

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



## **Bakalářská práce**

Katalytická aktivita nanočástic zlata

Autor: **Jan Stehlík**

Studijní obor: Chemie

Vedoucí práce: doc. RNDr. **Libor Kvítek**, CSc.

Rok odevzdání: 2021



## Prohlášení

Jsa si dobře vědom významu cti, považuji ji za nejvyšší osobní ctnost. Ač tato, žel, v současném světě povětšinou upadá v zapomnění, já jsem ji přijal za svou. A ve shodě s těmito řádky zde čestně prohlašuji, že jsem předkládanou práci napsal já. Že jsem ji napsal sám, po poradě se svým vedoucím, a v případě přejímání části cizí statě jsem na onu skutečnost na patřičném místě upozornil. Dále pak, že postupy byly prováděny tak, jak jsou popsány a uvedená data pravdivá, tedy taková, jaká byla vskutku naměřena či spočtena. Nakonec ještě, že praktické úkony práce jsem vskutku vykonal já, krom přípravy vzorků k elektronové mikroskopii a pořízení jejich snímků.

V Olomouci dne 30. dubna 2021

Jan Stehlík

## Poděkování

V první řadě děkuji svému vedoucímu práce **profesoru Liboru Kvítkovi** za vše, co mne naučil a za laskavý, trpělivý, leč i důsledný přístup k vedení mé práce. Dále pak jmenovitě **Mgr. Rancové** a **doc. Panáčkoví** za úpravu vzorků k elektronové mikroskopii a **Mgr. Stráské** za jejich vyhotovení. Rovněž **všem zaměstnancům Katedry fyzikální chemie** za jejich vlídný přístup a **všem svým vyučujícím** za znalosti a schopnosti, jež mi předali. Děkuji rovněž svému **otci**, nejen za neustálou všeobecnou podporu, již mi, spolu s **matkou**, poskytuje, leč i za odbornou pomoc v oblasti grafického a formálního zpracování práce a za vydatnou pomoc s citacemi. Za neustálou duševní podporu a sílu nejen k práci děkuji **své milé dívce, Magdaléně Fraňkové**. Závěrem připojuji největší poděkování, a sice veliký dík **daňovým poplatníkům České republiky**, kteří mi tak štědře umožňují studovati a bez nichž by tato práce nemohla vzniknouti. Jim ji také na znamení své vděčnosti tímto věnuji.

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Jan Stehlík
Název Práce:	Katalytická aktivita nanočástic zlata
Typ práce:	bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2021
Počet stran:	51
Klíčová slova:	zlato, nanočástice, katalýza
Počet příloh:	0
Jazyk:	český

### Abstrakt:

Předložená práce se zabývá studiem vlivu velikosti na katalytickou aktivitu nanočástic zlata. Tyto nanočástice byly připraveny redukční metodou za pomoci směsi redukčních činidel  $\text{NaBH}_4$  a hydrazinu. Připravené velikosti se pohybovaly mezi 2 a 11 nm. Dosažené výsledky při studiu jejich katalytické aktivity při redukci *p*-nitrofenolu pomocí  $\text{NaBH}_4$  ukazují, že maximální katalytickou aktivitu mají nanočástice o velikosti 3,5 nm.

## Bibliographical identification

Name and surname of the author:	Jan Stehlík
Title:	Catalytic activity of gold nanoparticles
Type of thesis:	Bachelor
Department:	Department of physical chemistry UPOL
Supervisor:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
The year of presentation:	2021
Number of pages:	51
Keywords:	gold, nanoparticles, catalysis
Number of appendices:	0
Language:	Czech

### Abstract:

The presented work investigates effects on the catalytic efficiency of gold nanoparticles. These nanoparticles were prepared by a reduction method using a mixture of reducing agents  $\text{NaBH}_4$  and hydrazine. The prepared sizes range between 2 and 11 nm. The results obtained in the study of their catalytic activity in reduction of *p*-nitrophenol by  $\text{NaBH}_4$  show that nanoparticles with a size of 3.5 nm have maximum catalytic activity.

# Obsah

Úvod .....	9
Teoretická část .....	10
1    Zlato .....	10
1.1    Historický úvod.....	10
1.2    Chemické a fyzikální vlastnosti.....	10
2    Disperzní soustavy .....	11
3    Koloidní soustavy .....	11
3.1    Rozdělení koloidů.....	12
3.2    Vlastnosti koloidních soustav.....	13
3.2.1    Optické vlastnosti.....	13
3.2.2    Elektrické vlastnosti .....	13
3.2.3    Kinetické vlastnosti .....	14
4    Metody přípravy nanočástic .....	15
4.1    Disperzní metody .....	15
4.2    Kondenzační metody.....	15
4.3    Příprava nanočástic zlata .....	16
4.3.1    Citronanová metoda .....	16
4.3.2    Redukce cukry .....	16
4.3.3    Tetrahydroboritanová metoda .....	16
4.3.4    Využití směsných redukčních činidel.....	17
4.3.5    Zvětšování připravených nanočástic.....	17
5    Metody studia nanočástic.....	17
5.1    UV-Vis spektrometrie .....	17
5.2    Dynamický rozptyl světla .....	18
5.3    Elektronová mikroskopie .....	19
6    Úvod do kinetiky .....	20
6.1    Metody sledování chemické kinetiky.....	20
7    Katalýza .....	22
7.1    Obecně .....	22
7.2    Heterogenní katalýza .....	22
7.3    Katalytické vlastnosti nanočástic zlata.....	23
7.3.1    Modelová reakce této práce .....	24
7.3.2    Výsledky podobných studií.....	25
Praktická část .....	27

8	Použité vybavení .....	27
8.1	Chemikálie .....	27
8.2	Přístroje .....	27
8.2.1	UV-Vis spektrometr .....	27
8.2.2	Zeta-sizer .....	27
8.2.3	TEM .....	28
8.2.4	AAS .....	28
9	Příprava nanočástic .....	28
9.1	Jiné zkoušené postupy přípravy .....	29
9.1.1	Výchozí koloid .....	29
9.1.2	Zvětšování nanočástic .....	29
9.1.3	Použití směsi redukčních činidel .....	30
9.1.4	Úprava vzorků pro mikroskop .....	30
10	Analýza nanočástic .....	31
11	Studium katalýzy .....	31
11.1	Přídavek NaOH .....	32
12	Výsledky .....	33
12.1	Přehled jednotlivých koloidů .....	33
12.2	Shrnutí výsledků .....	42
13	Diskuze .....	43
13.1	Zhodnocení výsledků .....	43
13.2	Zamyšlení nad postupy .....	44
13.3	Kam by se mohla ubíratí další práce? .....	45
14	Závěr .....	46
	Literatura .....	47
	Seznam rovnic .....	51
	Seznam použitých symbolů a zkratk .....	52



## Úvod

Vlastností nanočástic kovů, včetně zlata, bylo nevědomky využíváno již od starověku. Známým příkladem jest tzv. Lykurgův pohár, obsahující ve skle svého těla zlato a stříbro těchto rozměrů, díky kterým přijímá onen předmět různé barvy (zelenou či červenou), v závislosti na tom, ze které strany na něj (vůči pozorovateli) svítí světlo. Detailnějšímu zájmu se však nanotechnologie začala těšit až koncem minulého století, s příchodem instrumentálních technik s dostatečnou úrovní citlivosti, aby umožňovala jejich studium. Od té doby se tato vědní disciplína těší neustálému velkému rozmachu a nachází stále více možností praktického využití od elektrotechniky, přes optiku či medicínu (například k léčbě nádorů), až k organické syntéze, jejíž mnohé reakce jsou již delší čas katalyzovány kovy. V případě heterogenní katalýzy však hraje rozhodující úlohu velikost povrchu katalyzátoru a jelikož zprvée zlato patří mezi velmi drahé kovy a za druhé jest obvykle požadována homogenita reakční směsi, přinášející nanočástice do těchto syntéz doslova nový rozměr, umožňující tak průběh reakcí, které by jinak byly jen těžko myslitelné. Velmi vhodné jsou i v chemickém průmyslu, neboť mají velký potenciál zefektivnit výrobu, a to jak po stránce ekonomické, tedy maximalizovat zisk, tak po stránce tzv. „zelené chemie“, mezi jejíž hlavní principy právě využívání katalyzátorů patří. Zlato navíc, coby inertní prvek nepředstavuje pro životní prostředí zátěž a ani nežádoucí účinky jeho nanočástic na živé organismy nejsou doposud známy.

Nyní již k samotné práci. Na jejím počátku byly vytyčeny následující cíle: příprava řady nanočástic zlata s rostoucí velikostí v řádu jednotek nanometrů, jež budou mít co nejvyšší míru monodisperzity (tedy co nejmenší směrodatnou odchylku); jejich stabilizace a co nejlepší charakterizace; výběr vhodné modelové reakce pro studium katalytické aktivity těchto nanočástic, a nakonec samotné její studium, v závislosti na velikosti těch, kterých částic. Obecně panuje předpoklad, vyjádřitelný slovy „čím menší, tím lepší“. Objevují se však rovněž domněnky, že tomu tak nemusí nutně býti a že křivka popisující katalytickou aktivitu těchto nanočástic by mohla mít své maximum, nacházející se někde v oblasti jednotek nanometrů. Proto také byly zvoleny pro výzkum právě tyto rozměry a samotná práce jest pokusem o potvrzení či vyvrácení oné domněnky.

# Teoretická část

## 1 Zlato

### 1.1 Historický úvod

Kov, spjatý s lidskou civilizací již od jejích počátků a zároveň jeden z vůbec nejdéle známých prvků periodické soustavy. Jest doloženo jeho zpracování již ve starší době kamenné<sup>[16]</sup> a ve starých náboženských textech (včetně, našemu prostředí nejbližšího, Písma svatého, př. Ex 32; 1-6) vždy zaujímá své podstatné místo. Ve všech kulturách napříč celým světem i dějinami bylo vždy symbolem bohatství a na jeho základě postupně vyrostly peníze a v důsledku i svět takový, jaký jej známe dnes. Dlouhá léta krylo státní měny a do jisté míry tuto funkci stále (alespoň oficiálně) plní.

Proč právě tento kov lidem tak učaroval? Patrně pro svou snadno získatelnou vysokou čistotu a chemickou netečnost – jedná se o jeden z nemnoha prvků, nacházející se v přírodě v nesloučeném stavu, dále pro svou charakteristickou barvu a lesk a neméně významnou úlohu hrála i jeho dobrá mechanická opracovatelnost, díky níž bylo již v dobách starověku hojně využíváno k tvorbě rozličných předmětů, obvykle okrasného či rituálního charakteru (kteréžto dva bývaly ostatně spjaty). Jistou rituální funkci ostatně plní dodnes, coby dominantní kov, z něhož si pořizují snubní prsteny páry snoubenců bez rozdílu národnosti či víry (v bohatších krajích světa, pochopitelně). Jak se možno snadno přesvědčiti v kterémkoli katolickém či pravoslavném kostele, lze jím dobře pozlacovati dřevo a využívatí jej ve formě jemné disperze i v malířství. O notoricky známém neutuchajícím zájmu středověkých (i pozdějších) alchymistů netřeba mluvit.

Výmluvným dovětkem k jeho významu budiž fakt, že ne jeden obyvatel Českých zemí má jisté množství onoho kovu v ústech, coby umělou součást svého chrupu, a z modernějších aplikací se sluší připomenouti využití v elektrotechnice či například v heterogenní katalýze chemických reakcí, již právě bude tato práce zasvěcena.

### 1.2 Chemické a fyzikální vlastnosti

Jak již bylo zmíněno, jedná se o prvek, vyskytující se v přírodě v ryzím stavu, navíc ve formě jediného izotopu (<sup>196</sup><sub>79</sub>Au). Jest velmi chemicky odolné a již na základní škole se učí, že jest rozpustné jen velmi omezenou množinou chemikálií (známou lučavkou královskou či kyanidovými ionty v alkalickém prostředí). Rovněž poskytuje slitiny s některými kovy a hojného využití (mimo jiné k samotné výrobě) doznal již ve starověku jeho amalgám. Pozoruhodná jest jeho elektronegativita (2,54), která převyšuje všechny ostatní kovy<sup>[16]</sup> (viz periodickou soustavu prvků). Elektronová konfigurace základního stavu vyhlíží následovně:  $[_{54}\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$ , preferovanými oxidačními stavy tohoto kovu jsou 0 a III, koordinační číslo (v případě Au<sup>3+</sup>) pak 4, přičemž se obvykle jedná o diamagnetické, čtvercové komplexy (př.:  $[\text{Au}(\text{diars})_2]^{3+}$ )<sup>[15]</sup>, stejného uspořádání se dostává i kyselině tetrachlorozlatité, z níž byly v rámci této práce nanočástice připravovány. Závěrem ještě stojí za pozornost hustota, rovna 19,32 g.cm<sup>-3</sup> (při 20 °C)<sup>[16]</sup> a zejména pak standardní redukční potenciál (Au<sup>3+</sup>/Au; 25 °C), roven +1,69<sup>[12]</sup>. Je dobré si

uvědomiti, že tato hodnota jest velmi vysoká, což s sebou nese (i pro tuto) práci praktické důsledky a užitek.

## 2 Disperzní soustavy

Disperzní soustavou se nazývá systém složený ze dvou a více látek, z nichž jedna jest přítomna zpravidla v nadbytku – tou se rozumí disperzní prostředí, nazývané rovněž dispergens. Druhá pak slove disperzní fáze neboli disperzní podíl či též dispersum. Podle velikosti dispersa bývají děleny tyto soustavy do tří základních skupin<sup>[8]</sup>:

- 1) **Analytické** s velikostí částic menší než 1 nm v průměru. Dominantní interakcí s viditelným světlem jest absorpce. Jedná se o pravé roztoky částic. Jsou termodynamicky stabilní a vyznačují se velmi výraznou difúzí (při porušení rovnováhy).
- 2) **Hrubé**, tvořené částicemi většími než 1  $\mu\text{m}$ . Tyto soustavy jsou zpravidla termodynamicky nestálé – není divu, vždyť entropie se vždy hlásí o svůj podíl na moci. Jednotlivé fáze možno v tomto případě snadno odlišiti pouhým okem (takzvaně „okometricky“) či jednoduchým optickým mikroskopem. Dominantní interakcí jest zde gravitace, jež s sebou nese důsledek, zvaný sedimentace.

Pozornému čtenáři jistě neunikne, že zde vznikla jakási mezera mezi 1 nm a 1  $\mu\text{m}$ , tedy celé tři řády. Ty zůstaly ponechány v tomto výčtu na konec, coby „to nejlepší“, neboť právě sem patří ona „nevelká“ skupina, již bude tato práce věnována:

- 3) **Koloidní**, o nichž bude zvláště pojednáno v následující kapitole.

## 3 Koloidní soustavy

Jak již bylo výše nastíněno, zaujímají rozsah velikostí mezi jedním nanometrem a jedním mikrometrem. Tak jako však nemožno vnímati hranice mezi jednotlivými přírodními vědami příliš ostře, není je vhodné ani zde tvořiti uměle. Ostrost bude naopak požadována v případě elektronové mikroskopie, která bude také zmiňována. Velikosti jsou pouze orientační, mnohem důležitějšími se ukazují jejich vlastnosti.

Zaujímající prostor mezi hrubými a analytickými disperzemi, mají v sobě něco z obou těchto skupin. Může se jednat o pravé roztoky vysokomolekulárních látek či o částice vzniklé z většího množství drobnějších. V závislosti na velikosti částic disperzní fáze zde může dominovati buď absorpce záření či jeho rozptyl, a obdobně buď difúze nebo sedimentace (v tomto případě však hraje velikost roli orientační, ustupujíc vlivu hmotnosti).

Vzhledem k své velikosti, jsou koloidní částice již – na rozdíl od analytických – filtrovatelné. V následujících kapitolách budou tyto vlastnosti postupně probrány a následně bude navázáno možnostmi jejich využití.

### 3.1 Rozdělení koloidů

Koloidy se obecně dělí do skupin podle fáze disperzního prostředí a fáze disperzního podílu. V případě dvoufázové soustavy, existuje celkem devět kombinací. Vzhledem k tomu, že soustavy plyn-plyn netvoří fázové rozhraní, zbývá jich osm a jejich přehled přináší následující tabulka (č. 1).

**Tabulka 1: Rozdělení koloidních soustav**

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Název soustavy
Plynné	Kapalná	Mlha
	Pevná	Dým
Kapalné	Plynná	Pěna
	Kapalná	Emulze
	Pevná	Lyosol
Pevné	Plynná	Tuhá pěna
	Kapalná	Tuhá emulze
	Pevná	Tuhý sol

Vhodno však zdůraznit, že toto rozdělení uvažuje pouze dvě fáze. Kombinací přirozeně existuje mnohem více, příkladně kouř, tvořený kapalnou i pevnou fází, rozptýlenými v plynu. Z názvoslovného hlediska nemožno opomenouti poznámku, že každý koloid, jehož disperzním prostředím jest plyn, nese souhrnný název aerosol.

Jako zajímavost na toto místo patří připomenutí v úvodu zmíněného Lykurgova poháru<sup>[5]</sup>, coby příkladu tuhého solu, a sice koloidních částic zlata a stříbra, rozptýlených ve skle (za předpokladu zachování představy skla, coby tuhé látky).

Další text bude zaměřen pouze na systémy s kapalným disperzním prostředím a dispergovanou látkou v pevné fázi, nazývané jedním slovem lyosoly. Patří sem tři základní typy koloidů.

Prvním z nich jsou koloidy ireverzibilní, zvané též lyofobní či fázové, neboť jejich fázové rozhraní jest ostré. Obvykle jsou termodynamicky nestabilní - snadno ireverzibilně koagulují, pročež musí býti přidána stabilizující látka, pokud má býti takovýto koloid získán a zachován. Jedná se obvykle o jednoduché anorganické sloučeniny či přímo prvky (kovy či příkladně síru).

Druhou skupinu představují koloidy reverzibilní, též lyofilní, s neostrým fázovým rozhraním. Tyto koloidy jsou stabilní a jejich koagulace vratná. Jedná se převážně o pravé roztoky vysokomolekulárních organických sloučenin. Mohou býti využívány pro stabilizaci nestabilních ireverzibilních koloidů.

Třetí skupinou jsou asociativní koloidy, příkladně micely, které vznikají sdružením molekul s rozdílnou hydrofilitou na svých protějšších koncích, které se orientují tak, aby povrchové napětí rozpouštědla bylo co nejmenší.

Někdy bývá vymezována ještě jedna samostatná skupina, a sice gely, které svou strukturou prostupují celým disperzním prostředím.

Předmětem zájmu této práce budou právě lyofobní soly, s velikostí částic disperzního podílu v jednotkách nanometrů, přičemž prostředím bude voda.

Zde se sluší ještě dodat, že rozptýlené částice o velikosti mezi jedním a sty nanometry jsou označovány slovem nanočástice.

## 3.2 Vlastnosti koloidních soustav

### 3.2.1 Optické vlastnosti

S elektromagnetickým zářením reagují koloidní soustavy dvojným způsobem, první interakcí jest absorpce záření (při níž dochází k změně energetických stavů částice), druhou pak rozptyl tohoto záření. Přestože se oba tyto způsoby vyskytují u téhož koloidu vedle sebe, jeden z nich zpravidla převažuje, což jest dáno chemickou povahou částice, jejím tvarem, a zvláště pak rozměrem.

Rozptyl světla<sup>[8]</sup> na koloidních částicích bývá popisován Rayleightovým vztahem, tradičně zapisovaným s veličinou zvanou polarizabilita, která závisí na objemu částic, permitivitě vakua a indexu lomu. Pro názornost zde však bude onen vztah uveden v rozepsaném tvaru, tedy s dosazením za polarizibilitu:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{9\pi^2 v^2}{r^2 \lambda^4} \left( \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right)^2 \quad (1)$$

Levá strana rovnice značí poměr záření prošlého (nerozptýleného) k původnímu,  $v$  objem jedné částice,  $r$  vzdálenost od detektoru,  $\lambda$  vlnovou délku daného záření a  $n_r$  relativní index lomu. Tento vztah však platí pouze pro kulově symetrické částice, jejichž průměr jest menší než  $1/20$  vlnové délky použitého světla.

V závislosti na velikosti částice může elektromagnetické záření příslušné vlnové délky vyvolat rezonanci vodivostních elektronů. Při ní dochází k synchronizaci jejich pohybu. Pro udržení oné synchronizace jest však zapotřebí energie, kterou částice získá absorpcí záření právě té vlnové délky. Toto absorbované záření se nazývá lokalizovaným povrchovým plasmonem a má velký význam pro studium nanočástic kovů<sup>[5]</sup>, neboť se vyznačuje velmi silnou schopností absorbovat a rozptylovat světlo, jehož frekvence vyvolá rezonanční stav. Tato frekvence závisí na chemické podstatě částice (v tomto případě se jedná o zlato), její velikosti a tvaru. Jelikož se zmíněné rezonanční frekvence mezi sebou v závislosti na uvedených veličinách liší, představuje sledování jejich hodnot pomocí UV-Vis spektrometrie dobrou příležitost pro zkoumání koloidů nanočástic kovů a jejich sloučenin. Pokud se vychází z aproximace kulových částic, možno mezi sebou dobře porovnávat vzorky a orientačně odhadovat podle polohy maxima velikost částic, jakož i polydisperzitu podle tvaru absorpční křivky.

### 3.2.2 Elektrické vlastnosti

Ač jsou nanočástice čistého kovu elektroneutrální mohou získati náboj, a sice adsorpcí iontů na svůj povrch. K této vrstvě se přibližují protiiony, které vzniklý elektrický náboj vyrovnávají, a vzniká tak elektrická dvojvrstva. Tyto protiiony tvoří dvě vrstvy: pevně vázanou, zvanou Sternova a odlehlejší vrstvu difúzní, která jest podstatně širší. Při pohybu částice vůči prostředí jest elektrická dvojvrstva vystavena rychlostnímu spádu, pročež dochází k uvolnění slabě vázaných protiiontů difúzní vrstvy, v důsledku čehož se pak částice opět projeví jako elektricky nabitá – získá takzvaný elektrokinetický (či též  $\zeta$ -) potenciál. Tato vlastnost jest klíčovou v kontextu stability, neboť všechny nanočástice v roztoku nesou takto získaný náboj stejného znaménka a elektrostatické odpuzování tak brání adhezním silám v koagulaci částic<sup>[9]</sup>.

### 3.2.3 Kinetické vlastnosti

Hlavním jevem této kapitoly jest Brownův pohyb. Jedná se o neustálý, neuspořádaný pohyb koloidních (či i některých větších) částic, způsobený narážením molekul rozpouštědla (jež jsou výrazně lehčí a samy podléhají tepelnému pohybu) do těchto útvarů. Jak již bylo zdůrazněno, tento pohyb jest neuspořádaný. Lze se tedy oprávněně domnívati, že za určitý čas urazí sledovaná částice nenulovou vzdálenost a zároveň, že tento pohyb nebude rovnoměrný přímočarý. Celková trajektorie, jíž částice urazila, však není pro pozorovatele tak důležitá, jako samotná vzdálenost dvou bodů: výchozího a cílového. Pro popis onoho pohybu tak byla zavedena veličina zvaná střední posuv částice, která odpovídá právě této vzdálenosti.

Difúze pak může býti chápána jako důsledek Brownova pohybu. Pro připomenutí, se jedná o pohyb částic vyrovnávající gradient různého druhu (koncentrační, teplotní, aj...). Jest tedy přímým nástrojem vlády entropie nad světem a její důsledky člověka obklopují všude. Pro děje zde studované bude zásadní spád koncentrační. Pro popis tohoto jevu platí jednoduchá rovnice, známá jako I. Fickův zákon.

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

Kde  $dn/dt$  představuje množství difundované látky za určitý čas,  $S$  plochu kolmou na směr difúze,  $D$  difúzní koeficient a  $dc/dx$  koncentrační spád.

Pro popis dějů (i celého světa) však entropie sama o sobě nestačí. Její vláda jest totiž omezena mocnou soupeřkou, zvanou energie, kteráž jest pevně spjata se silami. Další z forem pohybu se proto bude zabývati důsledkem silového působení na částici v tíhovém poli (relativisté odpustí, chvilkovou sprostou představu gravitace, coby síly). Následujícím uvažovaným pohybem částic jest jejich, tentokráte orientovaný, pohyb ve směru působení tíhové síly, ať se již jedná o zemskou gravitaci nebo o tíhové pole odstředivky. Vlivem těchto sil mají částice sklon k usazování neboli sedimentaci. Rovnice pro oba případy jsou naprosto analogické, neboť země představuje z tohoto pohledu jen zvláštní případ odstředivky. Proto bude uvedena pouze jedna, obecnější, rovnice:

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{v\omega}{2k_B T} (\rho - \rho_0)(x_2^2 - x_1^2) \quad (3)$$

kde  $c_2/c_1$  značí podíl koncentrací v oblasti 2 (směr sedimentace) a 1 (původní koncentrace),  $v$  v objem sedimentující částice,  $\omega$  úhlovou rychlost otáčení,  $k_B$  Boltzmannovu konstantu,  $T$  termodynamickou teplotu,  $(\rho - \rho_0)$  rozdíl hustot a  $x_1, x_2$  vzdálenosti příslušných hladin od osy otáčení.

Vznikl zde krásný spor dvou jevů. Na jedné straně snaha o vyrovnání koncentrace v celém objemu, na straně druhé snaha o usazení všech částic na dně nádoby. Vždy se o slovo hlásí oba jevy. Navrch má však vždy obvykle jeden z nich (tak jako u soupeření absorpce záření s jeho rozptylem). Existuje však i tzv. hypsometrický vztah, kde se tyto kinetické oba příspěvky vyrovnají. O tom, který to bude zde rozhoduje hmotnost dané částice.

Pro tuto práci jest sledování kinetických vlastností důležité v souvislosti s jednou z metod jejich studia, a sice s měřením dynamického rozptylu světla, o němž bude na příslušném místě pojednáno.

## 4 Metody přípravy nanočástic

Nanočástice či obecně částice koloidních rozměrů připravujeme různými způsoby, z nichž však každý může být zařazen do jedné z následujících kategorií: disperzní či kondenzační metody.

### 4.1 Disperzní metody

Disperzními, též fyzikálními, metodami se rozumí postupy založené na přípravě nanočástic z větších celků. Může se jednat o mechanické drcení v mlýnech, rozbíjení větších struktur ultrazvukem či například účinkem obloukového výboje.<sup>[13]</sup> V současnosti nejužívanější jest pak skupina metod založených na působení vysokoenergetického laserového záření na danou látku – tzv. laserová ablace<sup>[20]</sup>.

Výhoda těchto metod tví v nepřítomnosti činidla i jakéhokoli vedlejšího produktu, tedy další chemické látky, jež by znečišťovala výslednou směs. Výsledkem jest tak (v ideálním případě) chemicky čistý koloid, tedy pouze dvousložková směs disperzního prostředí a jedné dispergované látky.

### 4.2 Kondenzační metody

V případě kondenzačních (tedy chemických) metod se vychází z analytických disperzí, jejichž disperzní podíl bude srážen. Zde jest obecně nutným předpokladem použití značně odlišné poměry reaktantů od stechiometrických – jinak vzniká suspenze hrubé sráženiny. Záleží i na způsobu přidávků, což by mělo být bráno v úvahu při optimalizaci vlastní metody, a bude o něm ještě pojednáno na příslušném místě v praktické části. Dodatečným přidáváním solí daného kovu může být, v závislosti na koncentraci, dosaženo kontrolovaného růstu nanočástic či destabilizace koloidu a vzniku hrubé disperze.

### 4.3 Příprava nanočástic zlata

Před vlastním přehledem několika vybraných metod bude nejprve shrnuto několik obecných zásad. Zlato bývá obvykle do reakční soustavy dodáváno ve formě roztoku  $H[AuCl_4]$ . Vzhledem k ireverzibilitě koloidů kovů musí být rovněž přítomen nějaký stabilizátor, který se adsorbuje na povrch vzniklých nanočástic. Tuto roli plní příkladně různé rozpustné polymery. Třetí základní složkou jest redukční činidlo. Nutno též věnovati pozornost volbě rozpouštědla. Mimo zmíněných chemikálií se mohou přidávati ještě některé další, sloužící příkladně k úpravě pH. Jak již bylo výše uvedeno, pracuje se s poměry reaktantů velmi vzdálenými od stechiometrických (příčemž reaktantem v nadbytku bude redukční látka), rovněž koncentrace by měla být dostatečně nízká.

#### 4.3.1 Citronanová metoda

K přípravě nejen zlatých nanočástic bývá hojně využíváno coby redukčního činidla citronanu<sup>[5]</sup>. Coby poměrně slabé redukční činidlo reaguje za laboratorní teploty obvykle pomalu, pročež se většinou pracuje za zvýšené teploty<sup>[1, 18]</sup>. Citronan sám může sloužiti i jako stabilizátor. Využívá se jej rovněž k přípravě nanočástic jiných než kulových tvarů, jakož i v postupech se směsnými redukčními činidly<sup>[2]</sup>.

#### 4.3.2 Redukce cukry

Cukrů, coby slabých redukčních činidel, bývá hojně využíváno zejména k přípravě nanočástic stříbra<sup>[22]</sup>, může jich však být použito i pro přípravu podobných struktur ze zlata. Opět se jedná o slabá redukční činidla, takže i zde platí, že reakce probíhá po dobu dosti dlouhou a obvykle jest (v případě využití u zlata) reakční směs zahřívána. Na rozdíl od citronanu takovéto reakční uspořádání vyžaduje přidavek stabilizátoru. Příkladem cukrů, jichž se takto využívá, může být maltóza či glukóza.

#### 4.3.3 Tetrahydroboritanová metoda

V tomto případě na sebe bere úlohu redukovadla tetrahydroboritan sodný<sup>[4]</sup>, tedy naopak silné redukční činidlo. Reakce tohoto typu probíhají velmi rychle, což znesnadňuje jejich kontrolu. Proto bývají studovány zpravidla za laboratorní nebo, častěji, snížené teploty (což s sebou nese – jest-li snížena až pod teplotu tuhnutí vody - požadavky na úpravu rozpouštědlové soustavy). V případě této skupiny metod jest rovněž nutno přidati stabilizátor. Ve zmíněném článku plní tuto funkci polyethylenglykol (PEG).



#### 4.3.4 Využití směsných redukčních činidel

Tato metoda spočívá v postupném přidavku dvou redukčních činidel<sup>[2]</sup> do reakční směsi, přičemž v prvním případě se zpravidla jedná o činidlo silnější, jež rychle vytvoří velmi malá zárodečná centra a druhé slabší, umožňující pozvolné narůstání částic okolo těchto center. Vhodnou kombinaci představují například tetrahydroboritan sodný s hydrazinem. Přístupy tohoto typu slibují lepší kontrolu průběhu reakce a více možností jejího ovlivnění.

#### 4.3.5 Zvětšování připravených nanočástic

Pro výzkum katalytické aktivity nanočástic v závislosti na jejich velikosti jest třeba mít připravenou řadu koloidů o odlišných, dobře definovaných rozměrech částic, s co nejnižší měrou polydisperzity. Toho lze dosáhnouti dvojím způsobem. Zaprvé přípravou samotných koloidů od začátku, mírnou úpravou podmínek (poměrů reaktantů), při snaze o zachování chemického složení jednotlivých vzorků v nejvyšší možné míře. Druhý přístup, časově poněkud náročnější, představuje přípravu výchozího koloidu s co nejmenšími částicemi a jejich postupné zvětšování krok po kroku.

Množství přidané soli zlata možno spočítati následovně. Na základě znalosti hmotnosti zlata ve výchozím koloidu a velikosti jednotlivých částic možno určit jejich počet v soustavě. Ten již zbývá jen vynásobiti rozdílem objemů nanočástic požadované velikosti a původních, kteréžto objemy lze snadno spočítati ze známého vztahu pro objem koule (případně pomocí integrálního počtu).

Jako zdroj zlata může býti použita stejná zlatitá sůl, z které se vychází při přípravě výchozího koloidu. Redukční činidlo však nutno voliti opatrněji. Přídavek silného, jakým jest třeba onen  $\text{NaBH}_4$  by způsobil příliš rychlou redukci zlatitých iontů, s následkem vzniku nových zárodečných center a vedl by tak jednak k nedosažení požadovaného zvětšení, a rovněž pak k zvýšení polydisperzity soustavy. Bývá proto voleno slabších činidel, příkladně cukrů, a celá reakce pak probíhá oproti předchozí po delší dobu.

## 5 Metody studia nanočástic

### 5.1 UV-Vis spektrometrie

Dříve hojně nazývána rovněž spektrofotometrie, podle konvence IUPAC se však již doporučuje tento název nepoužívat. Obecná metoda založená na reakci záření viditelné a ultrafialové oblasti s látkou. Těmito interakcemi jsou: absorpce (či naopak) emise fotonů elektronovým obalem nebo – v případě koloidů – jejich rozptyl (viz oddíl 3.2).

Tato metoda pracuje s prvním ze zmíněných dějů, tedy s absorpcí a sleduje pokles intenzity záření, procházejícího vzorkem. Kvantitativně tento pokles popisuje veličina zvaná transmitance ( $T$ ), která jest dána vztahem:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

kde  $T$  značí transmitanci,  $I_0$  intenzitu výchozího záření, a  $I$  intenzitu záření prošlého vzorkem.

Z praktického hlediska se však využívá spíše jejího záporného desítkového logaritmu, tedy veličiny zvané absorpce ( $A$ ), neboť tato veličina přímo závisí na molární koncentraci sledované látky, jak vyplývá z následující rovnice:

$$A = c \varepsilon_\lambda l \quad (5)$$

Kde  $A$  představuje absorpenci,  $\varepsilon_\lambda$  molární absorpční koeficient při určité vlnové délce ( $\lambda$ ),  $c$  molární koncentraci dané látky a  $l$  optickou dráhu či, prakticky řečeno, šířku kyvety.

Tento vztah nese název Lambertův-Beerův zákon, a jest pro svou jednoduchost a značnou praktickou využitelnost jedním z nejdůležitějších výpočetních vztahů analytické chemie. Nutno zde podotknouti, že se však jedná o zákon limitní, a proto oblast jeho využitelnosti spadá pouze k roztokům dostatečně nízké koncentrace.

K této technice se rovněž sluší poznamenati, že se jedná o dobrý nástroj kvantitativní analýzy (vyžadující kalibraci). Pro kvalitativní analýzu již není tak vhodným, neboť spektra strukturně podobných látek se do značné míry překrývají.

Pro studium kovových nanočástic tví jeho použitelnost ve sledování rudého či modrého posuvu absorpčního maxima, a tedy první rychlou orientační techniku ku zjištění, zda po úpravě podmínek vznikají větší či menší částice. Teoretické pozadí bylo probráno výše, v souvislosti s povrchovým plasmonem.

K vyhodnocování množství dané látky ve vzorku, přesněji jejího úbytku, však tato práce rovněž metody UV-Vis spektrometrie využívá. Ne však k „pozorování“ samotných nanočástic zlata, nýbrž *p*-nitrofenolu, při zkoumání jejich katalytické aktivity.

Jak bylo výše uvedeno, v některých případech výrazně převažuje nad absorpcí záření jeho rozptyl. Pro sledování posuvu absorpčního maxima není (pro účely této práce) rozhodující, jakým způsobem došlo k oslabení intenzity vysílaného záření, ostatně rezonance povrchového plasmonu v sobě zahrnuje oba. Pro úplnost však nutno dodat, že existují i podobné techniky, založeny pouze na měření rozptylu záření. Nazývají se turbidimetrie a k ní komplementární nefelometrie. Na sledování rozptylu světla jest ostatně založena i následující technika (ač její teoretické pozadí jest poněkud obtížnější než u výše zmiňovaných metod).

## 5.2 Dynamický rozptyl světla

Dynamickým rozptylem světla (DLS) se rozumí metoda založená na měření intenzity rozptýleného záření nanočásticemi a jeho interferenčním zesílení či zeslabení vlivem Brownova pohybu (viz oddíl 3.2.3). Nejedná se přitom o jedno měření, ale o sérii postupných, probíhajících v určitém čase. K velikosti částic slouží Stokesův-Einsteinův vztah:

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

Kde  $D$  značí difúzní koeficient,  $k_B$  Boltzmannovu konstantu,  $T$  termodynamickou teplotu,  $\eta$  viskozitu soustavy a konečně  $r$  poloměr částice.

Nutno však bráti v úvahu, že tento vztah platí pro kulově symetrické částice, protože jiná symetrie částic stejné velikosti vede k odlišným výsledkům.

Tento rozptyl jest sledován v čase a z této závislosti lze získat difuzní koeficient  $D$ . Podle průběhu korelační funkce možno také usuzovati na přítomnost jedné či více frakcí velikosti částic. K samotnému vyhodnocování velikosti se však v tomto případě již tak nehodí, protože pro polydisperzní systémy není k dispozici zcela přesný model pro popis korelační funkce. Disperze nanočástic zlata představuje koloid lyofobní, a tedy termodynamicky nestabilní. Aby byla další práce s ním principiálně možná, musí býti něčím stabilizován (obvykle polymerní látkou). Tento stabilizátor však sám zaujímá v prostoru jisté místo, čímž částice zvětšuje a výsledná velikost, již přístroj ukáže, tak neodpovídá skutečnosti. Proto se této rychlé metody využívá k získání orientačního přehledu o polydisperzitě, avšak k jednoznačnému vyhodnocení velikosti jest třeba sáhnouti po jiné metodě. A tou jest elektronová mikroskopie.

### 5.3 Elektronová mikroskopie

Nejjednodušším způsobem, jak si prohlédnouti malý objekt velkého zájmu se jeví – zcela logicky - klasická optická mikroskopie. Pokud však pozorovatele zajímají částice v řádu nanometrů, bude omezen vlnovou délkou světla, a to natolik, že využití této metody zkrátka nepřipadá v úvahu. Pomocnou ruku zde ale podává kvantová mechanika, a její částicový dualismus, díky němuž může býti elektronu přisouzena vlnová podstata a vytvořena metoda zcela analogická optické mikroskopii. Nu, a tato metoda skutečně již vytvořena byla a nazývá se elektronová mikroskopie.

Tato práce využívá tzv. transmisní elektronovou mikroskopii (TEM), což jest „ta jednodušší“ z oné rodiny mikroskopických technik, a jest založena na průchodu záření (tedy elektronů) tenkou vrstvou sledované látky – tedy přesně jako v optické mikroskopii. Jen instrumentace jest zde poněkud náročnější.

Nyní přichází řada na pár základních praktických skutečností o této metodě. Měřené vzorky jsou nanášeny na uhlíkové sítky s měděnou „kostrou“. Uhlíkové proto, že elektronový mikroskop zobrazuje pouze kovy a uhlík tak představuje dobrou volbu pro neinterferující nosič vzorku. S tím souvisí i mikroskopování organických látek – ty jest nutno nejprve pokoviti. K dosažení co nejlepšího rozlišení jest nutná vysoká frekvence elektromagnetického vlnění spojeného s pohybujícími se elektrony, již jest dosahováno vnějším elektrickým polem, frekvence jest pak přímo úměrná vloženému napětí.

Celou věc však komplikuje jeden fakt: aby bylo popsané měření proveditelné, musí býti prováděno ve vysokém vakuu. To jednak přináší technické komplikace při konstrukci i údržbě mikroskopu, jakož i předcházení poruchám a celou metodu tak výrazně prodražuje, na druhé straně s sebou nese požadavek na dokonale vysušený vzorek. Což může představovati potíže,

neboť vysušování představuje další operaci, která mění zkoumanou soustavu a v důsledku tak nemusí nanesený vzorek odpovídati původní kapalné soustavě.

## 6 Úvod do kinetiky

Tato kapitola slouží jako jistý předstupeň či odrazový můstek pro následující text o katalýze. Chemická kinetika jest vědní disciplínou, zabývající se průběhem a rychlostí chemických reakcí. V širším slova smyslu by mohly býti analogicky sledovány i příkladně fázové přechody, avšak v takovém případě by přívlastek „chemická“ již nebyl právoplatně vlastním.

Nyní bude probána základní sledovaná veličina, tedy rychlost reakce, definovaná jako úbytek množství reaktantů (či ekvivalentně jako přírůstek množství produktů) za určitý časový interval. Matematicky lze tento vztah zapsati následující diferenciální rovnicí:

$$v = - \frac{1}{r} \frac{dc_R}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dc_P}{dt} = k(T) c_R^\rho \quad (7)$$

kde  $v$  značí rychlost reakce,  $r, p$  příslušné stechiometrické koeficienty a  $dc/dt$  změna koncentrace za určitý časový úsek.  $k(T)$  pak představuje rychlostní konstantu (která jest funkcí teploty) a  $\rho$  dílčí řád reakce. Pro zjednodušení jest zde uvažována jednoduchá reakce, v níž vzniká z jednoho reaktantu (R) jeden produkt (P).

Z praktického hlediska je využívána ve výpočtech spíše okamžitá molární koncentrace než látkové množství.

Součet dílčích řádů reakce poskytne její celkový řád. Reakce vyšších řádů bývají pochopitelně obtížněji popsatelné, pročež mezi chemiky vládne snaha vše, pokud možno, zjednodušiti na kinetiku prvního řádu. Proto bude uvedena pouze rovnice popisující rychlost takovéto reakce:

$$- \frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (8)$$

v níž  $c_A$  představuje koncentraci látky A (reaktantu) a ostatní veličiny mají shodný význam, jako v rovnici předešlé.

### 6.1 Metody sledování chemické kinetiky

Metody studia chemické kinetiky možno v principu rozdělit do tří skupin, na základě toho, jakým způsobem probíhají.

První skupinou jsou metody statické, vhodné pro sledování relativně pomalých reakcí, u nichž jest chyba, způsobená manuálním prováděním jednotlivých úkonů a případnou prodlevou mezi zahájením reakce a měření, zanedbatelná. Tyto metody jsou založeny na postupu smísení všech

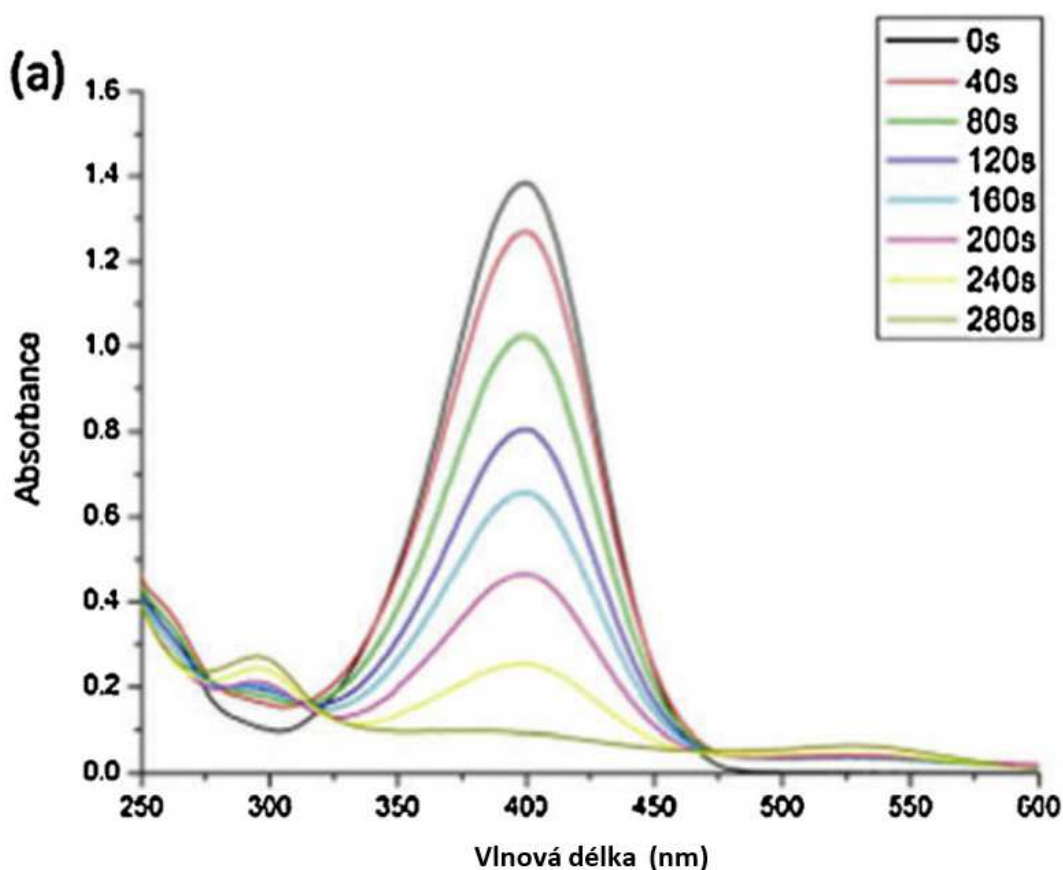
reaktantů sledovaného reakčního kroku v měrné cele, například kyvetě UV-Vis spektrometru, zahájení měření a sledování změn odezvy reakční soustavy v čase.

Druhou skupinu představují metody průtokové. Jejich výhoda spočívá v automatizaci celého procesu, která předchází výše popsané chybě. Reakční směs zde protéká měrnou trubicí s čidly, takže na rozdíl od předchozí metod jsou zde jednotlivá měření i prostorově oddělena.

Do třetí skupiny patří takzvané relaxační metody, založené na měření přechodů mezi jednotlivými energetickými stavy. Bývá jich využíváno pro výzkum „nejrychleji“ běžících reakcí.

Jelikož modelová reakce této práce probíhá v řádu minut, jest chyba spojená se zahájením měření zcela zanedbatelná, pročež se zde využívá metody statické, jejíž konkrétní postup bude popsán v praktické části.

Obrázek 1 představuje UV-Vis spektrum redukce *p*-nitrofenolu – modelové reakce této práce. Na tomto místě však není důležité, o jakou reakci se jedná. Slouží zde pouze k znázornění sledování chemické kinetiky pomocí statického měření. Jak vidno, maximum absorpční křivky reaktantu v čase klesá, a jelikož absorbance lineárně závisí na koncentraci, lze tímto způsobem snadno určovat rychlostní konstantu (viz rovnici č. 8).



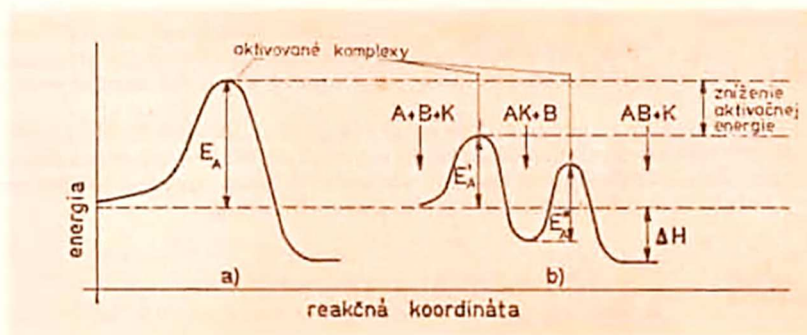
Obrázek 1: UV-Vis spektrum redukce *p*-nitrofenolu<sup>[3]</sup>

## 7 Katalýza

### 7.1 Obecně

„Jeden ze zakladatelů fyzikální chemie, Wilhelm Ostwald, definoval katalyzátor jako látku, která mění rychlost chemické reakce, aniž se sama objevuje v jejím sumárním zápisu.“<sup>[9]</sup>

Pro jednoduchou představu poslouží znalosti fyziky základní školy, a sice základní pohybová rovnice, která definuje rychlost, jako dráhu uraženou za určitý časový úsek. Vzhledem k skutečnosti, že se v případě katalyzátoru nejedná o zázračnou látku, která by dokázala lokálně urychlit tok času, musí změna tkvít v něčem jiném, a sice v uražené dráze. Dle této představy, katalyzátor představuje jakousi „mýtnou bránu“, která otevírá snazší cestu. Po návratu zpět do oblasti zpět chemické kinetiky, může být vyslovena klíčová věta, a sice, že katalyzátor mění mechanismus reakce (tedy cestu od reaktantů k produktům). Trajektorii v tomto případě představuje reakční koordináta. A z následujícího schématu (Obr. 2) jest již jasně vidět odlišnost mezi průběhem reakce katalyzované a nekatalyzované.



**Obrázek 2:** Průběh jednoduché chemické reakce<sup>[23]</sup>: a) nekatalyzované b) katalyzované

Jak vidno katalyzátor vede reaktanty cestou sice delší, ale zato výhodnější, neboť snižuje hladinu aktivační energie (na tomto místě se opět nabízí jednoduchá představa: cesta do mírného či strmého kopce).

Katalýza se dělí do dvou skupin, podle shody či neshody fází. V případě homogenní katalýzy (od níž se další text oprostí) jest katalyzátor ve stejné fázi jako reaktanty, naproti tomu v případě heterogenní ve fázi odlišné.

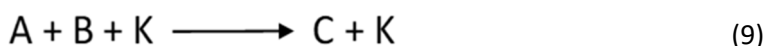
### 7.2 Heterogenní katalýza

Jak již bylo řečeno výše, v případě heterogenní katalýzy, nachází se katalyzátor v odlišné fázi než reaktanty. Důvod, proč se zabýváti právě tímto typem katalýzy není žádnou záhadou: nanočástice zlata (nesoucí funkci katalyzátoru) jsou pevné částice koloidních rozměrů, rozptýlené v kapalném prostředí. Naopak reaktanty (v uvažovaném případě) se nacházejí rozptýlené v analyticky disperzních systémech, tedy ve formě pravých roztoků.

Z pohledu mechanismu nutno uvažovati, že aby reakce proběhla katalyzovaně, musí dojít k adsorpci alespoň jednoho z reaktantů na povrch katalyzátoru.

Vzhledem k tomu, že se v případě heterogenní katalýzy užívá obvykle katalyzátorů v tuhé fázi a cílem chemiků (zejména pak cílem průmyslníků) zůstává použití co možná nejmenšího množství těchto látek, vyvstává nutnost, docílit struktury s co možná největším povrchem při konstantní hmotnosti. Proto mezi obvyklé formy patří materiály velmi porézní, jemně práškové či - jako v tomto případě – částice s velikostmi v řádu nanometrů.

U toho typu katalýzy bývají rozlišovány dva základní mechanismy<sup>[7]</sup>: Langmuirův-Hinschelwoodův a Elayův-Ridealův. K jejich vysvětlení slouží jednoduchá reakce, kde ze dvou reaktantů (A, B) vzniká jeden produkt (C), za přítomnosti katalyzátoru (K).



V případě prvního jmenovaného dochází nejprve k adsorpci obou reaktantů na katalyzátor, na něm proběhne reakce a poté se uvolní výsledný produkt, přičemž dochází k regeneraci katalyzátoru a kruh se uzavře. Možno zde nalézt jistou analogii s enzymatickým průběhem katalýzy. Ostatně i samotný kinetický popis se podobá rovnici Michaelise a Mentenové<sup>[7]</sup>.

$$v = \frac{k_r K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (10)$$

kde  $v$  představuje rychlost reakce,  $k_r$  rychlostní konstantu reakce,  $K_A$ ,  $K_B$  adsorpční konstanty složek reaktantů (A a B) a  $p_A$ ,  $p_B$  jejich parciální tlaky. Tlaky se v rovnici objevují proto, že tento model vychází z představy plynných reaktantů a tuhé katalyzátoru. Pro výpočet v roztoku mohou být nahrazeny příslušnými rovnovážnými koncentracemi, respektive aktivitami.

Druhý typ se liší právě prvním krokem. Dochází u něj k selektivní adsorpci pouze jednoho z reaktantů, s kterýmžto komplexem (AK) reaguje volný reaktant B. Následně opět přichází odštěpení produktu.

$$v = \frac{k_r K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} \quad (11)$$

Značení veličin se shoduje s předchozí rovnicí. Jak vidno, zde se (logicky) situace zjednodušuje o jednu adsorpční konstantu.

### 7.3 Katalytické vlastnosti nanočástic zlata

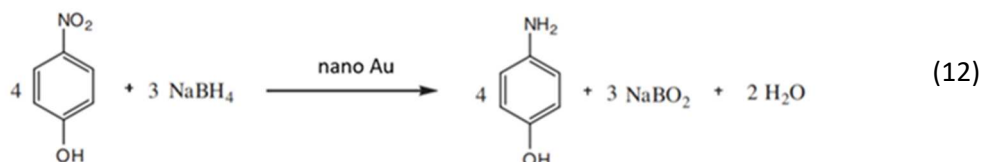
Během základního výzkumu nanočástic, bylo zjištěno, že zlato v této formě má výborné katalytické účinky v oxidačně-redukčních reakcích, a to i při běžných teplotách, z nichž se největšímu vědeckému zájmu těší redukční reakce různých nitroderivátů<sup>[3]</sup>, neboť tyto látky (ve

formě emisí) představují zátěž pro životní prostředí, jsou toxické a mnoho z nich patří mezi prokázané lidské karcinogeny.

Další výhodou pro zlato představuje jeho stabilita (viz vysoký kladný redukční potenciál), pročež se s ním dobře pracuje a nehrozí zde omezení dobou jeho životnosti tak jako u jiných kovů (příkladně mědi). Za zmínku stojí i fakt, že mimo katalýzy samotným zlatem, našly jeho nanočástice uplatnění i v mnoha směsných katalyzátorech, zejména pak ve společnosti platinových kovů<sup>[21]</sup>.

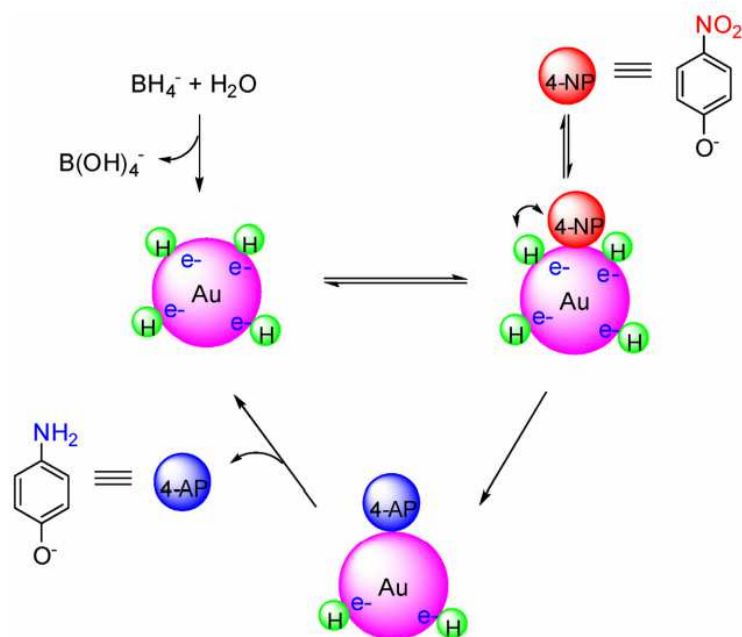
### 7.3.1 Modelová reakce této práce

Pro tuto práci byla za modelovou reakci zvolena redukce *p*-nitrofenolu, která se již osvědčila, coby standardní reakce pro podobné studie<sup>[3,14]</sup>, dobře běží za laboratorní teploty, jest rovněž dobře spektrometricky sledovatelná a i z pohledu tzv. zelené chemie se jeví volbou celkem vyhovující.



Tato reakce probíhá mechanismem Langmuirovým-Hinschelwoodovým, a sice následovně. Nejprve dochází k adsorpci redukčního činidla (na povrch nanočástice), načež se adsorbuje i *p*-nitrofenol. V následujícím kroku dojde jeho redukci na povrchu vázaným vodíkem, vzniklým hydrolýzou  $\text{BH}_4^-$ . Na závěr se produkty reakce opět uvolní (desorbují) z povrchu katalyzátoru, regenerující jej tak. Jelikož jsou kroky zahrnující adsorpci a desorpci rychlé a vratné, o průběhu celé reakce rozhoduje vlastní reakční krok, tedy redukce *p*-nitrofenolu, jenž jest zároveň rychlost určujícím krokem. Poznámka: Celý tento odstavec jest volnou parafrází části článku<sup>[6]</sup>.





**Obrázek 3:** Schéma katalyzované redukce *p*-nitrofenolu<sup>[3]</sup>

### 7.3.2 Výsledky podobných studií

V článku<sup>[6]</sup>, z něhož byl čerpán postup pro stanovení katalytické aktivity v praktické části, sloužila coby modelová reakce redukce *p*-nitrofenolu, která zde byla popsána v předchozím oddíle. Velikosti částic katalyzátoru se pohybovaly v rozpětí od 6,2 do 21,8 nm. Výsledky ukazují monotónní nárůst katalytické aktivity (na 1 g katalyzátoru) s klesající velikostí nanočástic. Podobný závěr přináší i rozsáhlé review<sup>[3]</sup> zabývající se touto tematikou.

Naproti tomu se však objevují domněnky, že by tento pokles nemusel býti monotónní, ale že by křivka, popisující jej, mohla dosahovati maxima, a to pravděpodobně v oblasti jednotek nanometrů, tedy menší, než jaké byly doposud obvykle zkoumány. Pro toto tvrzení zatím chybí dostatečné experimentální důkazy, avšak objevují se i práce, podporující tuto teorii. Jedna taková<sup>[24]</sup>, pracující s elektrochemickou redukcí dusíku na amoniak, umísťuje ono maximum do oblasti okolo 8 nm.

V jiné práci<sup>[25]</sup>, kde bylo užito zlatých nanočástic vázaných v hydrogelu DNA, se maximum křivky blížilo zleva 4 nm. Zde za modelovou reakci sloužila rovněž redukce *p*-nitrofenolu.



## Praktická část

### 8 Použité vybavení

#### 8.1 Chemikálie

Tabulka č. 2 přináší přehled použitých chemikálií, využívaných hlavní metodou této práce, jejíž výsledky byly vyhodnoceny, jakož i jejich základních charakteristik. Rozpouštědlem byla demineralizovaná voda.

**Tabulka 2: Přehled použitých chemikálií**

Chemikálie	Výrobce	Poznámka
Tetrachlorozlatitá kyselina	Aldrich	Čistota: ≥ 99,9 %
Tetrahydroboritan sodný	Aldrich	Čistota: ≥ 98,0 %
p-Nitrofenol	Lachema-Chemapol	
Polyvinylpyrrolidon	Sigma-Aldrich	Průměrná molekulová hmotnost: 10 000
Hydroxid sodný	Lach-Ner	
Monohydrát Hydrazínu	Sigma-Aldrich	Hmotnostní zlomek: 64-65%; Čistota: 98 %
1-Dodekanthiol	Aldrich	Čistota: ≥ 98,0 %
n-Hexan	Penta	Čistota: ≥ 99,0 %

#### 8.2 Přístroje

##### 8.2.1 UV-Vis spektrometr

K měření UV-Vis spekter bylo využito dvoupaprskového UV-Vis spektrometru typu *Specord S600*, od výrobce *Analytik Jena*. K měření ve viditelné oblasti slouží, coby zdroj záření, wolframová lampa, v ultrafialové pak deuteriová.

##### 8.2.2 Zeta-sizer

Přístroj *ZetaSizer Nano ZS* od výrobce *Malvern Instruments* poskytuje měření k zjišťování velikosti částic a polydisperzity, a sice na principu dynamického rozptylu světla.

### 8.2.3 TEM

Pro úvodní orientaci byl využit katederní transmisní elektronový mikroskop *LVEM 5* od výrobce *Delong Instruments*, pro přesné vyhodnocování pak, rovněž transmisní, *JEOL 2010 H*.

Snímky pořídili Mgr. Alexandra Rancová (z pracoviště KFC) a Mgr. Jana Stráská (z pracoviště RCPTM). K vyhodnocení snímků bylo použito programu *ImageJ*.

### 8.2.4 AAS

K ověření skutečného množství zlata v koloidních směsích metodou atomové absorpční spektrometrie bylo použito přístroje *ContrAA 300* od firmy *Analytik Jena*.

## 9 Příprava nanočástic

Základ postupu byl převzat z článku<sup>[2]</sup>, kdysi vypracovaném na Katedře fyzikální chemie, v němž se využívá směsi dvou redukčních činidel. Tato práce se však s ohledem na předchozí experimenty od onoho vzoru poněkud odchyliła: bylo použito polyvinylpyrrolidonu (PVP), coby stabilizátoru, rovněž pak koncentrace a přídavky zásobních roztoků se lišily. Dále pak bylo upuštěno od využívání citronanu, neboť taková metoda se pro tuto práci neosvědčila.

Postup vyhlížel následovně: Postupně bylo přidáváno zásobních roztoků  $\text{HAuCl}_4$  ( $10^{-3}\text{M}$ ), 3,15 ml PVP (1%), dále demineralizované vody, pak  $\text{NaBH}_4$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) a 4 ml  $\text{N}_2\text{H}_2$  (0,05M). Všechny reaktanty byly přidávány pomalu a za stálého míchání a po přídavku posledního byla soustava ponechána na míchačce ještě pět minut. U výchozích látek bez uvedeného objemu (tedy u zlatité soli a primárního redukčního činidla) se přídavky pro jednotlivé vzorky měnily. Vody pak bylo užíváno k doplnění soustavy na objem 25 ml (mimo případů, kdy byl tento objem přesažen). Konkrétní objemy ukazuje tabulka č. 3 a budou uvedeny rovněž na příslušných místech. V případě všech zásobních roztoků se jednalo o roztoky vodné.

**Tabulka 3: Přídavky reaktantů různých pro jednotlivé koloidy**

Číslo vzorku	Objem (ml)		
	$\text{NaBH}_4$	$\text{HAuCl}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
1	0,1	5,0	12,8
2	0,5	5,0	12,8
3	5,0	5,0	7,8
4	10,0	5,0	2,8
5	30,0	5,0	0,0*
6	0,1	10,0	8,8
7	0,1	15,0	3,0
8	0,1	20,0	0,0**

Přesah objemu: \*17,2; \*\*1,2 ml

Jak vidno z tabulky, v některých případech činil přídavek redukčního činidla množství nezanedbatelné vůči celkovému objemu. Bylo proto porovnáno, zda poskytuje lepší výsledky rychlé vlití celého objemu, či pozvolný přídavek (v řádu desítek sekund). Ukázal se lepším druhý postup.

Obměňováním přídavků výchozích látek byly připravovány (od počátku) nanočástice různých velikostí, bez nutnosti jejich zvětšování.

## **9.1 Jiné zkoušené postupy přípravy**

Úvodní pokusy, zaměřené na základní seznámení s problematikou, sestávaly z přípravy koloidů stříbra z dusičnanu stříbrného. Vyjma této prosté zmínky se tato práce stříbrem již nebude zabývat.

Co se přípravy zlata týče, bylo postupně obměněno vše, vyjma  $\text{HAuCl}_4$ , coby zdroje zlata. Zkoušena tedy byla různá redukční i stabilizační činidla, rozpouštědla, teplota, pH a samozřejmě různé koncentrace i objemy jednotlivých reaktantů.

### 9.1.1 Výchozí koloid

Prvním použitým redukčním činidlem byl citronan sodný (který vyžadoval var pod zpětným chladičem), od něj však bylo brzy upuštěno, neb pro potřeby této práce poskytoval nevyhovující výsledky. Byl proto nahrazen tetrahydroboritanem sodným, který se sice osvědčil, avšak reagoval příliš rychle, což vedlo k částicím příliš velkým a systémům polydisperzním, pročež byla snížena jeho koncentrace a prozkoumána závislost na teplotě. Nejprve práce probíhala za teploty laboratorní, potom za chlazení ledem a následně při definovaných teplotách od  $0\text{ }^\circ\text{C}$  až do  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , což vedlo k požadavku změny rozpouštědlové soustavy: byly vyzkoušeny 30% roztoky lihu, acetonu a okyseleného lihu. Poslední jmenovaný z nich byl nejlepší, avšak snímky z mikroskopu tyto vzorky poskytovaly neinterpretovatelné, proto od nich bylo upuštěno a postupy navráceny k vodnému prostředí.

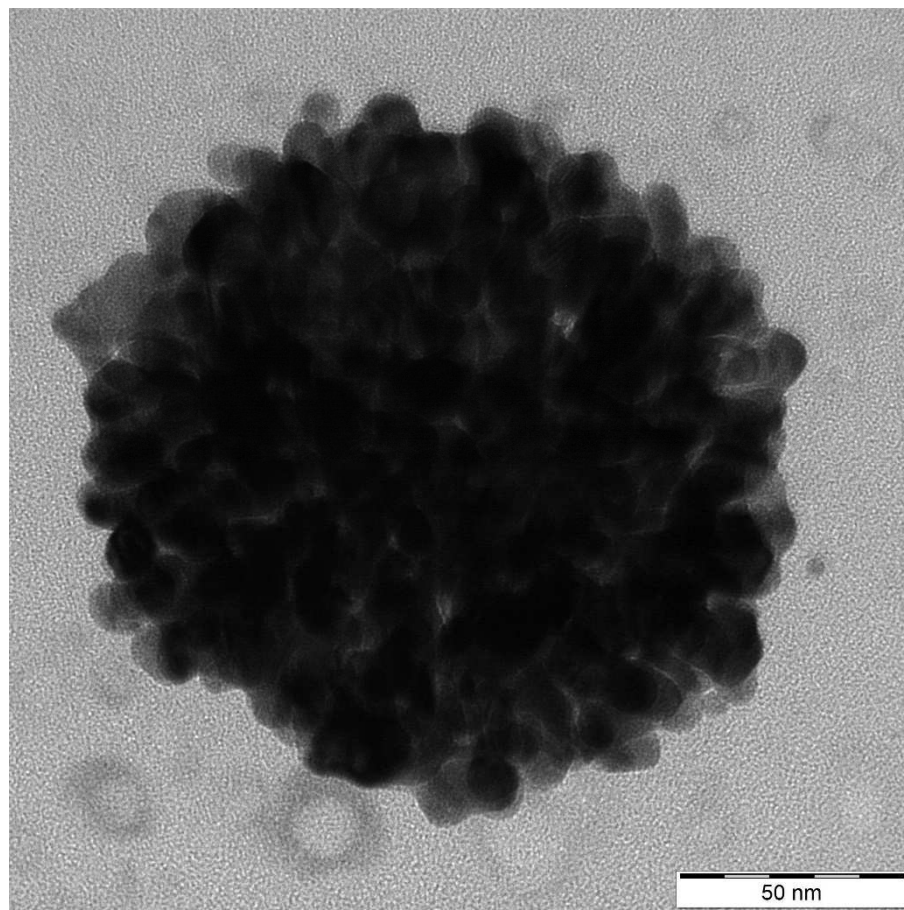
Co se týče stabilizátoru, prvním používaným byl polyethylenglykol, s nímž pracoval i výchozí článek<sup>[4]</sup>. Když se vyskytla potřeba vylepšit stabilizaci, byla obměněna koncentrace polyethylenglykolu a posléze vyzkoušeny následující látky: polyethylenimin, dodecylamin, tosyltriazol, polyvinylpyrrolidon a taninová kyselina. Polyvinylpyrrolidon se osvědčil nejlépe, avšak bylo nutno najít optimální molekulovou hmotnost – příliš nízké stabilizují nedostatečně, příliš vysoké se špatně rozpouštějí ve vodě. Nejlepší volbou se tak ukázala molekulová hmotnost 10000.

V rámci většiny typů postupů bylo zkoušeno i obměňování pořadí přídavku reaktantů.

### 9.1.2 Zvětšování nanočástic

Většina experimentů této práce počítala s možností přípravy monodisperzního výchozího koloidu s co možná nejmenšími částicemi a jejich následné řízené zvětšení v několika krocích.

Zvětšování spočívalo v smísení části výchozího koloidu (či pro další kroky předchozího výsledku) s vypočteným množstvím zlatité soli, přidavkem stabilizátoru pro zachování jeho koncentrace a redukčním činidlem. Použitými činidly byly: citronan sodný, tetrahydroboritan sodný a glukóza. Nejlepší výsledky poskytovala glukóza s pH upraveným hydroxidem sodným na hodnotu přibližně 10. Nevýhodou této metody byla její časová náročnost: každý zvětšovací krok trval pět hodin (k čemuž též bylo nutno experimentálně dojíti) a zvětšování s sebou rovněž neslo požadavek na práci s malými objemy. Největší potíž však představovala časová nestabilita (zprvu slibných) produktů a jejich agregace, což dokládá snímek třetího zvětšovacího kroku (obrázek 4).



**Obrázek 4:** Agregát nanočástic

#### 9.1.3 Použití směsi redukčních činidel

Jak jest patrné z předchozího odstavce, zvětšování se příliš neosvědčilo, proto bylo rozhodnuto přejít k přípravě řady různě velkých částic od začátku, tedy jeden vzorek – jedna velikost.

Prvním redukčním činidlem byl tetrahydroboritan sodný, jako druhé byl vyzkoušen hydrazin a citronan sodný, u něhož byly shodné pokusy provedeny za teploty laboratorní a zvýšené. Osvědčil se hydrazin.

#### 9.1.4 Úprava vzorků pro mikroskop

Jak již bylo zmíněno, hlavní metodou charakterizace nanočástic pro tuto práci bylo použití elektronové mikroskopie. Již u předchozích postupů se občas vyskytly potíže s agregací a často nebylo jasno, kdy přesně k ní dochází. V případě hydrazinové metody se ukázalo, že slévání jednotlivých částic probíhá během vysoušení vzorku na mikroskopovací síťce, protože vzešel požadavek na rychlejší vysoušení, tedy na přenos nanočástic do organické fáze (o čemž pojednává následující odstavec). Krom samotné vody, coby původního prostředí, tak bylo použito vedle sebe n-hexanu a chloroformu, kterážto rozpouštědla obsahovala rozpuštěný 1-dodekanthiol, coby činidlo přechodu mezi fázemi. Rovněž pak byl mikroskopován vzorek vodného koloidu smíšený s alkoholickým roztokem tohoto činidla, coby vzorek kontrolní (líh byl přidán proto, že se 1-dodekanthiol ve vodě nerozpouští).

## 10 Analýza nanočástic

Bezprostředně po přípravě byl vzorek analyzován spektroskopicky, zářením ultrafialové a viditelné oblasti a hned poté metodou DLS. Třetího dne znovu a následně ještě pomocí elektronového mikroskopu. Prvé dvě metody byly orientační, třetí pak poskytovala výsledky, s nimiž se – coby se správnými – dále pracovalo.

Pro elektronovou mikroskopii však musel být vzorek převeden do organické fáze, neboť ve vodné docházelo při vysoušení vzorku k slévání částic a výpověď výsledků tak postrádaly hodnoty.

Převedení do organické fáze<sup>[17]</sup> probíhalo následovně:

Ve 100 ml hexanu (coby organické fázi) bylo rozpuštěno 4,9  $\mu$ l 1-dodekanthiolu. Následně došlo k smísení 2,5 ml tohoto zásobního roztoku se stejným objemem upravovaného koloidu a dvacetihodinovému vytřepávání na třepačce. V případě větších částic však bylo nutno dobu třepání zdvojnásobiti.

## 11 Studium katalýzy

Modelová reakce, popsána v oddíle 7.3.1 teoretické části, probíhá v řádu několika minut. Jest tedy dobře sledovatelná spektrometricky (v oblasti UV-Vis). Celá metoda tak tví v přidavku všech reaktantů do kyvety a zahájení měření současně s přidáním posledního z nich (zde redukčního činidla).

Koncentrace zlata v připravovaných lyosolech jest pro tato měření vhodná a není tedy třeba je řediti.

Měření probíhala na třikráte, přičemž v prvních dvou případech byla zachována přibližně stejná hmotnost zlata ve všech roztocích (a tomu se přizpůsobil jejich přidavek) a ve třetím byl naopak zachován objem přidavku. Tabulka č. 4 ukazuje množství přidaného koloidu v rámci jednotlivých měření.

Nyní tedy k postupu. Do křemenné kyvety byly automatickou pipetou vlitly 2 ml *p*-nitrofenolu ( $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ), následně množství připraveného koloidu dle tabulky č. 4, 30  $\mu\text{l}$  NaOH ( $10^{-3} \text{M}$ ) a nakonec 0,5 ml  $\text{NaBH}_4$  (0,01M), s čímž zároveň započalo měření, které celé trvalo 855 s.

**Tabulka 4: Přidavky katalyzátorů, použité při jednotlivých reakcích studia reakční kinetiky**

Číslo vzorku	Objem (ml)		
	A	B	C
1	0,500	0,250	0,500
2	0,500	0,250	0,500
3	0,500	0,250	0,500
4	0,500	0,250	0,500
5	0,800	0,400	0,500
6	0,250	0,125	0,500
7	0,125	0,065	0,500
8	0,065	0,035	0,500

Spektrum bylo měřeno v rozsahu vlnových délek od 200 do 800 nm, přičemž absorpce *p*-nitrofenolu dosahuje maxima při 400 nm a *p*-aminofenolu (tedy produktu reakce) okolo 300 nm.

Pro vyhodnocování byla z praktických důvodů za výšku základní linie stanovena u všech vzorků hodnota absorbance při vlnové délce 300 nm v čase 0. Případné záporné hodnoty po odečtení základní linie nemají na samotné vyhodnocení vliv, ale po formální stránce byly zaokrouhleny na nulu.

Vzhledem k skutečnosti, že při vysokých hodnotách absorbance jest křivka „zubatá“ a pokles tak ne vždy monotónní, byl zvolen následující způsob vyhodnocení: po odečtení základní linie byla sestrojena katalytická křivka (u vzorků, u nichž to bylo možno) přibližně od času, kdy již dochází pouze k monotónnímu poklesu do času, kdy se absorbance dostane pod polovinu hodnoty v místě počátku vyhodnocování. Pokud během měření nedošlo k dostatečnému poklesu hodnoty absorbance, byl zvolen jiný vhodný (dostatečně široký) interval.

Jelikož reakce bez katalyzátoru běží tak pomalu, že slepý pokus není vyhodnotitelný, bylo nutno využití hodnot naměřených dříve v podstatně delším čase.

### 11.1 Přidavek NaOH

Důvod přidavku NaOH jest následující. Molární absorpční koeficient *p*-nitrofenolu závisí na pH. Roztok využívaného redukčního činidla ( $\text{NaBH}_4$ ) jest zásaditý, a tak na počátku, než se reakce rozběhne, dochází ke kolísání absorbance sledovaného reaktantu, někdy doznávající i nárůstu, pročež vyhodnocování není možné od počátku, ale až od doby přibližně 20 sekund po přidavku redukčního činidla. Úprava pH hydroxidem sodným tento nežádoucí jev do jisté míry potlačuje.

Jako optimální se ukázala koncentrace 0,001 M. Vyšší koncentrace totiž již nepříznivě ovlivňují průběh reakce, inhibující katalyzátor. Naproti tomu experimenty, které byly provedeny



v souvislosti s optimalizací této metody naznačují, že drobné přídavky NaOH mohou naopak zvýšit hodnotu rychlostní konstanty. Jelikož však tato závislost nebyla předmětem studia této práce, nebylo provedeno dostatečné množství experimentů pro jednoznačný závěr. Zde tedy vzniká prostor k dalšímu výzkumu.

Nutno však dodat, že potíž s kolísáním počáteční absorbance nezmizela úplně, došlo pouze k její minimalizaci.

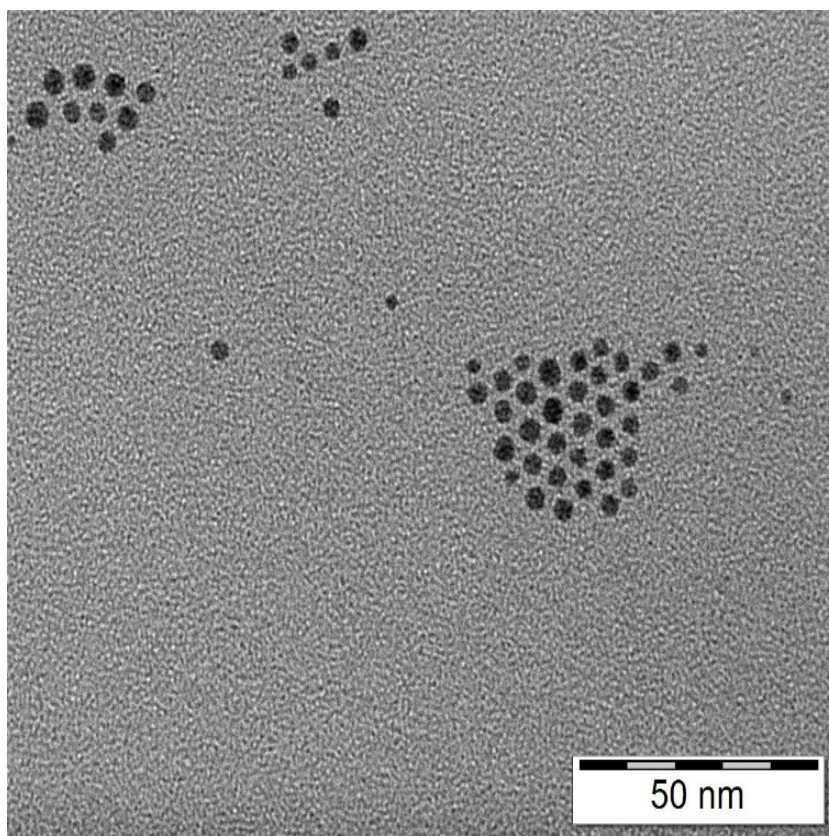
## 12 Výsledky

### 12.1 Přehled jednotlivých koloidů

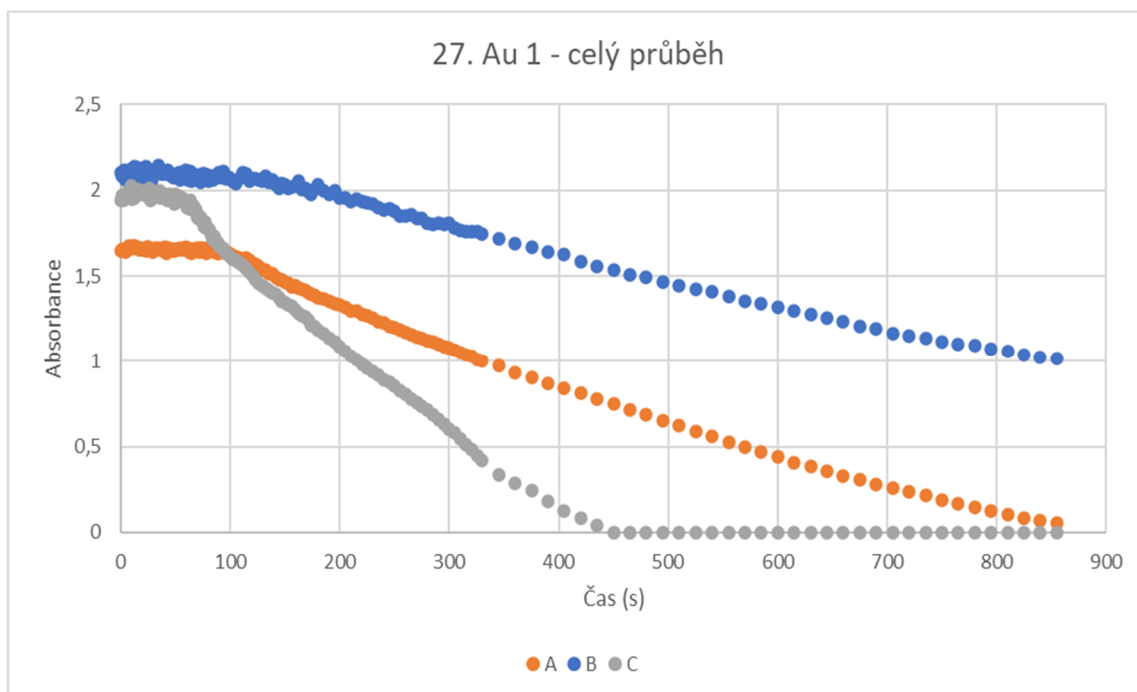
V této kapitole budou představeny fotografie jednotlivých vzorků a jejich kinetické křivky. Tabulka č. 5 přináší vyhodnocení velikosti částic v jednotlivých vzorcích.

*Tabulka 5: Velikost částic v jednotlivých koloidech*

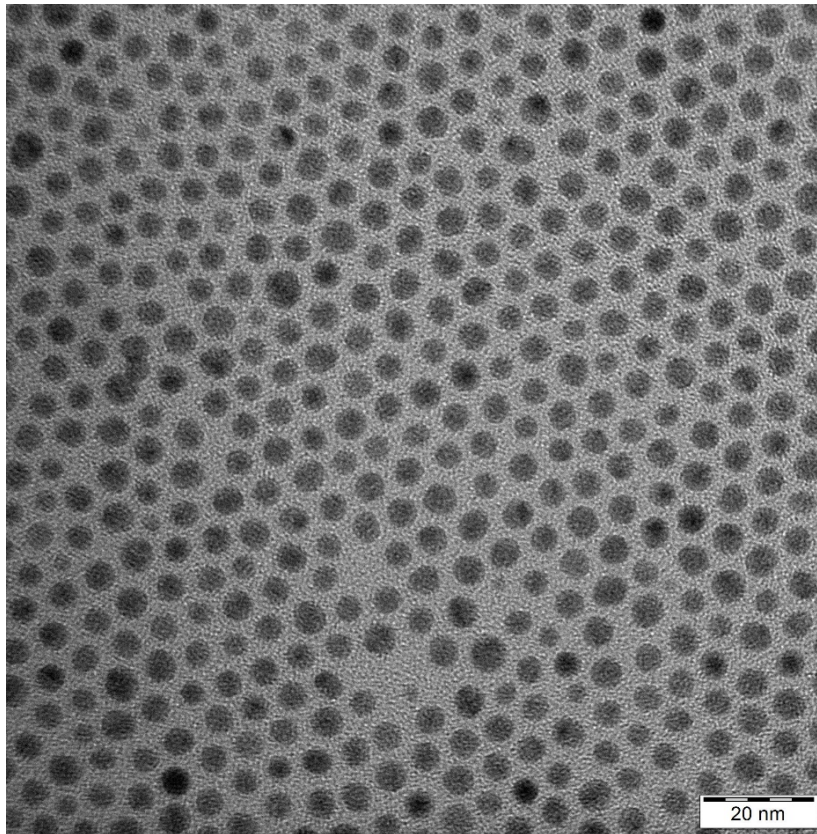
Vzorek (27. Au)		Průměr částic (nm)	Odchylka	Počet měřených částic
5		2,4	0,49	316
3		3,1	0,75	236
1		3,2	0,47	68
4		3,5	0,81	147
2		4,8	0,46	378
6		5,1	1,82	103
8		8,1	2,76	40
7		11,3	2,76	70



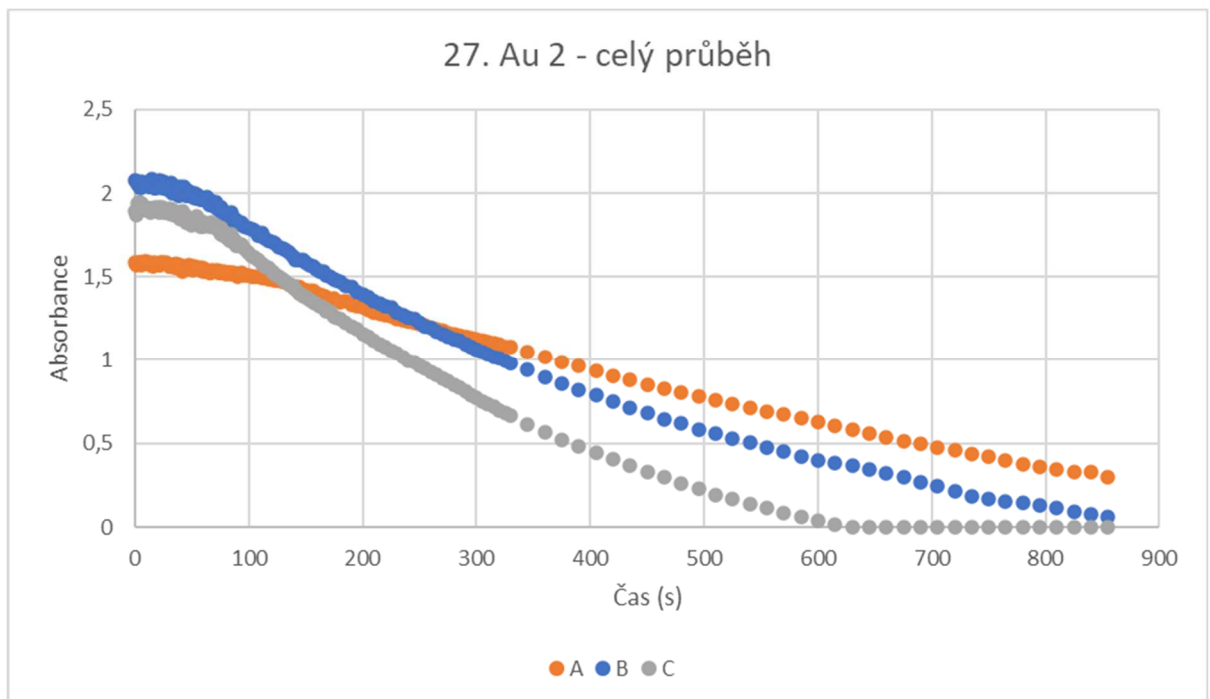
**Obrázek 5:** Vzorek č. 1 – snímek z elektronového mikroskopu



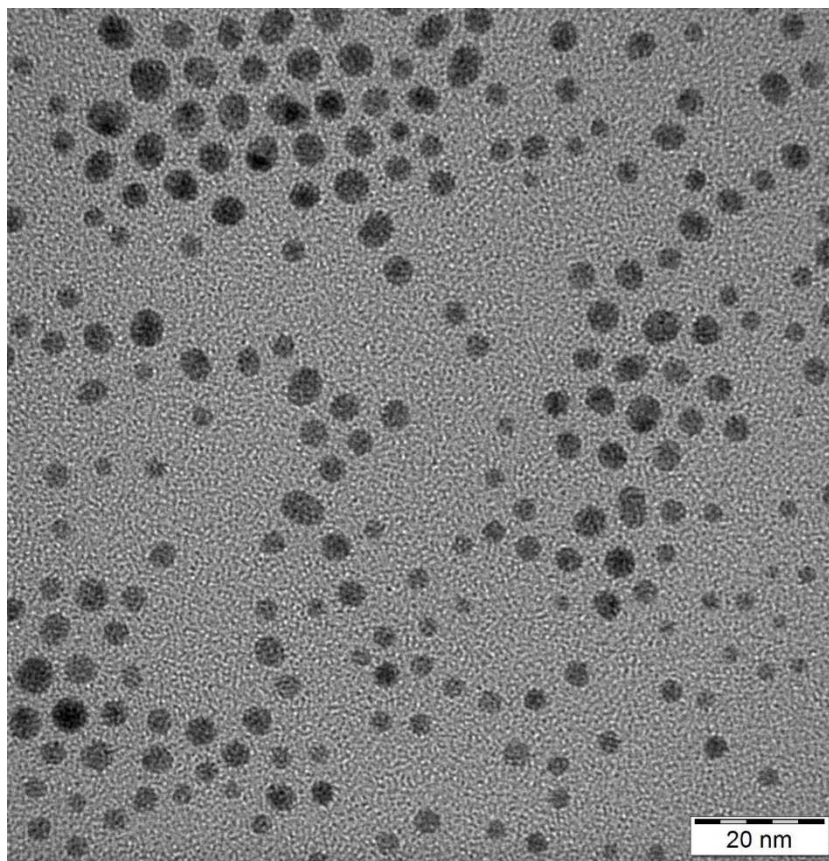
**Obrázek 6:** Vzorek č. 1 – kinetické křivky



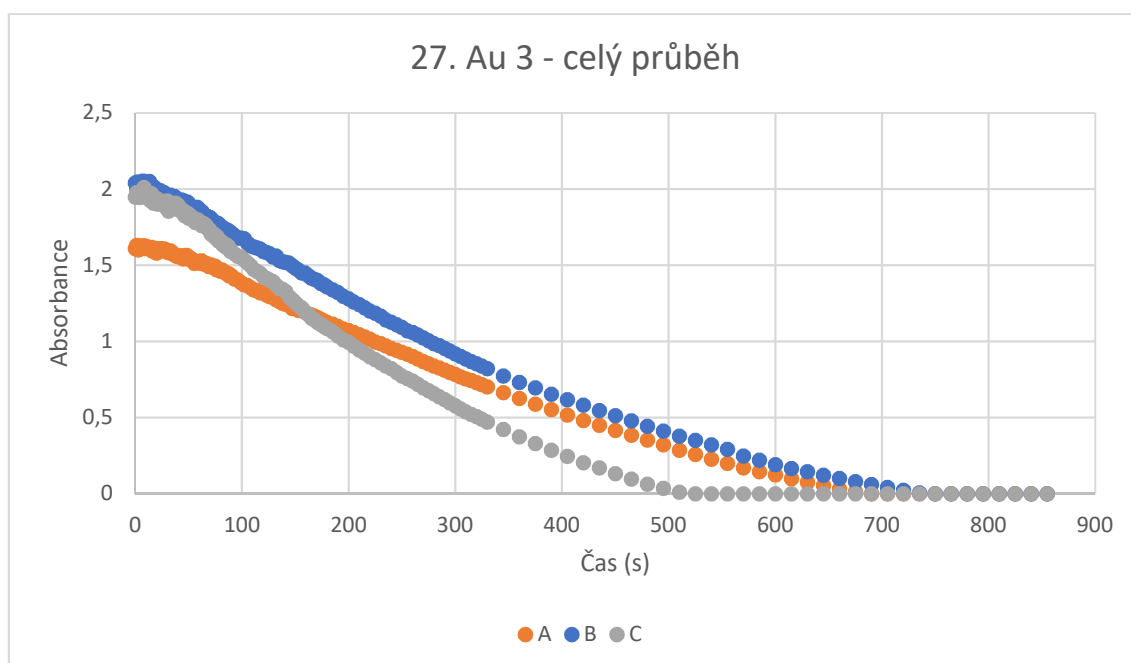
**Obrázek 7:** Vzorek č. 2 – snímek z elektronového mikroskopu



**Obrázek 8:** Vzorek č. 2 – kinetické křivky

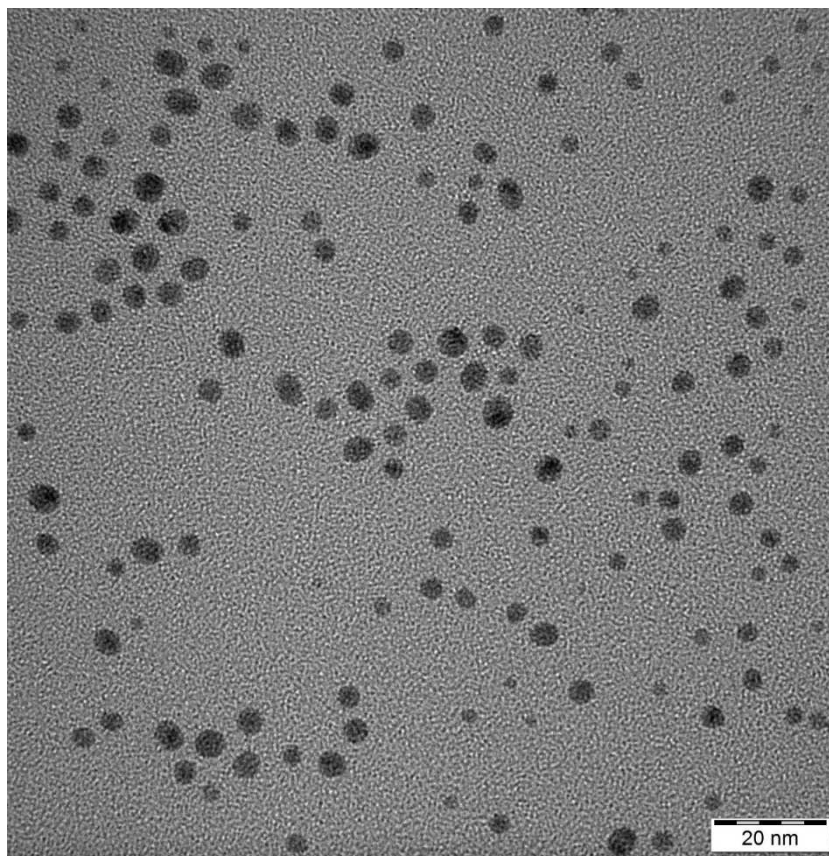


**Obrázek 9:** Vzorek č. 3 – snímek z elektronového mikroskopu

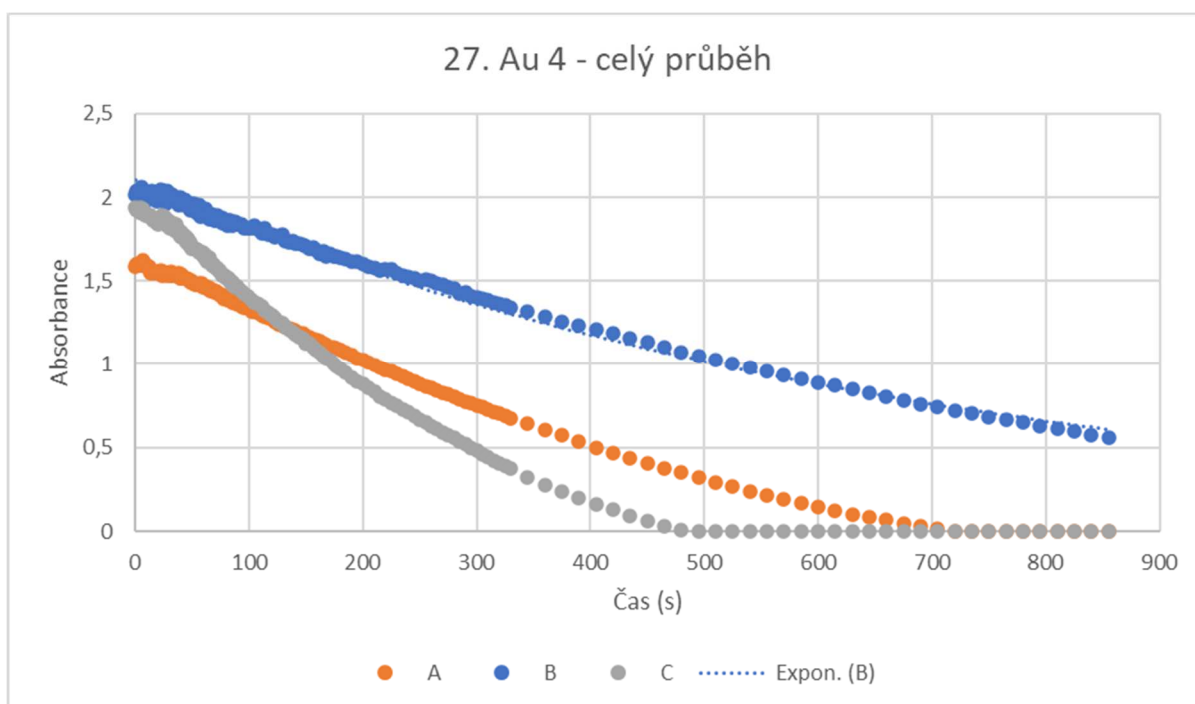


**Obrázek 10:** Vzorek č. 3 – kinetické křivky

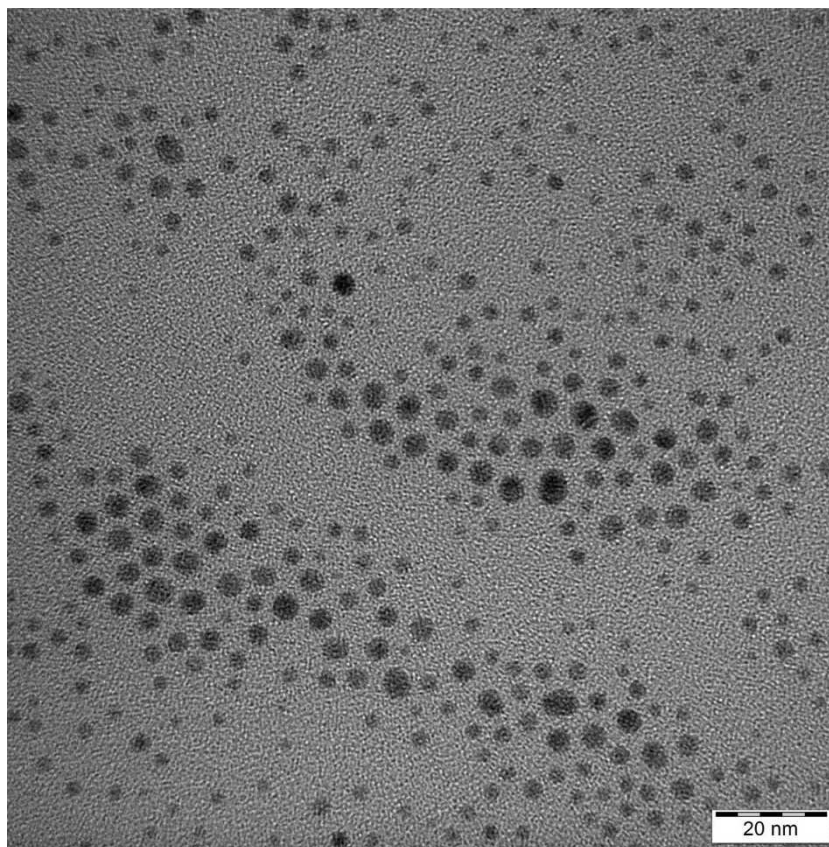




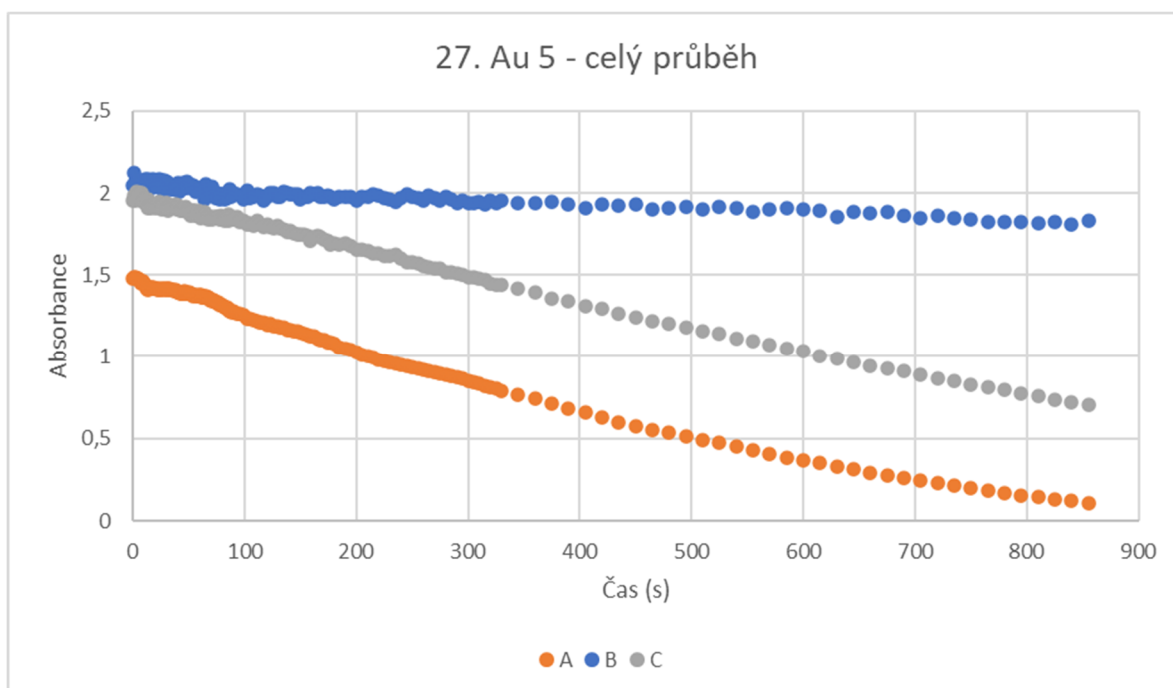
**Obrázek 11:** Vzorek č. 4 – snímek z elektronového mikroskopu



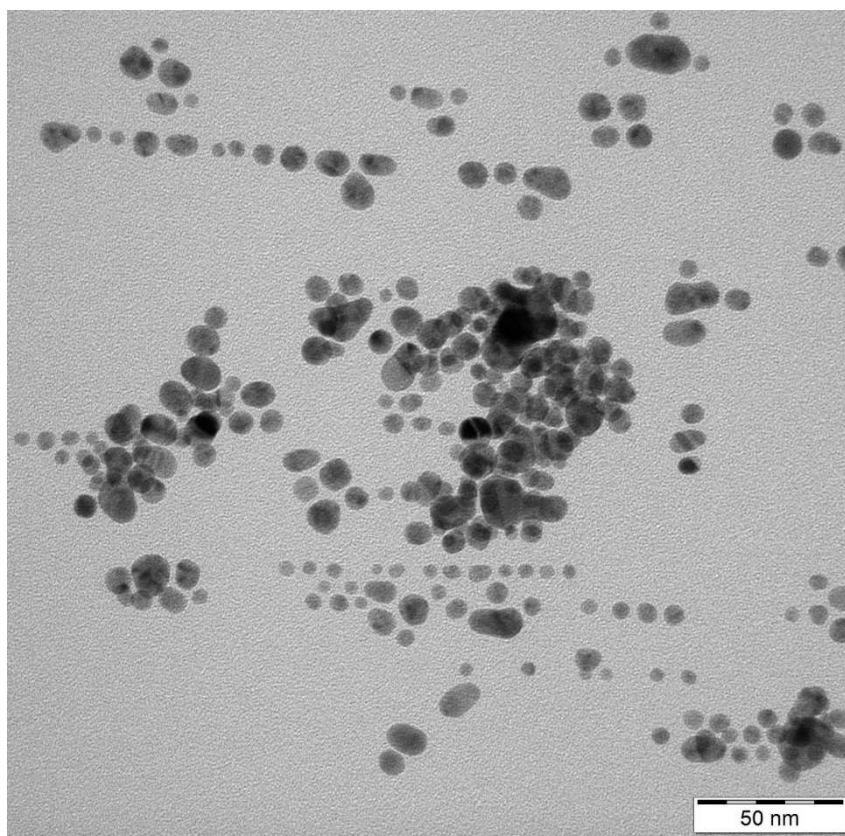
**Obrázek 12:** Vzorek č. 4 – kinetické křivky



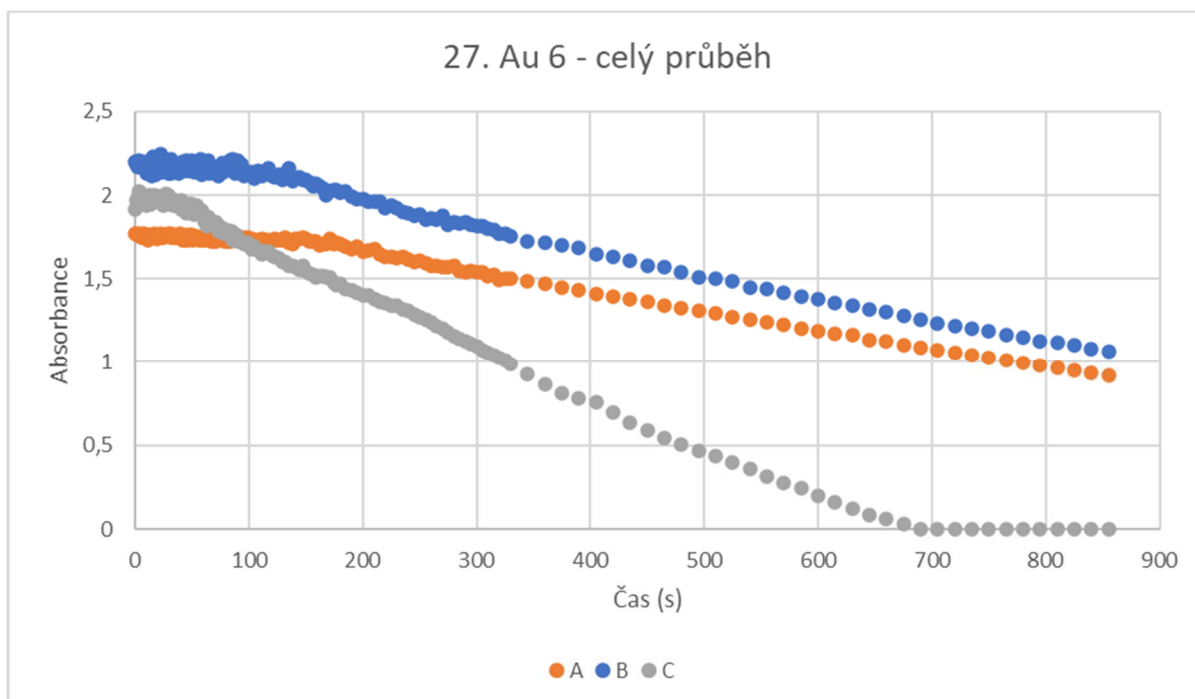
**Obrázek 13:** Vzorek č. 5 – snímek z elektronového mikroskopu



**Obrázek 14:** Vzorek č. 5 – kinetické křivky

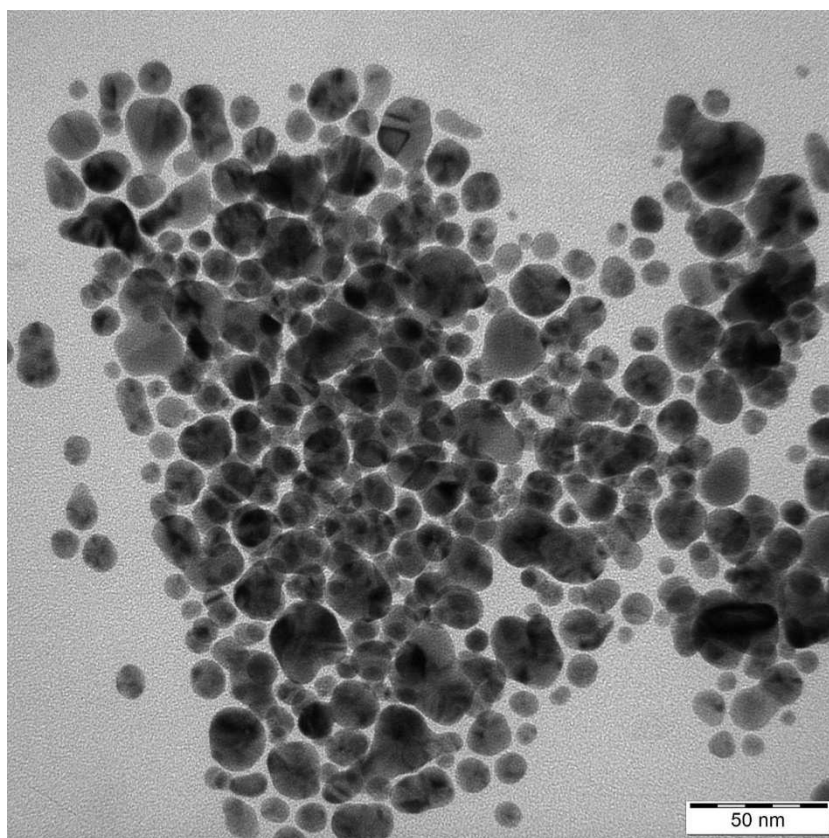


**Obrázek 15:** Vzorek č. 6 – snímek z elektronového mikroskopu

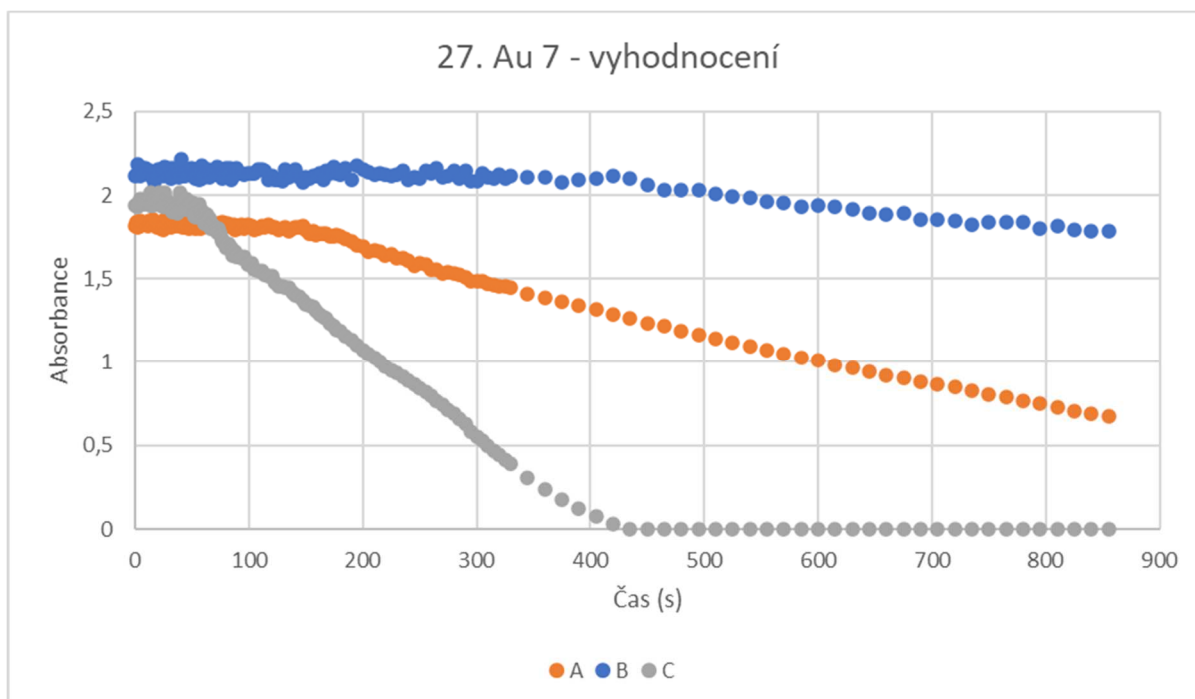


**Obrázek 16:** Vzorek č. 6 – kinetické křivky



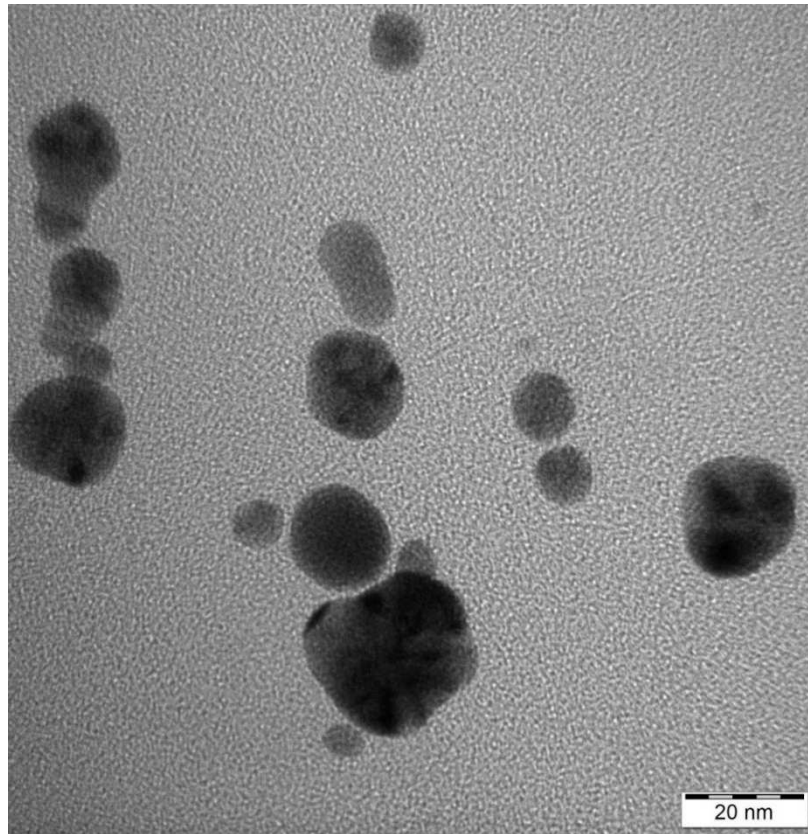


**Obrázek 17:** Vzorek č. 7 – snímek z elektronového mikroskopu

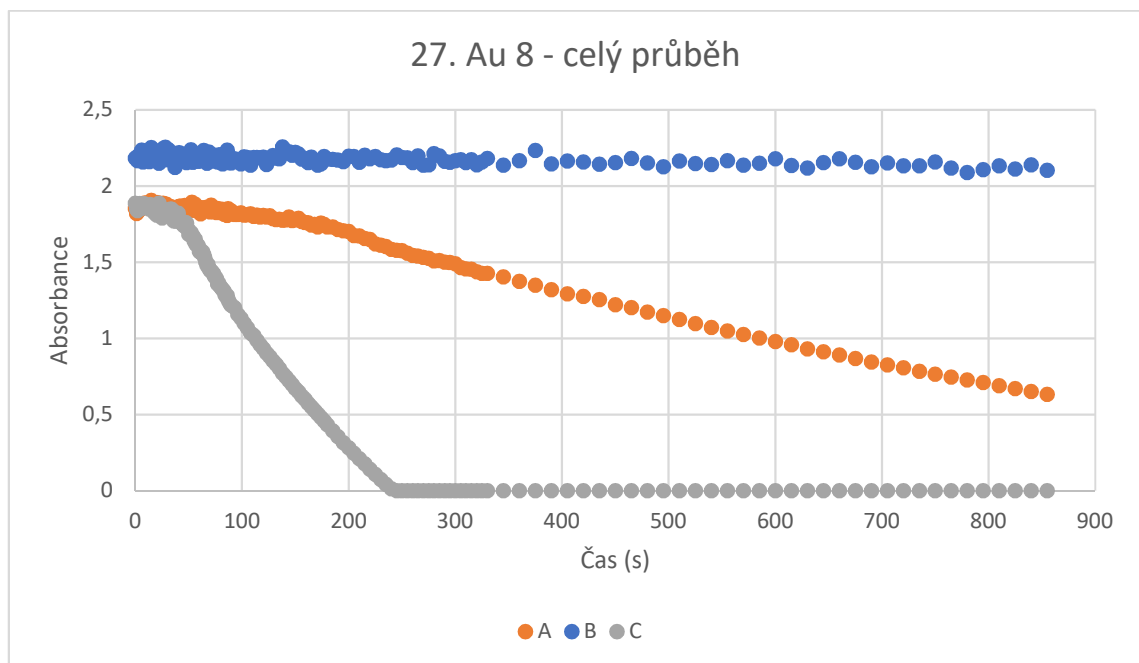


**Obrázek 18:** Vzorek č. 7 – kinetické křivky





**Obrázek 19:** Vzorek č. 8 – snímek z elektronového mikroskopu



**Obrázek 20:** Vzorek č. 8 – kinetické křivky

Jak vidno ze snímků z elektronového mikroskopu, u vzorků větších pěti nanometrů dochází k částečné agregaci.

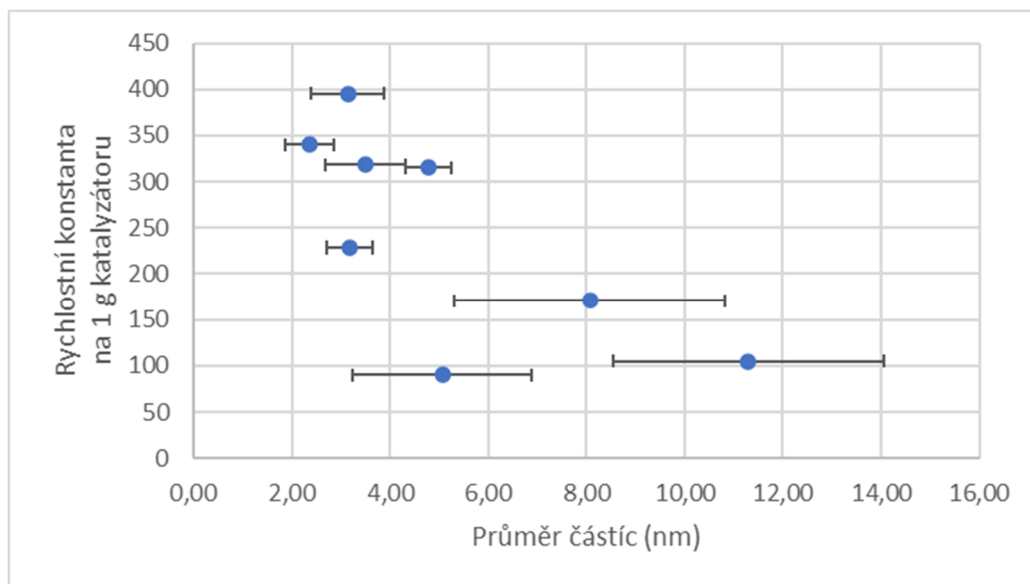
## 12.2 Shrnutí výsledků

Tabulka č. 6 obsahuje přehled velikostí nanočástic ve vzorku a na nich závislé rychlostní konstanty. Jednotlivé vzorky jsou v ní řazeny dle rostoucí velikosti částic.

**Tabulka 6:** Závislost rychlostních konstant na velikosti částic katalyzátoru

Průměr částic (nm)	Rychlostní konstanty (1/g)			
	A	B	C	Průměr
2,4	354	x	327	340
3,1	241	546	399	396
3,2	176	167	344	229
3,5	284	245	426	318
4,8	157	455	333	315
5,1	52	109	109	90
8,1	182	x	160	171
11,3	115	x	94	105

Pro doplnění vhodno zdůraznit, že slepý pokus dosahuje hodnot rychlostní konstanty, oproti reakci katalyzované, o tři řády nižších. V tabulce však není uveden, neboť v tomto případě není možno hodnotu konstanty vztáhnouti na 1 g katalyzátoru.



**Obrázek 21:** Závislost rychlostních konstant na velikosti částic katalyzátoru

Jak vidno, nejvyšších hodnot dosahuje rychlostní konstanta za použití katalyzátoru s velikostí částic 3,14 nm.

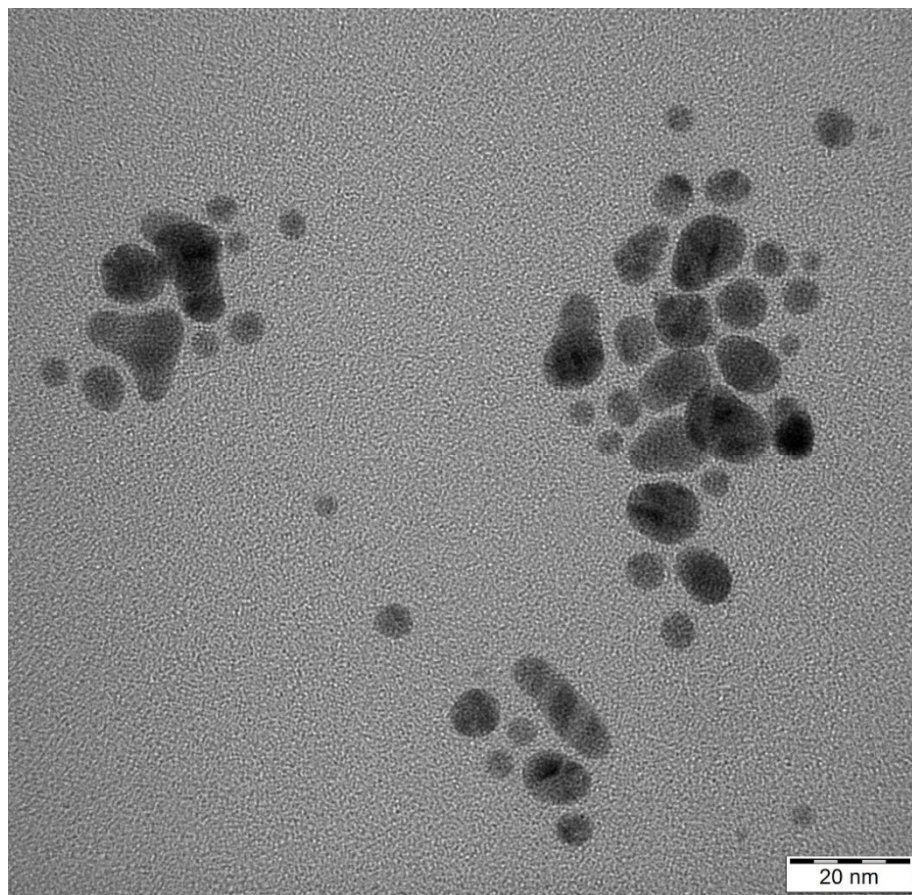
## 13 Diskuze

### 13.1 Zhodnocení výsledků

Závislost velikosti částic na obrázku č. 6 ukazuje na existenci maxima (zubu) na křivce, kteréžto se nachází v oblasti velikostí tří nanometrů. Vyskytuje se zde však potíž: jiný ze série vzorků, lišící se jen o čtyři setiny nanometru, vykazuje hodnoty podstatně nižší. Nabízejí se čtyři možná vysvětlení, jež budou dále uvedeny v pořadí dle rostoucí míry pravděpodobnosti:

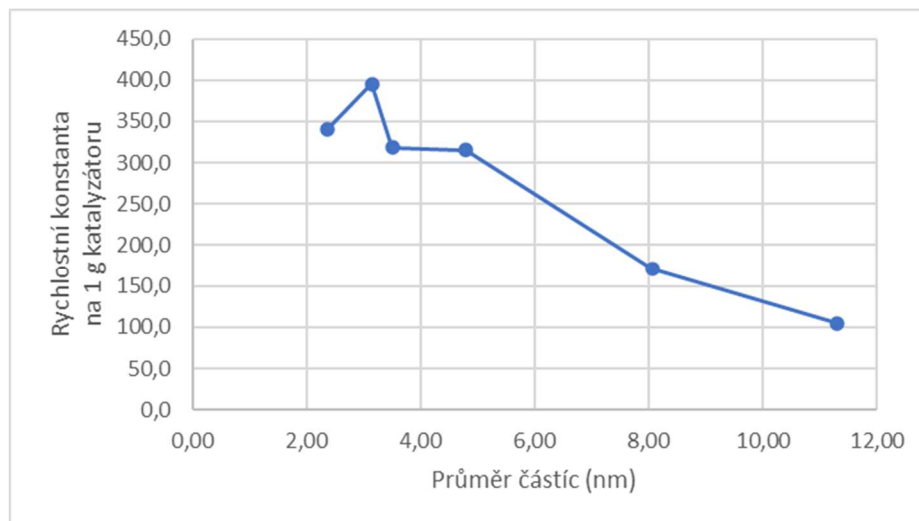
1. Přímá závislost katalytické aktivity na velikosti částic neexistuje.
2. Experimenty byly provedeny či vyhodnoceny špatně.
3. Existuje optimální míra polydisperzity systému, která sama významně přispívá ke katalytickým vlastnostem.
4. Vzorek č. 1 (z dvou porovnávaných, ten s nižší katalytickou aktivitou) obsahuje vedle vyhodnocovaných částic ještě jejich drobné agregáty, vzniklé „slitím“ několika málo částic do sebe, kterážto skutečnost způsobila snížení počtu aktivních částic, oproti stabilním a dobře odděleným částicím ve vzorku č. 3 (kde k podobnému jevu nedochází).

První dvě vysvětlení budou pro další text vyloučeny. Vysvětlení číslo tři představuje sice zajímavou myšlenku, avšak pro ni doposud neexistují žádné podporující důkazy. Za správné bude proto považováno čtvrté možné vysvětlení, podložené následujícím obrázkem (č. 22).



**Obrázek 22:** Slité částice vzorku č. 1

Podobným způsobem může být vysvětlena oproti očekávání nižší katalytická aktivita vzorku č. 6 (s velikostí částic 5,07 nm), který zagregoval podstatně více než vzorky s většími částicemi (tedy vzorky č. 7 a 8). Pokud budou tyto dva vzorky vyloučeny, vznikne závislost podstatně lepší, potvrzující domněnku existence maxima katalytické aktivity a umísťující jej do oblasti v těsné blízkosti tří nanometrů.



**Obrázek 23:** Závislost rychlostních konstant na velikosti částic katalyzátoru po vyloučení vzorků č. 1 a 6

### 13.2 Zamyšlení nad postupy

Zásobní roztoky redukčního činidla ( $\text{NaBH}_4$ ) se mezi sebou lišily. Tato látka jest totiž v roztoku nestabilní, a vzhledem k skutečnosti, že byl k dispozici pouze jeden UV-Vis spektrometr, mohlo být v danou dobu prováděno pouze jedno měření, bylo nutno tyto roztoky obměňovati. Během výzkumné práce Katedry fyzikální chemie UP bylo vyzorováno, že nejlepší redukční schopnosti vykazuje roztok  $\text{NaBH}_4$ , jest-li přidán do reakční směsi 20 až 40 minut potom, co jest připraven<sup>[19]</sup>. Při trvání jednoho měření 855 sekund vidno, že se jeden roztok shodoval pouze pro dvě měření. Různé roztoky však dosahují nepatrně odlišných koncentrací, což však může ovlivnit výsledky měření katalýzy. Kinetická měření (zvláště, jde-li o katalýzu) bývají navíc velice citlivá na jakoukoli (byť náhodnou) změnu podmínek.

Pokud by mělo být zpětně zhodnoceno, co se dalo v práci udělati lépe, nabízí několik možných bodů:

1. Optimalizovati úpravu vzorků před mikroskopováním v počátečních experimentech a pak teprve přejíti k experimentům úpravy přípravy.
2. Pracovati s nižší koncentrací *p*-nitrofenolu.
3. Pracovati na více spektrometrech současně či alespoň upravit měření pro současné měření více vzorků, aby se zabránilo chybě spojené s použitím rozdílných roztoků  $\text{NaBH}_4$ .
4. Připraviti koloidy ve větším množství pro možnost většího počtu (opakování) jednotlivých měření.

### **13.3 Kam by se mohla ubíratí další práce?**

Potíží, na něž tato práce narazila, a jež by vyžadovaly samostatný výzkum či by vhodně doplnily tento jest mnoho. Zde budou uvedeny některé z nich:

- Mnohonásobné zopakování finálních experimentů ku získání lépe vypovídajících výsledků.
- Příprava menších částic pro rozšíření množství experimentálních dat směrem „doleva“.
- Optimalizace pH při měření katalytické aktivity.
- Výzkum teplotní závislosti katalytické aktivity s týmiž vzorky.
- Měření v jiné rozpouštědlové soustavě.
- Zopakování experimentů s jinou modelovou reakcí (nejlépe několika různými).
- Nalezení vhodnějšího stabilizátoru.
- Porovnání chování čistě zlatého katalyzátoru se směsnými.
- Hledání možností využití těchto výsledků.

## 14 Závěr

V rámci této práce byly prozkoumány možnosti přípravy dobře definovaných koloidů nanočástic zlata a jejich stabilizace, z nichž byl vybrán postup vhodný pro další práci, a sice pro kinetická měření. Jednotlivé koloidy byly charakterizovány pomocí elektronové mikroskopie a atomové absorpční spektrometrie, načež byla opakovaně zkoumána jejich katalytická aktivita, kinetickým měřením redukce *p*-nitrofenolu pomocí UV-Vis spektrometrie.

Zpracovaných vzorků bylo celkem osm, z nichž nejlepší katalytické aktivity dosáhl vzorek o velikosti částic  $(3,14 \pm 0,75)$  nm.

Jednotlivé výsledky, tak jak byly uvedeny v kapitolách 12 a 13, ukazují na nemonotónní závislost katalytické aktivity na velikosti nanočástic zlata, přičemž maximum křivky se dle těchto měření vyskytuje v oblasti tří nanometrů. Tento výsledek jest v souladu s výchozí hypotézou. Jednoznačné tvrzení by však vyžadovalo ještě mnoho dalších experimentů, stejně jako požadavek na zpřesnění lokalizace maxima.

## Literatura

„Všechno je v knihách.“

doc. Michal Čajan

1. N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puentes, *Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening*, *Langmuir* 2011, 27, 11098–11105
2. J. Hošek, Bakalářská práce: *Studium přípravy anizotropních nanočástic ušlechtilých kovů*, UPOL, Olomouc 2017
3. Z. Pengxiang, F. Xingwen, H. Deshun, Y. Guiying, A. Didier, *Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles*, *Cordination Chemistry Reviews*, 2015, 287, 114-136
4. D. Philip, *Synthesis and optical properties of size-controlled gold nanoparticles*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, 71, 80–85
5. K. Żelachowska i kol., *Nanotechnologia w praktyce*, PWN, Warszawa 2016
6. P. Suchomel, L. Kvítek, R. Prucek, A. Panáček, A. Halder, S. Vajda, R. Zbořil, *Simple size-controlled synthesis of Au nanoparticles and their size-dependent catalytic activity*, *Scientific Reports*, 2018, 8, 4589
7. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, Eindhoven 2013
8. L. Kvítek, A. Panáček, *Koloidní chemie*, UPOL, Olomouc 2007
9. J. Novák a kol., *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*, VŠCHT, Praha 2016
10. M. Takeo, *Disperse Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
11. R. Brdička, J. Dvořák, *Základy fyzikální chemie*, Academia, Praha 1977
12. P. Atkins, J. de Paula, *Fyzikální chemie*, VŠCHT, Praha 2013
13. W. J. Moore, *Fyzikální chemie*, SNTL, Praha 1981
14. M. Orság, Bakalářská práce: *Katalytická aktivita nanočástic platinových kovů*, UPOL, Olomouc 2020
15. F. Březina, R. Pastorek, *Koordináční chemie*, UPOL, Olomouc 1991
16. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie prvků (II)*, Informatorium, Praha 1993
17. K. Jachanová, Diplomová práce: *Studium fázového přenosu nanočástic kovů z vodné do organické fáze*, UPOL, Olomouc 2013

18. P. C. Lee, D. Meisel, *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols*, *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86, 3391-3395
19. L. Kvítek, KFC PŘF UP, osobní sdělení
20. M. C. Sportelli, M. Izzi, A. Volpe, M. Clemente, R. A. Picca, A. Ancona, P. M. Lugara, G. Palazzo, N. Cioffi, *The Pros and Cons of the Use of Laser Ablation Synthesis for the Production of Silver Nano-Antimicrobials*, *Antibiotics*, 2018, 7, 67
21. D. Ulker, G. Kocak, C. Tuncer, V. Butun, *Preparation of monometallic and bimetallic alloy nanoparticles stabilized with sulfobetaine-based block copolymer and their catalytic activities*, *Colloid and Polymer Science*, 2019, 297, 1067–1078
22. L. Kvítek, A. Panáček, J. Soukupová, M. Kolář, R. Večeřová, R. Prucek, M. Holecová, R. Zbořil, *Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs)*, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 15, 5825-5834
23. J. Gažo a kol., *Všeobecná a anorganická chémia*, ALFA, Bratislava 1974
24. C. Chen, C. Liang, J. Xu, J. K. Wei, X. R. Li, Y. Zheng, J. R. Li, H. L. Tang, J. S. Li, *Size-dependent electrochemical nitrogen reduction catalyzed by monodisperse Au nanoparticles*, *Electrochimica Acta*, 2020, 335, 135708
25. A. Zinchenko, S. Taniguchi, S. Murata, *Size-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanoparticles in DNA Hydrogels*, *Macromolecular Symposia*, 2015, 358, 106–111



## Seznam obrázků

Obrázek 1: UV-Vis spektrum redukce p-nitrofenolu.....	21
Obrázek 2: Průběh jednoduché chemické reakce.....	22
Obrázek 3: Schéma katalyzované redukce p-nitrofenolu .....	25
Obrázek 4: Agregát nanočástic .....	30
Obrázek 5: Vzorek č. 1 – snímek z elektronového mikroskopu .....	34
Obrázek 6: Vzorek č. 1 – kinetické křivky .....	34
Obrázek 7: Vzorek č. 2 – snímek z elektronového mikroskopu .....	35
Obrázek 8: Vzorek č. 2 – kinetické křivky .....	35
Obrázek 9: Vzorek č. 3 – snímek z elektronového mikroskopu .....	36
Obrázek 10: Vzorek č. 3 – kinetické křivky.....	36
Obrázek 11: Vzorek č. 4 – snímek z elektronového mikroskopu .....	37
Obrázek 12: Vzorek č. 4 – kinetické křivky.....	37
Obrázek 13: Vzorek č. 5 – snímek z elektronového mikroskopu .....	38
Obrázek 14: Vzorek č. 5 – kinetické křivky.....	38
Obrázek 15: Vzorek č. 6 – snímek z elektronového mikroskopu .....	39
Obrázek 16: Vzorek č. 6 – kinetické křivky.....	39
Obrázek 17: Vzorek č. 7 – snímek z elektronového mikroskopu .....	40
Obrázek 18: Vzorek č. 7 – kinetické křivky.....	40
Obrázek 19: Vzorek č. 8 – snímek z elektronového mikroskopu .....	41
Obrázek 20: Vzorek č. 8 – kinetické křivky.....	41
Obrázek 21: Závislost rychlostních konstant na velikosti částic katalyzátoru .....	42
Obrázek 22: Slité částice vzorku č. 1 .....	43
Obrázek 23: Závislost rychlostních konstant na velikosti částic katalyzátoru - upravená .....	44

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Rozdělení koloidních soustav .....	12
Tabulka 2: Přehled použitých chemikálií.....	27
Tabulka 3: Přídavky reaktantů různých pro jednotlivé koloidy.....	28
Tabulka 4: Přídavky katalyzátorů .....	32
Tabulka 5: Velikost částic v jednotlivých koloidech .....	33
Tabulka 6: Závislost rychlostních konstant na velikosti částic katalyzátoru .....	42

## Seznam rovnic

Rovnice 1 Rayleightový vztah.....	13
Rovnice 2 I. Fickův zákon.....	14
Rovnice 3 Rovnice sedimentace.....	15
Rovnice 4 Definiční vztah pro transmitaci.....	18
Rovnice 5 Lambertův-Beerův zákon .....	18
Rovnice 6 Stokesův-Einsteinův vztah .....	19
Rovnice 7 Rovnice reakční rychlosti.....	20
Rovnice 8 Rovnice reakce prvního řádu.....	20
Rovnice 9 Rovnice jednoduché katalyzované reakce .....	23
Rovnice 10 Rovnice katalýzy Langmuirovým-Hinselwoodovým mechanismem.....	23
Rovnice 11 Rovnice katalýzy a Elayovým-Ridealovým mechanismem .....	23
Rovnice 12 Rovnice katalyzované redukce <i>p</i> -nitrofenolu .....	23

## Seznam použitých symbolů a zkratek

### Zkratky

AAS – atomová absorpční spektrometrie

DLS – dynamický rozptyl světla

PEG – polyethylenglykol

PVP – polyvinylpyrrolidon

TEM – transmisní elektronová/ý mikroskopie/mikroskop

UV-Vis – elektromagnetické záření v ultrafialové a viditelné oblasti spektra

### Symboly

$A$  – absorbance

$a$  – aktivita

$c$  – koncentrace

$D$  – difúzní koeficient

$da/dt$  – změna aktivity v čase

$dc/dx$  – koncentrační spád

$dn/dt$  – látkové množství za určitý časový úsek

$I$  – intenzita elektromagnetického záření

$K$  – adsorpční konstanta

$k$  – rychlostní konstanta

$k_B$  – Boltzmannova konstanta

KFC – Katedra fyzikální chemie Univerzi

$l$  – délka

$m$  – hmotnost

$n_r$  – relativní index lomu

$p$  – tlak

$r$  – poloměr částice

$S$  – plocha

$T$  – termodynamická teplota; transmitance

$v$  – objem částice; rychlost

$x$  – vzdálenost

$\epsilon_\lambda$  – molární absorpční koeficient při určité vlnové délce

$\zeta$  – označení elektrokinetického potenciálu (dzéta)

$\eta$  – viskozita

$\lambda$  – vlnová délka

$\rho$  – hustota; řád reakce reaktantu

$\omega$  – úhlová rychlost