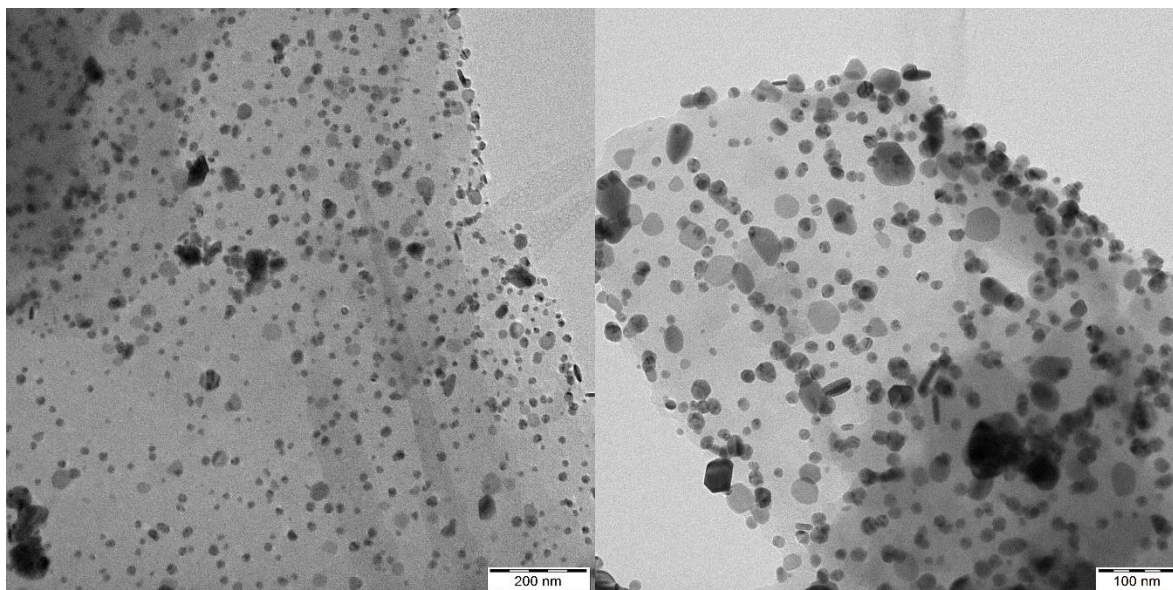
Tento postup zahrnuje nejprve smísení roztoku PDDA a grafenu a po důkladném třepání bylo do směsi přidáno 25 ml již připravené příslušné disperze anizometrických částic. Po dalším vytřepání pak byly kompozity opět přečištěny odstředěním a destilovanou vodou. Takto připravené kompozity se však již na první pohled odlišovaly od kompozitů, které byly připraveny přímou redukcí, které se od sebe odlišovaly zbarvením, které odpovídalo samotným částicím. V tomto případě se od sebe kompozity nijak neodlišovaly, neboť nevykazovaly žádné zbarvení – všechny měly šedou barvu, která byla způsobena rozdispergovanými částicemi kompozitu.

Ani měření UV/VIS spekter nebylo příliš úspěšné – ve spektru se nevyskytovaly píky, ale pouze linie o absorpční síle přibližně 0,18 sahající přes celé spektrum. To může být způsobeno tím, že díky polymeru dochází k pevnějšímu navázání částic stříbra na grafen, během procesu přečištění tak dochází k odstranění většího množství volných nanočástic a připravené kompozity jsou tedy kvalitnější. Pro potvrzení proto byly pořízeny snímky na elektronovém mikroskopu.



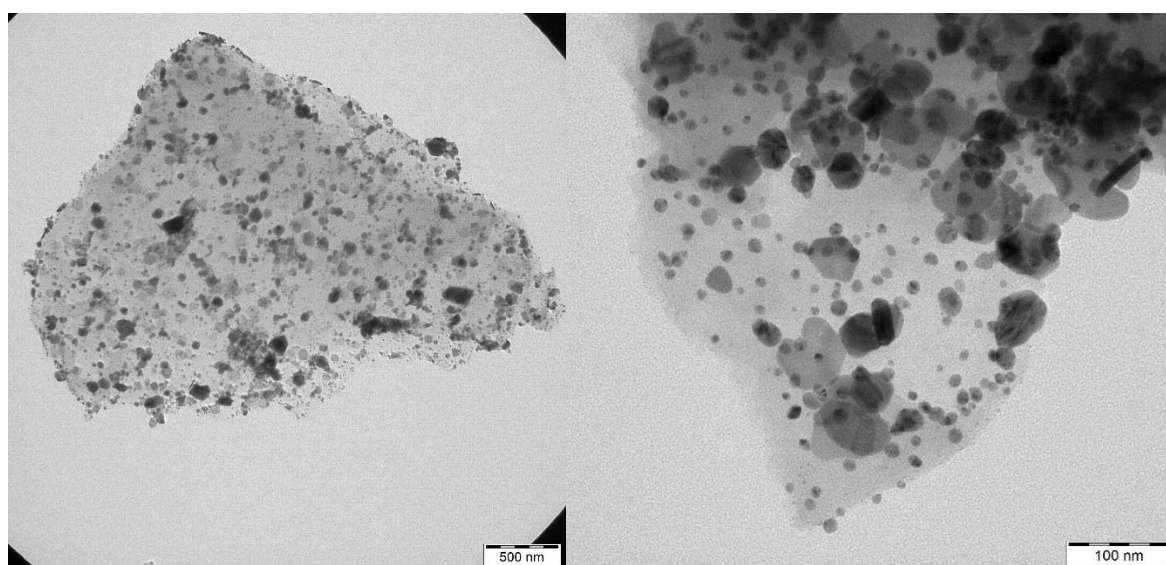
Obrázky 27 a 28: TEM snímky kompozitů připravených s mezivrstvou polymeru při použití 1 ml citranu

Snímky potvrdily, že opravdu vznikají kompozity s nízkou mírou agregace a zároveň malým množstvím volných částic v disperzi. Při nízké koncentraci citranu v systému pak vznikají sférické a destičkovité kulaté částice, destičky hexagonálního a trojúhelníkovitého tvaru a také mnohoúhelníkovité destičky. Velikosti částic se pohybuje od 10 do 30 nm.



Obrázky 29 a 30: TEM snímky kompozitů připravených s mezivrstvou polymeru při použití 2 ml citranu

S vyšším přidavkem citranu se v disperzích začíná objevovat větší diverzita částic. Sférických částic ubývá, počet mnohoúhelníkovitých nepravidelných destiček naopak přibývá, stejně jako šestiúhelníků a trojúhelníků. Objevují se také první tyčinky. Dochází také ke zvyšování polydisperzity – velikost částic se nyní pohybuje přibližně od 10 do 60 nm.



Obrázky 31 a 32: TEM snímky kompozitů připravených s mezivrstvou polymeru při použití 5 ml citranu

Ve vzorcích s nejvyšším přidavkem citranu pak můžeme pozorovat větší množství tyčinek a velkých nepravidelných mnohoúhelníkovitých destiček. Patrné jsou také velké rozdíly ve velikosti částic, jejichž velikosti se pohybují od 10 až po 80 nm.

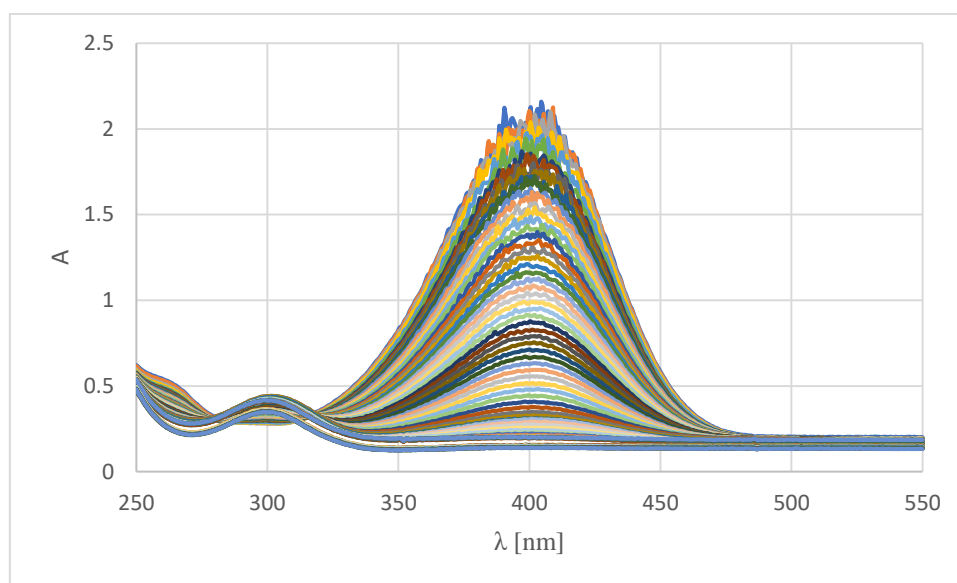
V takto připravených kompozitech byl také stanoveno množství stříbra metodou atomové absorpční spektroskopie, výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Tabulka č. 5: Množství stříbra v kompozitech stanovené metodou AAS

množství citranu	koncentrace stříbra
1 ml	34,92 mg/l
2 ml	42,81 mg/l
3 ml	45,04 mg/l

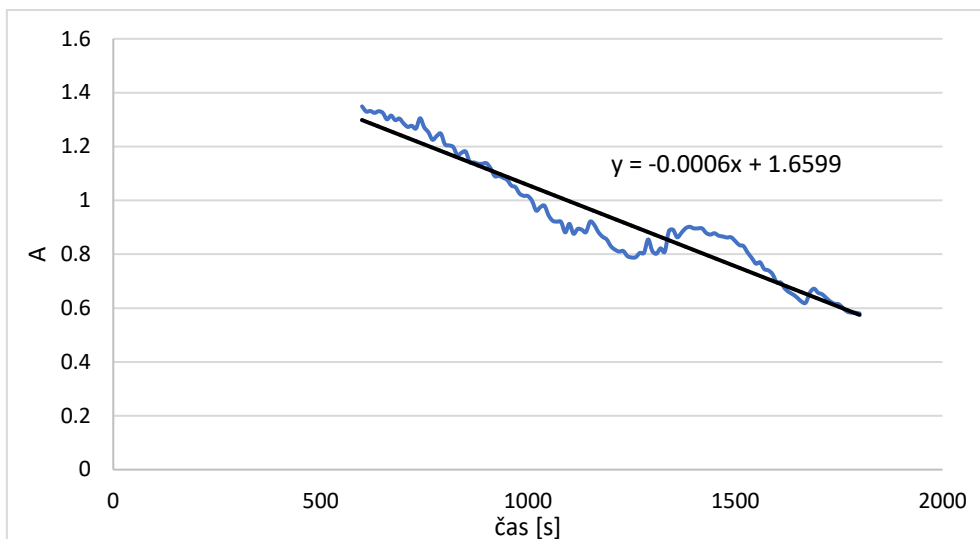
13.2.3. Katalytická aktivita kompozitů Ag@grafen

Katalytická aktivita byla studována na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na aminofenol pomocí NaBH_4 , kde byly jako katalyzátor použity připravené kompozity. Průběh této reakce lze sledovat spektrofotometricky, neboť absorbance v absorpčním maximu 4-nitrofenolu $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ postupně klesá, zatímco v absorpčním maximu aminofenolu $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ naopak stoupá, jak lze pozorovat na obrázku č.27.



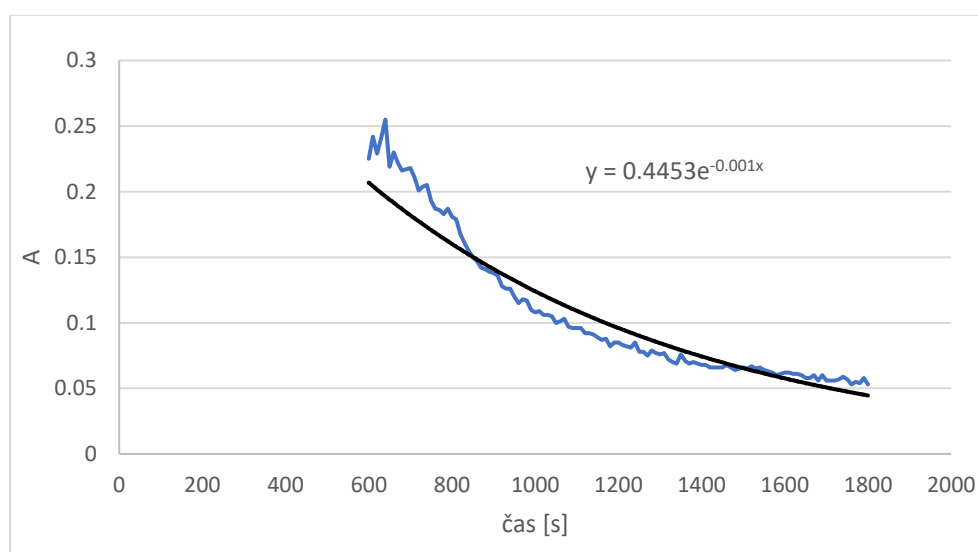
Graf 5: Ukázka průběhu redukce 4-nitrofenolu na aminofenol (jako katalyzátor byl použit kompozit připravený s PDDA a 1 ml citranu)

K vyhodnocení katalytické aktivity jednotlivých kompozitů pak lze využít rychlostní konstantu katalyzované reakce. Nejprve je sestaven graf závislosti poklesu absorbance při 400 nm na čase a z něj je poté určena rychlostní konstanta. Tato závislost byla pro 5 z 6 testovaných kompozitů lineární, jak ilustruje graf č.28. Lineární závislost pak značí průběh reakce dle kinetiky 0. řádu, kdy je rychlostní konstanta nezávislá na koncentraci reaktantů a je rovna směrnici přímky položené grafem závislosti poklesu absorbance na čase.



Graf 6: Pokles absorbance v čase při použití kompozitu připraveného přímou redukcí s 1 ml citranu

U kompozitu připraveného přímou redukcí, který obsahoval částice připravené s 5 ml citranu došlo ke změně lineární závislosti v závislost exponenciální, která odpovídá kinetice 1. řádu. U ní je rychlost reakce úměrná koncentraci jednoho z reaktantů a s jeho snižující koncentrací se tak zpomaluje rychlost reakce – jejím grafem je tedy klesající exponenciála.



Graf 7: Pokles absorbance v čase při použití kompozitu připraveného přímou redukcí s 5 ml citranu

Z vyhodnocených dat pak byly určeny rychlostní konstanty k , jejichž hodnoty jsou přímo úměrné rychlosti reakce a odráží katalytickou aktivitu kompozitů. Ta byla několikanásobně vyšší pro kompozity připravené s mezivrstvou polymeru PDDA, což je pravděpodobně způsobeno tím, že u kompozitů připravených přímou redukcí docházelo k agregaci, což je spojeno se zmenšováním povrchu částic, který je příčinou jejich katalytické aktivity. Zároveň lze pozorovat, že lepší katalytickou aktivitu mají kompozity obsahující větší množství anizometrických částic. Kompozity připravené s 2 a 5 ml citranu obsahovaly větší množství destiček než kompozity připravené s 1 ml (které obsahovaly

především sférické částice), lze tedy usuzovat, že destičky různých tvarů jsou pro použití v katalýze vhodnější. Rychlostní konstanta pak byla u kompozitů s PDDA a nejvyšším přídávkem citranu 1,5x vyšší. Ty navíc obsahovaly kromě destiček také tyčinky, které dále zvyšují katalytický účinek.

Tabulka č. 6: Hodnoty rychlostních konstant k pro reakce katalyzované jednotlivými kompozity

objem citranu	přímá redukce	s mezivrstvou polymeru
1 ml	$0,0006 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,0035 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
2 ml	$0,0013 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
5 ml	$0,001 \text{ s}^{-1}$	$0,006 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

Z výsledků analýzy AAS nicméně vyplývá, že každý z připravených kompozitů obsahuje rozdílné množství stříbra a koncentrace katalyzátoru v reakci se tedy liší. Lépe lze porovnat katalytickou účinnost aktivním parametrem – přepočtem rychlostní konstanty na gram katalyzátoru. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 7.

Tabulka č.7: Hodnoty aktivních parametrů pro jednotlivé kompozity

objem citranu	množství stříbra	rychlostní konstanta	aktivní parametr
1 ml	$34,92 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$	$0,0035 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,0023 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
2 ml	$42,01 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$	$0,004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,9521 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
5 ml	$45,04 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$	$0,006 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,3321 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

Porovnáním aktivních koeficientů pak dojdeme k závěru, že katalytická aktivita prvních dvou kompozitů je velmi podobná, což je pravděpodobně způsobeno tím, že tyto kompozity obsahují především destičkovité částice. Nejvyšší katalytickou aktivitu pak vykazoval vzorek s 5 ml citranu, což zapříčiňuje nejspíše přítomnost tyčinkovitých částic, které tento kompozit oproti ostatním obsahoval.

Závěr

Cílem této bakalářské práce byla příprava anizometrických nanočástic stříbra a jejich kompozitů s kyanografenem. Tyto částice byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra, a to dvěma redukčními činidly – silnějším tetrahydridoboritanem sodným v prvním kroku a poté hydrazinem jako slabším činidlem. Reakce probíhala v prostředí stabilizátoru dihydrogencitránu draselného o různé koncentraci. To umožnilo vznik nanočástic odlišných velikostí a tvarů, jako jsou destičky nebo tyčinky. U připravených disperzí pak bylo měřeno jejich pH a UV/VIS spektra a pořízeny snímky z elektronového mikroskopu.

Absorpční spektra částic se lišila se svým průběhem v závislosti na koncentraci citranu v disperzi. Ve spektrech se vyskytovaly vždy dvě absorpční maxima – první v oblasti 400 nm, které náleží kulovitým částicím. Tento pík postupně klesá s vyšším přídatkem citranu, což je způsobeno úbytkem sférických částic. Druhé maximum náleží anizometrickým částicím a vyskytuje se v oblasti 450-750 nm, přičemž jeho poloha je závislá na tvarech částic. Tento pík se s vyšší koncentrací citranu postupně rozšiřuje a posouvá k delším vlnovým délkám, což je způsobeno vyšší heterodisperzitou částic – v disperzi se vyskytuje více odlišných tvarů částic, které absorbují záření o různých vlnových délkách.

Kompozity částic s kyanografenem pak byly připraveny dvěma způsoby. Prvním byla přímá redukce, kdy byl grafen přidán do reakční směsi během syntézy nanočástic. V druhém způsobu pak byl použit polymer PDDA jako mezivrstva mezi povrchem grafenu a částicemi. U obou typů přípravy pak byly připravené kompozity několikrát přečištěny, aby došlo odstranění částic, které nebyly navázány na povrch grafenu. U připravených kompozitů pak byla měřena UV/VIS spektra a byly pořízeny snímky z elektronového mikroskopu. Z nich bylo zjištěno, že oba tyto postupy vedou k úspěšné přípravě, u kompozitů vzniklých přímou redukcí však docházelo k agregaci částic, proto se ukázalo použití mezivrstvy polymeru jako vhodnější způsob syntézy.

Díky snímkům také bylo možné určit, jaké tvary částic vznikají při rozdílných koncentracích citranu. Při přídatku do 1 ml se ve vzorcích vyskytovaly především sférické a kulaté destičkovité částice o velikosti 10-20 nm. Od 1 do 2 ml pak přibývají destičky ve tvaru mnohoúhelníků a první tyčinky, a zároveň se zvyšuje polydisperzita částic, které mají nyní velikosti přibližně 10-60 nm. S vyšším přídatkem citranu (5 ml) pak vznikají další destičkovité mnohoúhelníky a nepravidelné tvary, tyto disperze také obsahovaly nejvyšší počet tyčinek. Velikost těchto částic byla přibližně 10-80 nm.

Také byla měřena jejich katalytická aktivita, a to na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na aminofenol za použití NaBH_4 jako redukčního činidla. Ze závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu na čase byly určeny rychlostní konstanty jednotlivých kompozitů a jejich porovnáním pak bylo zjištěno, že kompozity s polymerem PDDA mají lepší katalytický účinek, což souvisí s agregací částic

u kompozitu připraveného přímou redukcí, neboť agregací dochází k zmenšování povrchu částic. Zároveň bylo prokázáno, že se zvyšujícím se počtem destiček a především tyčinek dochází ke zvyšování katalytické aktivity kompozitů, což je pravděpodobně způsobeno jejich větším specifickým povrchem oproti sférickým nanočásticím.

Summary

The aim of this bachelor thesis was the preparation of anisotropic silver nanoparticles and Ag@cyanographene nanocomposites. Anisotropic nanoparticles were prepared by a two-step reduction of ammonia complex using two reducing agents – with sodium borohydride as a strong reducing agent in the first step and in the second with hydrazine as a weaker reducing agent. Nanoparticles with different shapes (nanodisc, nanoplates, nanorods) were obtained by using different concentrations of stabilizer potassium dihydrogen citrate dihydrate. Prepared dispersions were characterised by UV/VIS spectroscopy and transmission electron microscopy, the pH of the samples was also measured.

Absorption spectra were different depending on concentration of potassium citrate in the dispersion. Spectra show two absorption maxima – the first around 400 nm, which belongs to spherical nanoparticles and the second between 450 and 750, which belongs to anisotropic nanoparticles, and its position depends on the shapes of the nanoparticles. The second peak widens with higher concentrations of potassium citrate and shifts to longer wavelengths, which is caused by heterodispersity of the anisotropic nanoparticles, as they absorb radiation of different wavelengths.

Nanocomposites of Ag@cyanographene were prepared by direct reduction method, when the graphene dispersion is added to the reaction mixture and reduction with interlayer of PDDA polymer. Prepared nanocomposites were purified by centrifugation and characterized by UV/VIS spectroscopy and transmission electron microscopy. Ag@graphene nanocomposites can be prepared by both methods, but nanoparticles in the composites prepared by direct reduction methods tends to aggregate, which can have negative effects on the catalytic or antibacterial properties.

TEM images also showed the effect potassium citrate on the shapes of the nanoparticles. Composites prepared with 1 ml of potassium citrate contained mostly spherical particles, nanoplates and nanodisc with 10 to 20 nm in diameter. With 2 ml appears more polygon nanoplates and first nanorods, the particle size is between 10 and 60 nm. The composites with highest volume of potassium citrate contained various shapes of particles and the highest amount of nanorods with 10-80 nm in diameter.

Catalytic activity of nanocomposites was determined in a model reaction of reduction of 4-nitrophenol to aminophenol with NaBH_4 as a reducing agent. The rate constants were determined from the decreasing absorption of nitrophenol in 400 nm and by comparing the rate constants was found that the composites prepared with PDDA polymer have better catalytic properties. The catalytic efficiency also depends on the shape of the particles – composites prepared with higher volumes of potassium citrate, which contains more nanodiscs, nanoplates and nanorods are better than composites with mostly spherical particles. That is probably caused by higher specific surface area of anisotropic nanoparticles.

Seznam použité literatury

1. Bartovská, L. & Šišková, M. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012).
2. Komers, K. *Základy koloidní chemie*. (Univerzita Pardubice, 1996).
3. Kvítek, L. & Panáček, A. *Základy koloidní chemie*. (Univerzita Palackého v Olomouci, 2007).
4. Pouchlý, J. & Vavruch, I. *Fyzikální chemie koloidních soustav*. (SNTL Praha, 1960).
5. Pouchlý, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008).
6. Atkins, P. & De Paula, J. *Fyzikální chemie*. (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013).
7. Zobrazení Brownova pohybu. Available at: <https://www.root.cz/clanky/stochasticke-fraktaly/>. (citováno dne 13.2. 2019)
8. Vojuckij, S. S. *Kurs koloidní chemie*. (SNTL, 1984).
9. Jelínek, L. a kol. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009).
10. Srovnání osmózy a reverzní osmózy. Available at: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/14589-zakladni-funkce-a-princip-reverzni-osmozy-ro>. (citováno dne 22.2. 2019)
11. Panáček, A., Kvítek, L. & Klečková, M. Koloidní chemie v praktických úlohách. *Chem. List.* **41**, 39–41 (2004).
12. Tyndallův jev. Available at: <https://cellcode.us/quotes/tyndall-chemistry-definition-effect.html>. (citování dne 7.3. 2019)
13. Nefelometrie a turbidimetrie schéma. Available at: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_rozptylu_svetla.html. (citováno dne 9.3. 2019)
14. Ševčíková, P., Kašpárková, V., Krejčí, J. & Vltavská, P. Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů. *Chem. List.* **108**, 479–482 (2014).
15. Schéma ultramikroskopu. Available at: https://e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/ultramikroskop.html. (citováno dne 9.3. 2019)
16. Modely elektrické dvojvrstvy. Available at: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html. (citováno dne 9.3. 2019)
17. Yang, G. W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Prog. Mater. Sci.* **52**, 648–698 (2007).
18. Salkar, R. A., Jeevanandam, P., Aruna, S. T., Kolytyn, Y. & Gedanken, A. The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **9**, 1333–1335 (1999).
19. Kamat, P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7729–7744 (2002).
20. Panáček, A. *et al.* Bacterial resistance to silver nanoparticles and how to overcome it. *Nat. Nanotechnol.* **13**, 65–71 (2018).
21. Panacek, A. *et al.* Acute and chronic toxicity effects of silver nanoparticles (NPs) on drosophila melanogaster. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 4974–4979 (2011).

22. Prabhu, S. & Poulouse, E. K. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *Int. Nano Lett.* **2**, 32 (2012).
23. Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A. I., Ringe, E. & Van Duyne, R. P. SERS: Materials, applications, and the future. *Mater. Today* **15**, 16–25 (2012).
24. Kvítek, L. *et al.* The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis. *J. Mater. Chem.* **15**, 1099–1105 (2005).
25. Opletalová, A. Analytické využití nanočástic ušlechtilých kovů. (Univerzita Palackého v Olomouci, 2017).
26. Yin, Y., Lu, Y., Sun, Y. & Xia, Y. Silver Nanowires Can Be Directly Coated with Amorphous Silica To Generate Well-Controlled Coaxial Nanocables of Silver Silica.pdf. 30–33 (2002).
27. Pradhan, N., Pal, A. & Pal, T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **196**, 247–257 (2002).
28. Xu, R., Wang, D., Zhang, J. & Li, Y. Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene. *Chem. – An Asian J.* **1**, 888–893 (2006).
29. Shiraishi, Y. & Toshima, N. Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene. *J. Mol. Catal. A Chem.* **141**, 187–192 (1999).
30. Blatchford, G. & Grant, M. Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed. 790–798 (1978).
31. Pucek, R., Kvítek, L. & Hrbac, J. Silver colloids – methods of preparation and utilization.
32. Sharma, V. K., Yngard, R. A. & Lin, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv. Colloid Interface Sci.* **145**, 83–96 (2009).
33. Bastús, N. G., Merkoçi, F., Piella, J. & Puntès, V. Synthesis of highly monodisperse citrate-stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic control and catalytic properties. *Chem. Mater.* **26**, 2836–2846 (2014).
34. Darroudi, M., Ahmad, M. B. & Mashreghi, M. Gelatinous silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **16**, 182–187 (2014).
35. Soukupová, J., Kvítek, L., Panáček, A., Nevěčná, T. & Zbořil, R. Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles (NPs) prepared via modified Tollens process. *Mater. Chem. Phys.* **111**, 77–81 (2008).
36. Kvítek, L. (Univerzita P. Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra. 79 (2008).
37. Pattanayak, S., Swarnkar, A., Priyam, A. & Bhalerao, G. M. Citrate-hydrazine hydrogen-bonding driven single-step synthesis of tunable near-IR plasmonic, anisotropic silver nanocrystals: Implications for SERS spectroscopy of inorganic oxoanions. *Dalt. Trans.* **43**, 11826–11833 (2014).
38. Yang, Y., Matsubara, S., Xiong, L., Hayakawa, T. & Nogami, M. Solvothermal synthesis of multiple shapes of silver nanoparticles and their SERS properties. *J. Phys. Chem. C* **111**, 9095–9104 (2007).
39. Pal, S., Tak, Y. K. & Song, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *J. Biol. Chem.* **290**, 1712–1720 (2015).
40. Mohanty, A., Garg, N. & Jin, R. A universal approach to the synthesis of noble metal nanodendrites and their catalytic properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 4962–4966 (2010).

41. Sadeghi, B., Sadjadi, M. A. S. & Vahdati, R. A. R. Nanoplates controlled synthesis and catalytic activities of silver nanocrystals. *Superlattices Microstruct.* **46**, 858–863 (2009).
42. Tang, B. *et al.* Colorful and antibacterial silk fiber from anisotropic silver nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 4556–4563 (2013).
43. Tang, B. *et al.* Application of anisotropic silver nanoparticles: Multifunctionalization of wool fabric. *J. Colloid Interface Sci.* **356**, 513–518 (2011).
44. Khodashenas, B. & Ghorbani, H. R. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arab. J. Chem.* (2015). doi:10.1016/j.arabjc.2014.12.014
45. Vishnyakova, E. A., Saikova, S. V., Nikolaeva, R. B. & Mikhlin, Y. L. Synthesis of anisotropic silver nanoparticles and investigation of their sensory properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* **57**, 152–159 (2012).
46. Stamplecoskie, K. G. & Scaiano, J. C. Light emitting diode irradiation can control the morphology and 1 K. G. Stamplecoskie and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1825–1827. optical properties of silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1825–1827 (2010).
47. Ji, X. *et al.* Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: The third role of citrate. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13939–13948 (2007).
48. Murphy, C. J. *et al.* Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **109**, 60–103 (2005).
49. Tang, B. *et al.* Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *J. Biol. Chem.* **290**, 1712–1720 (2015).
50. Geim, A. K. & Novoselov, K. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
51. Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon : A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).
52. Struktura grafenu, uhlíkové trubičky a fullerenu. Available at: <http://sitn.hms.harvard.edu/flash/2011/graphene-the-coolest-material-that-shouldnt-exist/>. (citováno dne 29.5. 2019)
53. Choi, W. *et al.* Synthesis of Graphene and Its Applications : A Review Synthesis of Graphene and Its Applications : A Review. *Solid State Mater. Sci.* **8436**, 52–71 (2010).
54. Inagaki, M., Kim, Y. A. & Endo, M. Graphene : preparation and structural perfection. *J. Mater. Chem.* **21**, 3280–3294 (2011).
55. Zhu, B. Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
56. Matochova, D., Medved, M., Bakandritsos, A. & Otyepka, M. 2D Chemistry: Chemical Control of Graphene Derivatization. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3580–3585 (2018).
57. Zboril, R., Stubos, A. K. & Georgakilas, V. Graphene Fluoride : A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene. *Nano Micro Small* **6**, 2885–2891 (2010).
58. Bakandritsos, A. *et al.* Cyanographene and Graphene Acid: Emerging Derivatives Enabling High-Yield and Selective Functionalization of Graphene. *ACS Nano* **11**, 2982–2991 (2017).
59. Struktura grafen oxidu. Available at: <https://www.graphene-info.com/reduced-graphene-oxide-introduction>. (citováno dne 30.5. 2019)

60. Marambio-Jones, C. & Hoek, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J. Nanoparticle Res.* **12**, 1531–1551 (2010).
61. Shankar, S. & Rhim, J.-W. Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver nanoparticles composite films. *Carbohydr. Polym.* **130**, 353–363 (2015).
62. Lu, J., Moon, K. S., Xu, J. & Wong, C. P. Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications. *J. Mater. Chem.* **16**, 1543–1548 (2006).
63. Wu, J. *et al.* In situ synthesis of silver-nanoparticles/bacterial cellulose composites for slow-released antimicrobial wound dressing. *Carbohydr. Polym.* **102**, 762–771 (2014).
64. Perelshtein, I. *et al.* Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity. *Nanotechnology* **19**, (2008).
65. Kyung-Yong, C., Youngseok, O. & Jonghyun, R. Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 853–857 (2010).
66. Shen, L., Chen, M., Hu, L., Chen, X. & Wang, J. Growth and stabilization of silver nanoparticles on carbon dots and sensing application. *Langmuir* **29**, 16135–16140 (2013).
67. Tang, J. *et al.* Graphene oxide-silver nanocomposite as a highly effective antibacterial agent with species-specific mechanisms. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 3867–3874 (2013).