

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE**



**STUDIUM VLIVU NANOČÁSTIC STŘÍBRA
NA KINETIKU CHEMICKÉ REAKCE
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Autor práce: Jana Cabáková
Studijní obor: Management v chemii
Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Taťjana Nevěčná, CSc.

Olomouc 2011

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením paní doc. RNDr. Taťjany Nevěčné, CSc. Všechny použité prameny jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Jana Cabáková

Poděkování:

Mé poděkování patří především vedoucí této bakalářské práce paní doc. RNDr. Tatjaně Nevěčné, CSc. za odborné vedení a cenné připomínky, které mi poskytla při vypracování této práce. Děkuji i panu RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. a dalším pracovníkům Katedry fyzikální chemie za jejich rady při experimentálních měření.

Obsah

1. Úvod	6
2. Teoretická část.....	8
2.1. Koloidní systémy.....	9
2.1.2. Rozdělení koloidních systémů	9
2.2. Vlastnosti koloidů.....	11
2.2.1. Optické vlastnosti	11
2.2.2. Elektrické vlastnosti	13
2.2.3. Reologické vlastnosti	17
2.3. Kinetika koloidních soustav	18
2.3.1. Brownův pohyb.....	18
2.3.2. Difúze	18
2.3.3. Sedimentace.....	19
2.3.4. Osmóza	19
2.4. Katalýza	20
2.4.1. Rostoucí malé částice	21
2.5. Příprava stříbrných nanočástic	21
2.5.1. Laserová ablace.....	22
2.5.2. Ultrazvuk	22
2.5.3. Redukční metody.....	23
2.6. Redoxní indikátory.....	24
2.7. Reakční kinetika	26
2.7.1. Izolované reakce	28
2.7.2. Rychlost chemické reakce	31
3. Experimentální část	34
3.1. Chemikálie.....	35
3.2. Přístrojové vybavení.....	36
3.3. Příprava koloidního stříbra.....	37
3.4. Kinetický experiment	38
3.5. Výpočty.....	40
4. Výsledky a diskuze.....	43

4.1. Vliv velikosti přídatku kyseliny polyakrylové na syntézu nanočástic stříbra	44
4.2. Vliv koncentrace a velikosti nanočástic stříbra na rychlost heterogenní katalýzy	46
4.2.1. Závislost rychlostní konstanty redukce barviv borohydridem sodným a dithioničtanem sodným na koncentraci nanočástic stříbra v soustavě	46
4.2.2. Závislost rychlostní konstanty redukce barviv borohydridem sodným na velikosti nanočástic stříbra v soustavě.....	53
5. Závěr	65
6. Summary.....	67
7. Použitá literatura.....	70

1. ÚVOD

Současný intenzivní vývoj v oblasti nanotechnologií přináší nový zájem o materiály, které jsou používány po staletí - koloidní materiály. V technologii hrály vždy důležitou roli kovové koloidní částice, zvláště při zpracování a barvení skla a keramiky (1). Stříbrné částice zbarvují sklo do žluta, zatímco zlaté rubínově (2).

Tento výzkum koloidů vedl Michaela Faradaye na začátku druhé poloviny 19. století k založení koloidní chemie. Díky tomu se rozšířilo používání fotografií nebo výzkum antibakteriální aktivity kovových koloidů (1). Nanočástice stříbra jsou nejpoužívanější antibakteriální látky s řadou výhod, jako je vyšší stupeň biokompatibility a dlouhodobější antibakteriální aktivita (3).

Nanotechnologie se zabývá objekty, které mají velikost v rozmezí nanometrů, tedy přibližně od 1 do 100 nm (2). Příprava a studie kovových nanočástic jsou hlavním zájmem jak ve výzkumu, tak v technologii. Důvod tohoto zájmu je fakt, že kovové nanočástice mají specifické vlastnosti, které nejsou k dispozici v případě samostatných molekul nebo objemových kovů. Tyto vlastnosti – optické, magnetické, katalytické a elektrochemické – závisí do značné míry na jejich rozměrech, tvaru a chemickém okolí (4).

Stříbro je díky jeho fyzikálně-chemickým vlastnostem a snadné přípravě koloidních částic jeden z nejvíce používaných kovů v moderní nanotechnologii. Široké aplikace stříbrných koloidních částic začaly s objevem povrchově zesílené Ramanovy spektrometrie (5). Dále je jejich využití možné na poli biosenzorů, chemických senzorů a katalyzátorů (1). Je také známo, že mají silný inhibiční a baktericidní účinek, stejně jako široké spektrum antimikrobiálních aktivit, které jsou po staletí využívány k prevenci a ošetřování různých nemocí zejména infekcí (6).

Cílem této bakalářské práce je připravit 10 vzorků nanočástic stříbra se vzrůstající koncentrací kyseliny polyakrylové. S těmito vzorky bude poté proveden kinetický experiment.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Koloidní systémy

Koloidní chemie se zabývá systémy, ve kterých má jedna nebo více složek alespoň jeden rozměr v měřítku nanometrů, to znamená od 10^{-9} m do 10^{-6} m. Zahrnuje hlavně systémy, které obsahují objemné molekuly a/nebo malé částice. Přísluvce mikroheterogenní poskytuje vhodný popis pro většinu koloidních systémů. Avšak není žádný ostrý rozdíl mezi koloidními a ne-koloidními systémy.

Rozsah koloidních systémů praktického významu je obrovský, stejně jako rozsah procesů, ve kterých je jev koloidní/povrchové chemie zapojen.

Mezi koloidní soustavy patří například: aerosoly, cement, kosmetika, pěny, plasty a léčiva.

Existence látky v koloidním stavu může být žádoucí nebo nežádoucí záležitostí. Proto je důležité vědět, jak koloidní systémy vytvořit i jak je zpátky rozložit. Charakteristický znak koloidních soustav je v relativním významu, který je spojený s rozličnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi studovaného systému. Faktory, které nejvíce přispívají k celkové povaze koloidního systému, jsou například: velikost částic, jejich tvar a flexibilita, povrchové vlastnosti, mezičásticové interakce a interakce mezi částicí a solventem (7).

2.1.2. Rozdělení koloidních systémů

Koloidní systémy můžeme rozdělit do tří kategorií:

Koloidní disperze

Tyto systémy jsou ireverzibilní a nestabilní díky jejich vysoké povrchové energii. Jednoduché koloidní disperze jsou dvou fázové systémy. Fáze jsou charakterizovány termíny *disperzní podíl* (tvořící částice) a *disperzní prostředí* (v nich jsou částice rozptýleny) – tabulka 1. (7).

Disperzní podíl může, ale také nemusí představovat samostatnou fázi. Může se také lišit svým složením od disperzního prostředí. Podle toho mluvíme buď o disperzní fázi, nebo složce (8).

Tabulka 1. Typy koloidních disperzí

Disperzní fáze	Disperzní prostředí	Název	Příklad
Kapalina	Plyn	Tekutý aerosol	Mlha
Pevná látka	Plyn	Pevný aerosol	Kouř, prach
Plyn	Kapalina	Pěna	Pěna do hasicích přístrojů
Kapalina	Kapalina	Emulze	Mléko, majonéza
Pevná látka	Kapalina	Pasta	Zubní pasta
Plyn	Pevná látka	Tuhá pěna	Lehčený polystyren
Kapalina	Pevná látka	Tuhá emulze	Opál, perleť
Pevná látka	Pevná látka	Tuhá suspenze	Barvené plasty

Často jsou také používány termíny lyofilní a lyofobní, k vysvětlení tendence povrchu nebo funkční skupiny stát se smáčivými nebo solvatovanými. Pokud je kapalným prostředím voda, používají se termíny hydrofilní a hydrofobní.

Liofilní povrch může být změněn na liofobní a naopak. Například čisté skleněné plochy jsou hydrofilní. Pokud je ale potáhneme voskem, změníme je na hydrofobní.

Tato terminologie je zvláště užitečná, pokud vezmeme v úvahu povrchovou aktivitu. Molekuly povrchově aktivních materiálů mají silnou afinitu k fázovému rozhraní, protože obsahují hydrofilní i lipofilní oblast (7).

Pravé roztoky makromolekulárních materiálů

Tyto systémy jsou termodynamicky stabilní a reverzibilní ve smyslu, že jsou snadno rekonstruovatelné po separaci rozpuštěné látky z rozpouštědla (7).

Spojené koloidy

Disperzní částice těchto koloidů jsou polymolekulární. Vznikají asociací z pravých roztoků makromolekulárních materiálů (8). Tyto koloidy jsou termodynamicky stabilní (7).

2.2. Vlastnosti koloidů

Vlastnosti nanočástic jsou řízeny jejich povrchovými jevy. Ty souvisí s konečným rozměrem částic. Povrchovými jevy myslíme zvětšování počtu atomů na povrchu struktury při zmenšování jejich rozměrů. Příkladem je spinové vychýlení, mezičásticové interakce a výměnná anizotropie (9).

Nanometrické struktury jsou atraktivní oblastí zájmu díky jejich unikátním vlastnostem a to jak optickým, tak elektrickým a magnetickým (10).

2.2.1. Optické vlastnosti

Intenzita světelných paprsků se zmenšuje při prostupu disperzním systémem v důsledku:

- pravé absorpce, při které pohlcené záření zvýší vnitřní energii molekul systému a tím se přemění na teplo
- rozptylu světla na částicích systému, tím je záření opět emitováno ve formě světelné energie.

Velikost těchto jevů závisí na vlnové délce světla a na charakteru disperzního systému. U koloidních systémů se více uplatňuje rozptyl světla.

Rozptyl světla v koloidních disperzích, které mají velikost částic přibližně stejnou s vlnovou délkou světla nebo menší, je nižší. Proto jsou tyto disperse v procházejícím světle obvykle čiré jen v tenkých vrstvách. V tlustých vrstvách jeví jemný zákal.

Pozorování rozptylu světla je významné v mnoha oborech, jako je například: astronomie, koloidní a makromolekulární chemie a fyzika (8).

Tyndallův jev

Všechny materiály jsou schopné rozptylu světla do prostoru. Znatelný zákal spojovaný s mnoha koloidními disperzemi je důsledkem intenzivního rozptylu světla. Světelný paprsek je často viditelný ze strany kvůli rozptylu světla prachovými částicemi. Roztoky určitých makromolekulárních materiálů se mohou jevit jako čisté, ale ve skutečnosti jsou mírně zakalené kvůli slabému rozptylu světla. Pouze perfektně homogenní systém by neměl světlo rozkládat. Nicméně, i čisté kapaliny a bezprašné plyny jsou jemně zakaleny.

Zakalení materiálů je definováno vztahem:

$$I_t - I_0 = \exp(-\tau l) \quad [1]$$

kde I_0 je intenzita světelného paprsku, I_t je intenzita přeneseného světelného paprsku, l je délka vzorku a τ kalnost (turbidita) (7).

Míra rozkladu světla

Intenzita, polarizace a úhlové distribuce rozkladu světla závisí na velikosti a tvaru částic, interakcích mezi nimi a rozdílech mezi indexy lomu částic a disperzních prostředích. Míra rozptylu světla je proto velmi cenná pro odhadování velikosti částic, jejich tvaru a interakcí. Má také velké uplatnění ve studii koloidních disperzí, sdružených koloidů a roztoků přírodních a syntetických makromolekul (7).

Světlo rozložené nanočásticemi můžeme snadno vidět pouhým okem. Signály z takto rozloženého světla mohou být použity v různých analýzách. Kovové nanočástice definovaného složení, velikosti a tvaru mohou být použity jako fluorescenční analogy pro označení biomolekul v biochemických analýzách díky barvám rozkládajícího se světla. Jako budící zdroj se používá světlo bílé (11).

Metoda rozkladu světla nabízí několik výhod, na rozdíl od některých alternativních technik. Je to metoda absolutní, nepotřebuje žádnou kalibraci, měření jsou prováděna téměř okamžitě a dále zahrnuje velké množství částic (7).

Teorie rozptylu světla

Tato teorie byla popsána Rayleighem roku 1871 na základě elektromagnetické teorie světla. V kmitajícím elektrickém poli se molekuly polarizují díky účinku procházející světelné vlny. Vytvářejí se indukované oscilující dipóly, v jejichž okolí vzniká periodické elektrické pole, to se šíří všemi směry jako vlnění. Každá molekula, která je ozářena primárním světlem se tak stává zdrojem rozptýleného světla o témže kmitočtu.

Ve stejnorodém prostředí se světlo šíří pouze ve směru primární (dopadající) světelné vlny. Pokud je prostředí nestejnorodé, to znamená, že obsahuje částice s polarizovatelností odlišnou od polarizovatelnosti prostředí, pak procházející světelné vlnění indukuje v těchto částicích dipólové momenty jiné velikosti než v částicích disperzního prostředí.

Rozptýlené světlo se šíří všemi směry, jeho intenzita je však v různých v různých směrech (8).

Vztah pro intenzitu světla rozptýleného jednotkou objemu velmi zředěného disperzního systému pod úhlem θ je:

$$\frac{I_{\theta} r^2}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) = R_{\theta} (1 + \cos^2 \theta) \quad [2]$$

kde $R_{\theta} (1 + \cos^2 \theta)$ je nazýván Raileghtův poměr, člen $(1 + \cos^2 \theta)$ představuje vertikálně polarizovanou složku rozptýleného světla a člen $\cos^2 \theta$ horizontálně polarizovanou složku (7).

Dynamický rozptyl světla

Základem této metody je měření fluktuace intenzity rozptýleného světla z laserového zdroje v okolí její průměrné hodnoty (12). Tento princip využívá rozptylu světla ke studii pohybů koloidních částic. Světlo rozložené pohybujícími se částicemi vykazuje Dopplerův efekt nepatrně vyšší nebo nižší frekvence, to záleží na směru pohybujících se částic. Ty se pohybují buďto k nebo od pozorovatele (7).

2.2.2. Elektrické vlastnosti

Vliv elektrického náboje povrchů je velmi důležitý pro jejich fyzikálně-chemické vlastnosti. Tyto coulombické interakce mezi náboji koloidů mají vliv na jejich chování jako je například stabilita (13).

Ve většině heterogenních koloidních systémů s vodným prostředím nesou fázová rozhraní elektrický náboj. Elektrický náboj může vznikat několika mechanismy např.:

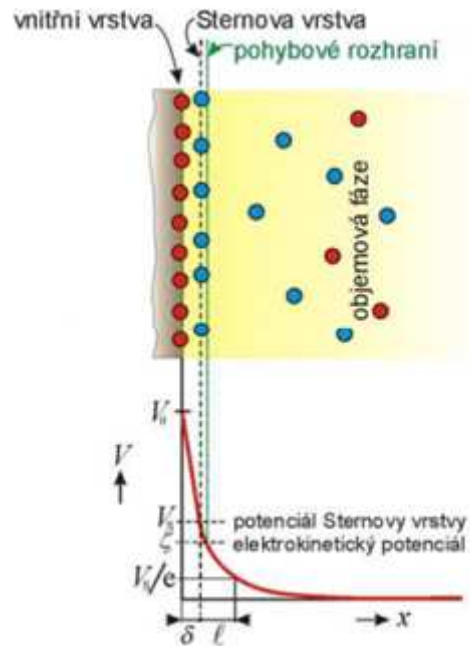
- ionizací povrchových vrstev (disociací kyselých skupin vzniká záporně nabitý povrch, kdežto odtržením OH⁻ vzniká povrch nabitý kladně)
- přednostním rozpouštěním některého z iontů mřížky u krystalů málo rozpustných solí ve styku s vodou
- preferenční adsorpcí některého z iontů
- rozštěpením krystalu – vznikají tak nové povrchy s různými náboji (8)

Elektrická dvojvrstva

Teorie elektrické dvojvrstvy vychází z distribuce iontů a velikosti elektrického potenciálu, který se vyskytuje v oblasti nabitého povrchu. To je nezbytný první krok k porozumění mnoha z experimentálních pozorování týkajících se elektrokinetických vlastností, stability nabitých koloidních systémů atd.

Ve styku s roztokem jsou ionty opačného náboje (protiionty) přitahovány k nabitému povrchu, kdežto méně důležité ionty stejného náboje jako povrch jsou od něj odpuzovány. To vede ke vzniku elektrické dvojvrstvy tvořené nabitým povrchem a nadbytkem protiiontů nad ionty stejného náboje (7).

Vnitřní část dvojvrstvy je označována jako vnitřní vrstva a je buď součástí tuhé fáze, nebo může tvořit na povrchu adsorbovanou vrstvu o tloušťce jednoho iontu. Tato vrstva nese náboj Q_0 . Druhá, vnější vrstva, je k vnitřní vrstvě vázána elektrostatickými a adsorpčními silami. Těsně přiléhající plošná vrstva nazývaná Sternova vrstva (obrázek 1) je vázána především adsorpčními silami. Tyto síly mají podstatně kratší dosah oproti elektrostatickým silám. Plošná hustota náboje této vrstvy σ_1 je menší než plošná hustota první vrstvy σ_0 . Difúzní vrstva (Gouyova-Chapmanova) je vázána elektrostatickými silami a neutralizuje zbytek náboje vnitřní vrstvy (8).



Obrázek 1: Sternův difúzní model elektrické dvojvrstvy (8)

Sternův vztah pro závislost poměru nábojů ve vnější a vnitřní plošné vrstvě na iontové síle roztoku I:

$$-\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{I}}{k + \sqrt{I}} \quad [3]$$

kde k je konstanta a σ_1 a σ_0 mají opačná znaménka (8).

Elektrokinetika

Elektrokinetika je obecný popis používaný pro 4 jevy, které nastávají, když se pokoušíme oddělit mobilní část elektrické dvojvrstvy od nabitého povrchu. Jestliže je elektrické pole používáno tangenciálně podél nabitého povrchu, síla se rozloží na obě části elektrické dvojvrstvy. Nabitý povrch má pak tendenci pohybovat se v určitém směru, zatímco ionty mobilní fáze dvojvrstvy se pohybují ve směru opačném. Tyto ionty sebou nesou rozpouštědlo a způsobují tak proud. Elektrické pole je naopak tvořeno v případě, kdy je pohyb nabitého povrchu a difúzní vrstvy relativní (7).

Elektrokinetické jevy mají velký význam pro studium elektrických vlastností fázového rozhraní, zvláště pro stanovení elektrokinetického nebo také ζ (zeta) potenciálu. Elektrokinetický potenciál vzniká na tzv. pohyblivém

rozhraní, to je rozhraní mezi vrstvou přilínající na povrch tuhé látky a ostatní kapalinou. Je dán funkcí uspořádání fázového rozhraní a jeho znaménko je opačné než znaménko iontů vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy. Většinou nebývá vyšší než 0,1 V, ale jeho velikost můžeme značně ovlivnit přidávkem elektrolytů a to dokonce i v malých koncentracích (8).

Elektroforéza

Elektroforéza patří mezi nejznámější proces elektrokinetických jevů. Spočívá v gradientu potenciálu v roztoku nabitých částic a v určování rychlosti pohybu těchto částic. Jestliže jde o malé částice, jev se nazývá konduktance. Pokud jsou částice velké (jako například proteiny a koloidní částice) pak se jedná o elektroforézu (13).

Je velmi užitečná pro charakterizaci povrchů organismů, jako jsou bakterie, viry a krevní buňky. Povahu nabitého povrchu můžeme studovat pomocí závislosti rychlosti migrace na pH, iontové síle, povrchově aktivních látkách, atd (7).

Elektroosmóza

Elektroosmóza znamená pohyb kapaliny v kapilárách. Stěny těchto kapilár jsou pokryty elektrickou dvojvrstvou. Pohyb kapaliny je vyvolán rozdílem elektrických potenciálů mezi oběma konci kapilár.

Tato metoda má velké využití např. při vysušování vlhkého zdiva a odvodňování různých porézních a práškových hmot. Používá se ale také ke studii elektrických vlastností fázového rozhraní (13).

Proudový potenciál

Neboli také potenciál proudění je potenciální rozdíl mezi konci porézní přepážky. Přepážky mohou být kapiláry nebo soustavy kapilár, kterými protéká zředěný roztok elektrolytu.

Proudový potenciál vzniká například u větších vodopádů nebo protékáním vody zemskou kůrou (13).

Sedimentační potenciál – elektrický potenciál

Tento jev nastává v disperzním prostředí při jednosměrném pohybu částic s elektrickou dvojrůstvou. Pohyb je vyvolán mechanickou silou např.: sedimentací nabitých částic v gravitačním (odstředivém) poli (13).

2.2.3. Reologické vlastnosti

Reologie je věda, která se zabývá tokem a deformací hmoty. Její studie přispívá k objasnění představ týkajících se přírodních a koloidních systémů. Tato věda je velmi důležitá jak v mnoha odvětvích průmyslu, například gumárenství, plasty, potravinářství a textilie, tak v biologii a medicíně.

Tyto vlastnosti popisuje na jedné straně Newton viskózními kapalinami a na druhé straně Hookean elastickými látkami. Avšak většina materiálů, zvláště přírodní koloidy, vykazují mechanické chování, které stojí mezi těmito dvěma extrémy. Mají jak viskózní, tak elastické vlastnosti a takové materiály nazýváme viskoelastické.

V reologii existují dva hlavní přístupy k vysvětlení těchto vlastností. První používá matematické výrazy, které popisují reologické jevy bez zbytečných zmínek o jejich příčinách. Druhý přístup zahrnuje pozorování mechanického chování a podrobnou strukturou těchto materiálů.

Reologické vlastnosti koloidních disperzí záleží na těch faktorech:

- viskozita disperzního prostředí
- koncentrace částic
- tvar a velikost částic
- mezičásticové interakce a interakce mezi částicí a disperzním prostředím (7).

2.3. Kinetika koloidních soustav

Kinetické vlastnosti disperzních soustav určuje tepelný pohyb částic. Intenzita tepelného pohybu je dána teplotou, tvarem a velikostí částic. Koloidní částice se chovají stejně jako molekuly v pravých roztocích. Vykonávají chaotický tepelný pohyb a tím dochází k jejich vzájemným srážkám a ke srážkám s molekulami disperzního prostředí. To má za následek změnu směru i rychlosti pohybu.

Za fyzikální molekulu považuje kinetická teorie ideálního plynu každou částici, která je schopná tepelného pohybu. Nerozlišuje tedy mezi molekulami a částicemi, které jsou agregáty molekul z chemického hlediska.

Pravděpodobnost nárazů se zvyšuje s rostoucí velikostí a hmotností částice. Částice se pohybují po velmi složité dráze a to všemi směry, proto počet nárazu z různých stran nebývá stejný. Pravděpodobnost kompenzace nárazů se zvyšuje s rostoucí velikostí a hmotností částice. Díky tomu větší částice, které mají efektivní průměr kolem 4 μm , vykonávají spíše vibrace. U částic s větším průměrem již tepelný pohyb není pozorovatelný. U malých částic naopak můžeme pozorovat jak translační, tak i rotační pohyb (13).

2.3.1. Brownův pohyb

Pohyb jednotlivých částic má kontinuálně se měnící směr. Je to důsledek náhodných kolizí s ostatními částicemi, molekulami disperzního prostředí, a stěnami nádoby. Každá částice vykonává složitou a nepravidelně klikatou dráhu. Pokud mají částice dostatečnou velikost pro jejich zkoumání, tento pohyb je označován jako Brownův. Robert Brown byl botanik, který roku 1827 jako první pozoroval tento jev na pylových zrnech rozptýlených ve vodě. Čím menší jsou částice, tím je Brownův pohyb patrnější (7).

2.3.2. Difúze

Tento jev vede k samovolnému vyrovnávání koncentrací díky potenciálovému (koncentračnímu) gradientu. Rychlost difúze stoupá s teplotou a klesá s rostoucím poloměrem částic. To znamená, že v koloidně disperzních systémech je menší než u analytických disperzí. Pomocí difúzního koeficientu je možno zjistit poloměr koloidních částic (8).

2.3.3. Sedimentace

Sedimentace znamená usazování částic vlivem gravitačního pole. Aby tento jev nastal, musí mít tyto částice dostatečně velkou hmotnost. Po určité době se v systému částice rovnoměrně rozptýlí, nebo pokud jsou dostatečně těžké, tak se usadí. U velkých částic probíhá sedimentace mnohem rychleji než u částic malých, proto je sedimentační rychlost u koloidních systémů velmi malá a často neměřitelná (8).

2.3.4. Osmóza

Je známo, že existují membrány, které jsou propustné jen pro určité látky. Některé propouštějí jen vodu, ale nepropouštějí větší molekuly rozpuštěné látky. Tyto membrány označujeme jako semipermeabilní (polopropustné). Máme-li dva různě koncentrované systémy oddělené touto přepážkou, dojde k samovolnému transportu molekul ze zředěnějšího roztoku do roztoku koncentrovanějšího. Tento jev probíhá díky rozdílnému chemickému potenciálu obou roztoků (13).

2.4. Katalýza

Existují chemické reakce, jejichž rychlost stoupá (klesá), pokud je do reakční směsi přidána jiná látka, která není při reakci spotřebovávána. Pro tento jev v roce 1835 použil Berzelius název „katalýza“. V některých případech je katalytický efekt pouze příčinou nepatrného zrychlení, proto jsou nezbytná pečlivá měření, abychom tento efekt dokázali detekovat. V jiném případě bez přítomnosti katalyzátorů nemusí být pozorovatelné žádné chemické reakce, ale v jejich přítomnosti jsou reakce podstatné a zřejmé. To platí i pro reakce plyných a kapalných látek, pro které jsou specifické pevné látky jako katalyzátory heterogenního typu.

Snaha k porozumění působení heterogenní katalýzy ukazuje, že reakce musí probíhat na povrchu katalyzátoru a že základem k tomuto porozumění je proces adsorpce. Popis mechanismu heterogenní katalýzy je velmi často výrazně složitější, než popis mechanismu v případě, kdy katalyzátor je ve stejném skupenství jako ostatní reagující látky, tedy mechanismus homogenní katalýzy (např. acidobazická).

Role katalyzátorů v různých fázích (obvykle pevných) je stimulující. Aby mohla katalýza probíhat, musí alespoň jedna z látek podléhat chemické adsorpci na povrchu katalyzátoru. Rychlost katalyzované reakce závisí na koncentraci reaktantů (eventuelně produktů) (14).

Katalyzované reakce hrají všechny důležité role v našem životě. Většina biologických reakcí, které budují lidské tělo stejně tak i reakce, které kontrolují funkce mozku a ostatních životně důležitých orgánů jsou katalyzovány. Také fotosyntéza a většina chemických procesů, které jsou využívány v chemických technologiích, jsou reakcemi katalyzovanými. Toto rozpětí je od rafinace oleje a výroby chemikálií hydrogenací, dehydrogenací, částečnou oxidací a přeskupováním organických molekul (izomerací, cyklizací) k syntéze amoniaku a kvašení. Chemické vazby, které se vytvářejí během tohoto procesu, a které se mohou tvořit opakovaně, jsou velmi rozdílné od těch, které se tvoří během stechiometrických reakcí vytvářením chemicky adsorpčních vazeb (15).

2.4.1. Rostoucí malé částice

Bylo pozorováno, že rostoucí malé částice stříbra jsou účinnějšími katalyzátory než stabilní koloidní částice (16). Tyto rostoucí částice katalyzují např. borohydridovou redukci některých organických barev. Rychlost této reakce je zřetelně větší ve srovnání se stabilními a velkými stříbrnými částicemi, které jsou konečným stádiem růstu. Katalýza probíhá díky účinnému částicemi zprostředkovanému přenosu elektronů z aniontu BH_4^- do barviva. Katalytická aktivita částic závisí na jejich velikosti a interakcích mezi barvivem a částicí. Přítomnost povrchově aktivních látek ovlivňuje katalytické vlastnosti částic kontrolou jejich růstu, blokováním adsorpce reaktantů/produktů na povrch částice a specifickými interakcemi mezi barvou a povrchově aktivní látkou (16, 17).

Výběr barviv záleží na třech základních faktorech.

1. Redukce všech barviv jsou příznivé pouze termodynamicky, ne však kineticky.
2. Mají odlišnou barvu v jejich oxidačním a redukčním stupni a jejich hlavní spektrální čáry se nepřekrývají s plazmonovými čarami stříbra.
3. Hodnota $E_{1/2}$ barviva se mění v širokém měřítku, což je užitečné pro zkoušení katalytické aktivity rostoucích částic (16).

2.5. Příprava stříbrných nanočástic

Koloidní systémy mohou být připraveny dvěma hlavními metodami a to kondenzačními nebo disperzními. Kondenzační metody jsou založeny na spojování individuálních atomů nebo molekul v nano- nebo submikročástice, kdežto disperzní metody rozptylují velké částice hrubé disperze.

Rozptylování znamená nárůst disperzního stupně pevných nebo kapalných materiálů v disperzním prostředí. Na rozdíl od rozpouštění, rozptylování není obvykle spontánní proces. Vyžaduje vnější práci k překonání mezimolekulárních sil nezbytných pro rozklad materiálu. Disperzní metody nebývají však tak často používány. Patří mezi ně ultrazvuk a laserová ablace.

Pro přípravu nanočástic jsou však mnohem důležitější kondenzační metody. Hlavní důvod je ten, že pomocí nich je možno připravit nejjemnější disperze, což by disperzními metodami nebylo možné. Kondenzační metody umožňují kontrolovat disperzní stupeň a také polydisperzitu výsledného koloidu. Nejběžnější metody používané pro přípravu nanočástic jsou redukce odpovídajících kationtů kovů (1, 4, 18, 19).

2.5.1. Laserová ablace

Laserová ablace makroskopických stříbrných materiálů, jako jsou stříbrné fólie, je nová a slibná metoda přípravy koloidních částic stříbra. Výhodou této metody je její jednoduchost a všestrannost ve výběru kovů a rozpouštědel.

Kovové částice připravené touto metodou jsou chemicky čisté, a tudíž jsou vhodné pro použití v povrchově zesílené Ramanově spektrometrii (SERS). Pro měření SERS mohou být použity nejen koloidní částice připravené laserovou ablací, ale také zbylé stříbrné fólie.

Velikost nanočástic připravených touto metodou závisí na vlnové délce a intenzitě použitého laseru, na době ozáření, přítomnosti chloridů nebo povrchově aktivních látek a rozpouštědla, ve kterém se ablace uskutečňuje (4, 20).

2.5.2. Ultrazvuk

Ultrazvuk může být použit jednak jako disperzní metoda k přípravě koloidních částic ale i jako kondenzační metoda.

Ultrazvukem je možno rozložit vodu na vodík a na hydroxylové radikály. Následnými reakcemi s vhodnými aditivami vznikají organické radikály, které se chovají jako redukční činidla. Sonifikací vodných roztoků stříbrných solí se dají připravit stříbrné částice o velikosti 13 ± 3 nm (4).

2.5.3. Redukční metody

Atomy stříbra vznikají během redukce z rozpuštěné stříbrné sloučeniny. Agregují na místě lokálního přesycení a vznikají tak jádra nové fáze. Ty mohou růst a vytvářet stabilní stříbrné částice. Klíčový moment z pohledu konečné velikosti částic je v počátečním stupni reakce, kdy jsou formovány hlavní části jader. Polydisperzita vznikajících částic je naopak ovlivňována pozdějšími stupni reakce, ve kterých vedle růstu existujících jader můžou vznikat i jádra nová, tím narůstá polydisperzita výsledných částic. Významnou roli v konečné distribuci částic, především pokud jsou použita silná redukční činidla, má aglomerace velmi malých primárně formovaných částic (1).

Redukční metody jsou buď anorganické, zde se používá borohydrid sodný, vodík, hydrazin a peroxid vodíku, anebo organické, kde se využívá redukce kyselinou citrátovou, askorbovou, formaldehydem a redukujícími cukry (4).

Borohydridová metoda

Borohydridová metoda je obecně nepoužívanější metodou k přípravě stříbrných koloidních částic (4). Borohydrid sodný je velmi silné redukční činidlo, a proto jsou stříbrné částice vyrobeny velmi rychle. To vede k vytvoření dlouhé doby pro nukleaci a následně tak ke vzniku částic o různé velikosti. Citrátovou metodou například vytvoříme směs částic různé velikosti a tvaru.

Tyto koloidy poskytují dobré SERS rozšíření, ale jedna z výhod používání koloidů (dobře definovaný povrch) je ztracena. Je také důležité, že větší rozšíření Ramanovy povrchové aktivity může být vytvořeno s použitím částic omezené velikosti. Monodisperzní suspenze tak mají možnost stát se lepšími substráty.

Borohydridovou redukcí můžeme vytvořit malé částice, které jsou zcela monodisperzní, tato reakce je však velmi složitá pro kontrolu velikosti u vznikajících velkých částic.

Reprodukovatelnější metodou ve vytváření stříbrných koloidů předem určené velikosti je ta, kdy se nejprve vytvoří velmi malé částice pomocí silných redukčních činidel, např. borohydrid sodný. Ty se potom použijí jako zárodky

pro růst větších částic pomocí slabších redukčních činidel, např. kyselina askorbová.

Redukce stříbrných iontů borohydridem sodným je zpočátku extrémně rychlá, zvláště pokud je borohydrid ve velkém nadbytku. Z tohoto důvodu může mít rychlost, teplota a koncentrace činidla velký vliv na výsledný koloid (21).

Upravená Tollensova metoda

Tollensova metoda je jednostupňová syntéza k přípravě nanočástic stříbra. Základní reakce toho procesu je redukce roztoku amoniakálního stříbra pomocí glukosy (galaktózy, maltózy, laktózy). Velikost nanočástic stříbra připravených touto upravenou Tollensovou metodou se pohybuje od 20-200 nm a dá se ovlivňovat pomocí změny koncentrace amoniaku, stříbrných iontů a výběrem redukujících sacharidů (19).

2.6. Redoxní indikátory

Redoxními indikátory nazýváme organická barviva, která jsou schopná vratně přijímat nebo odevzdávat elektrony. Dvoubarevné redoxní indikátory, které jsou označovány jako elektroaktivní látky, mají v roztoku při různém pH různou barvu.

Oxidačně – redukční pochody spolu velmi úzce souvisí. Oxidace znamená odevzdávání valenčních elektronů, kdežto redukci rozumíme jejich přijímání. Oxidace a redukce působí vždy současně, oxiduje-li se teda jedna látka, druhá se zároveň redukuje. Oxidační činidlo působí pouze v přítomnosti činidla redukčního.

Redoxní indikátory můžeme podle jejich struktury rozdělit na aminy, indaminy, azíny, oxazíny, tyazíny, indofenoly, azobarviva, indigová barviva, tryfenylmethanová barviva a komplexy tvořené Fe^{2+} solemi.

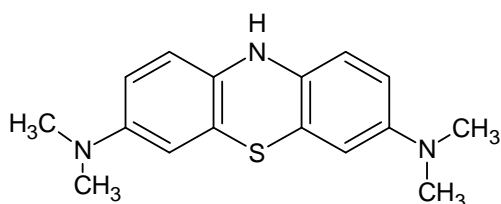
Jako aminová barviva bývá nejčastěji používán difenylamin a difenylbenzidin. Jejich oxidovaná forma je buď modrá, fialová nebo červenofialová, zatímco redukováná forma je zelená nebo bezbarvá. Mezi nejpoužívanější azobarviva patří methylovanž a methylčerveň. Mezi azíny patří zejména deriváty fenolsafranínu, fenolsafranín a safranín T. Ze skupiny tyazínů

bývá používána methylenová modř a thionin, jejichž oxidované formy jsou modré a fialové, kdežto redukované formy jsou bezbarvé.

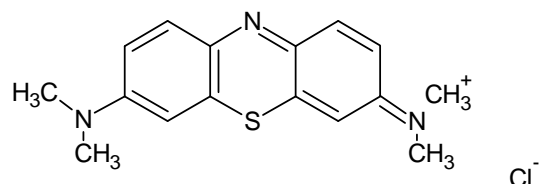
Methylenová modř bývá používána hlavně díky jejím dobrým vlastnostem – není citlivá na světlo, její leukosloučenina je stabilní, nerozkládá se v kyselých roztocích a má velkou barvicí schopnost. Na leukosloučeninu (bezbarvou leukomethylenovou modř) se methylenová modř mění v kyselém prostředí pomocí redukčních látek. Ta se vlivem oxidačních činidel zpět kvantitativně oxiduje na methylenovou modř. Vlastnosti podobné těmto má i thionin (22).

Methylenová modř:

Redukovaná forma – bezbarvá

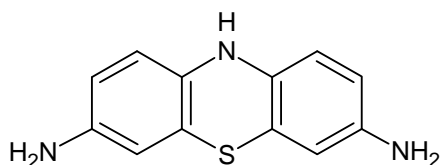


Oxidovaná forma – modrá

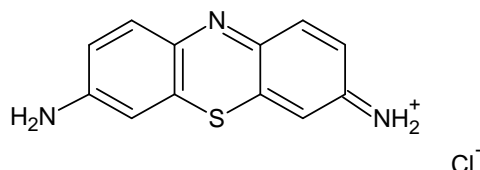


Thionin:

Redukovaná forma – bezbarvá



Oxidovaná forma – fialová



2.7. Reakční kinetika

Reakční kinetika sleduje rychlost pouze těch chemických reakcí, které jsou z termodynamického hlediska možné (23). Jejím úkolem je měřit rychlost chemických reakcí a následně pomocí těchto veličin podrobně studovat vlastní reakční mechanismus. Z jejich závislosti na koncentraci reagujících látek, teplotě, popřípadě jiných proměnných lze vypočítat konstanty, které jsou pro dané reakce charakteristické (24).

Stálost chemických látek je podmíněna silou chemických vazeb, které poutají atomy v molekulách látek. Pro průběh chemické reakce je nutná labializace původních vazeb a vznik vazeb nových. Při vzniku chemických vazeb je uvolňována energie, to znamená, že pokud je potřeba labializovat původní vazby, je většinou nutné dodat molekulám energii a tak soustavu aktivovat. Energie může být dodána ve formě tepla, pak se jedná o tepelnou aktivaci, dále je možno soustavu aktivovat elektromagneticky nebo fotochemicky (25).

Pokud v soustavě probíhá jedna nebo více reakcí, mění se chemické složení látek. Reakce můžeme rozdělit:

- izolované - probíhá jen jedna reakce
- simultánní – probíhá dvě a více reakcí
- zvrtné – protisměrné reakce vedoucí k ustálení rovnováhy
- paralelní – z výchozích látek vznikají dva nebo více produktů
- následné – vzniklý produkt je sám výchozí látkou pro další reakci (23).

Chemické reakce můžeme dále rozdělit na homogenní, kdy jsou všechny reagující látky přítomny v jedné fázi, a heterogenní, kde jsou látky ve dvou a více fázích. U heterogenních reakcí může docházet k chemickým přeměnám pouze na fázovém rozhraní.

Chemická reakce probíhá určitou rychlostí, ta je obecně definována časovou změnou rozsahu reakce (23). U obecné reakce, která je popsána stechiometrickou rovnicí:



kde α , β , η a ω jsou stechiometrické koeficienty výchozích látek A, B a produktů Y a Z, je rychlost reakce W definována vztahem:

$$W = \frac{d\xi}{dt} \quad [5]$$

kde ξ je rozsah reakce.

Rychlost chemické reakce je také možno vyjádřit vztahem:

$$W = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{1}{\omega} \frac{dn_Z}{dt} \quad [6]$$

kde n_A , n_B , n_Y a n_Z jsou látková množství látek A, B, Y a Z.

Diferenciální rovnice mezi okamžitými koncentracemi látek v reakční směsi a časem se nazývá kinetická rovnice, ta je, např. pro modelovou reakci [4] dána vztahem (26):

$$v = kc_A^\alpha \cdot kc_B^\beta = -\frac{1}{\alpha} \frac{dc_A}{dt} \quad [7]$$

Reakční rychlost je přímo úměrná různým mocninám okamžitých koncentrací reagujících látek, jak je možno vidět v rovnici [7]. Rychlostní konstanta vyjadřuje úměrnost mezi rychlostí reakce a okamžitými koncentracemi a představuje základní charakteristiku reakce. Její číselné hodnoty udávají, jak rychle reakce probíhá při jednotkových koncentracích všech výchozích látek v reakční směsi. Hodnota rychlostní konstanty je závislá na teplotě, ale ovlivnit ji lze také pomocí přítomnosti látek, které se reakce zdánlivě neúčastní. Takové látky, jak již bylo v předchozí části zmíněno, jsou nazývány katalyzátory a proces urychlení reakce bývá označován jako katalýza (25).

2.7.1. Izolované reakce

Izolované reakce se dají rozdělit podle řádu na reakce nultého, prvního, druhého až n-tého řádu (23).

Reakce nultého řádu

Rychlost těchto reakcí nezávisí na koncentraci reagujících látek a je konstantní. V homogenní kinetice jsou tyto reakce vzácné. Pro rychlost reakce $A \rightarrow$ platí (23):

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \quad [8]$$

Reakce prvního řádu

Základní schéma těchto reakcí je: $A \rightarrow$ produkty.

Rychlost těchto reakcí je za dané teploty přímo úměrná koncentraci pouze jediné výchozí látky:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad [9]$$

Je popsána kinetickou rovnicí, která vyhovuje např. řadě rozkladných reakcí vyvolaných vysokou teplotou:

$$k_1 c_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad [10]$$

Integrací této diferenciální rovnice získáme vztah pro výpočet rychlostní konstanty reakcí 1. řádu:

$$k_1 \cdot t = \ln \frac{a}{a-x} \quad [11]$$

kde, a je výchozí koncentrace látky A a x je úbytek látky A .

Doba, za kterou klesne koncentrace reagující látky na polovinu výchozí koncentrace, se nazývá poločas reakce ($t_{1/2}$). U reakcí prvního řádu poločas reakce nezávisí na výchozí koncentraci (24):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad [12]$$

Reakce druhého řádu

Pro obecnou izolovanou bimolekulární reakci 2. řádu platí:



Pro tuto rovnici pak může být odvozena kinetická rovnice ve tvaru:

$$v_{[A]} = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B \quad [14]$$

kde $[A]$ znázorňuje okamžitou koncentraci látky A a $[B]$ znázorňuje okamžitou koncentraci látky B. Rychlostní konstanta je pak vyjádřena vztahem:

$$k \cdot t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad [16]$$

kde a je výchozí koncentrace látky A, b je výchozí koncentrace látky B (24).

Vzhledem k obtížnosti měření rychlostních konstant při nízkých t výchozích koncentrací se však v experimentální praxi experiment často zjednodušuje. Ke zjednodušení je možno přistupovat různě. Jestliže je některá z výchozích látek v nadbytku $b \gg a$, změnu její koncentrace zanedbáme a její výchozí koncentraci zahrneme do rychlostní konstanty $kb = k'$:

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad [17]$$

Touto úpravou došlo ke snížení řádu reakce.

Jestliže jsou počáteční koncentrace obou výchozích látek v obecné kinetické rovnici [16] stejné, tedy $a \equiv b$, výsledná kinetická rovnice má tvar (26):

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2 \quad [18]$$

Po integraci získáme výraz pro rychlostní konstantu ve tvaru:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad [19]$$

Průběh reakce druhého řádu je značně závislý na výchozí koncentraci a a v důsledku také rozhoduje o poločasu reakce (24).

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \left(\frac{2}{c_{a0}} - \frac{1}{c_{a0}} \right) = \frac{1}{k \cdot c_{a0}} \quad [20]$$

Reakce třetího řádu

Tyto reakce probíhají podle obecných schémat:



Poločas reakce je nepřímo úměrný druhé mocnině počáteční koncentrace výchozí látky:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2a^2k} \quad [24]$$

Podle závislosti poločasu na počáteční koncentraci můžeme určit reakční řád reakce. U reakcí prvního řádu nezávisí poločas vůbec na počáteční koncentraci, zatímco u reakcí druhého řádu je nepřímo úměrný první mocnině počáteční koncentrace a u reakcí třetího řádu druhé mocnině (24).

2.7.2. Rychlost chemické reakce

Při odvozování se vycházelo z předpokladů pro chemickou adsorpci, je tedy předpokládáno, že molekuly jsou vázány jen v jedné vrstvě, jednotlivá adsorpční místa jsou energeticky rovnocenná, a že se rychlost adsorpce při rovnováze rovná rychlosti desorpce.

V závislosti na koncentraci reaktantů mohou probíhat rychlostní změny. Pro nízké koncentrace platí:

$$r = K_1 k_2 C_A C_S \quad [25]$$

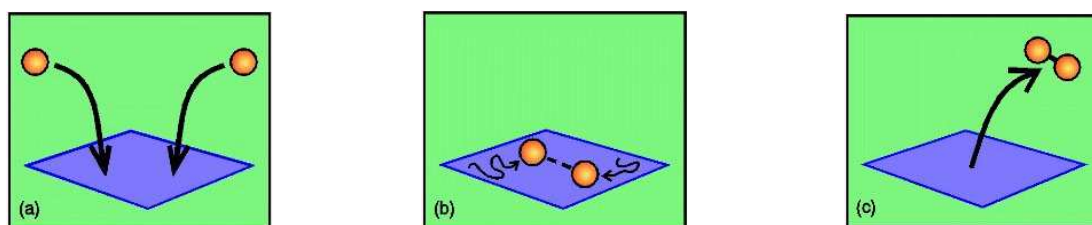
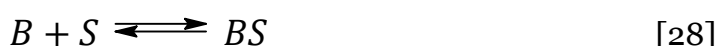
což platí pro reakce prvního řádu.

Rychlost reakce o vysoké koncentraci reaktantů je dána:

$$r = k_2 C_S \quad [26]$$

což platí pro reakce nultého řádu.

Bimolekulární reakce mohou probíhat podle dvou principů – Langmuir-Hinshelwoodova a Eley-Ridealova formalismu. Langmuir-Hinshelwoodův formalismus předpokládá adsorpci obou molekul a tyto adsorbované molekuly následně reagují bimolekulární reakcí (14):



Obrázek 2: Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus: a - Dva atomy se adsorbují na povrch. b - Pronikají povrchem a až jsou dostatečně blízko, začnou spolu reagovat. c – Vznikne molekula, která se desorbuje z povrchu (28).

Rychlostní konstanta je nyní k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} a k pro adsorpci/desorpci A, adsorpci/desorpci B a reakce. Rychlost reakce je:

$$r = k\theta_A\theta_B C_S^2 \quad [30]$$

Tímto je získán vztah:

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A \theta_E}{k_{-1} + k C_S \theta_B} \quad [31]$$

kde θ_E je podíl prázdných míst, takže

$$\theta_A + \theta_B + \theta_E = 1 \quad [32]$$

za předpokladu, že určujícím krokem rychlosti je reakce adsorbovaných molekul. Pravděpodobnost, že se dvě adsorbované molekuly srazí, je nízká. Tedy:

$$\theta_A = K_1 C_A \theta_E \quad [33]$$

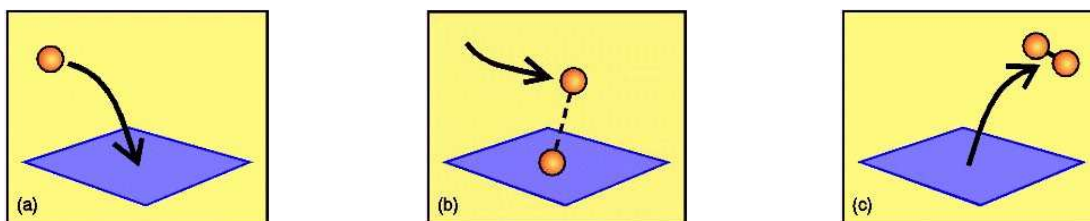
s $K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$, což je Langmuirova izoterma pro dvě adsorbované látky, s adsorpční konstantou K_1 a K_2 .

Výpočtem θ_E z θ_A a θ_B konečně dostaneme výsledný vztah pro Langmuir-Hinshelwoodův formalismus:

$$r = k C_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2} \quad [34]$$

kde: k je rychlostní konstanta, C_S celkový počet míst (obsazených i neobsazených), K_1 a K_2 jsou adsorpční konstanty a C_A a C_B jsou koncentrace obsazených míst.

Drudou možností jsou reakce probíhající podle Eley-Ridealova formalismu. V tomto případě se na povrch katalyzátoru adsorbuje pouze jeden z reaktantů a druhý s ním reaguje přímo, bez adsorpce:



Obrázek 3: Eley-Ridealův mechanismus: a – Atom se adsorbuje na povrch. b – Jiný procházející atom začne reagovat s atomem na povrchu. c – Vznikne desorbovaná molekula (28).

Rychlostní rovnice je dána vztahem:

$$r = kC_S\theta_A C_A C_B \quad [37]$$

Aplikací rovnovážného stavu k AS a postupem jako u předchozího mechanismu (s ohledem na ještě jeden omezující krok) dostaneme výsledný vztah:

$$r = C_S C_B \frac{K_1 C_A}{K_1 C_A + 1} \quad [38]$$

kde C_S je celkový počet míst (obsazených i neobsazených), C_A a C_B jsou koncentrace obsazených míst a K_1 je adsorpční konstanta. Reakce je prvního řádu, vzhledem k B (14).

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Chemikálie

Použité chemikálie jsou uvedeny v tabulkách 2. a 3. Pro ředění chemikálií byla použita destilovaná voda.

Tabulka 2. Seznam použitých chemikálií pro přípravu koloidního stříbra

Název	Vzorec	Výrobce	M	Čistota
Dusičnan stříbrný	AgNO ₃	Tamda	169,88	p.a.
Hydroxid sodný	NaOH	Lach-Ner	40,00	p.a.
Amoniak (vodný roztok 28,00-30,00 %)	NH ₃	Sigma Aldrich		
D (+) - maltosa monohydrát	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ •H ₂ O	Sigma Aldrich	360,61	
PAA (vodný roztok 35%)	C ₃ H ₃ O ₂		100,00	

Tabulka 3. Seznam použitých chemikálií pro kinetický experiment

Název	Vzorec	Výrobce	M	Čistota
Borohydrid sodný	NaBH ₄	Sigma Aldrich	37,80	
Dithioničitan sodný	Na ₂ S ₂ O ₄	Lachema	174,15	p.a.
Chlorid amonný	NH ₄ Cl	Lachema	53,49	p.a.
Amoniak (vodný roztok 28,00-30,00 %)	NH ₃	Sigma Aldrich		
Thionin	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂ S	Lachema	263,75	p.a.
Methylenová modř	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S • x H ₂ O	Lachema	319,86	
Eriochromová čern	C ₂ OH ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	Lachema	461,40	

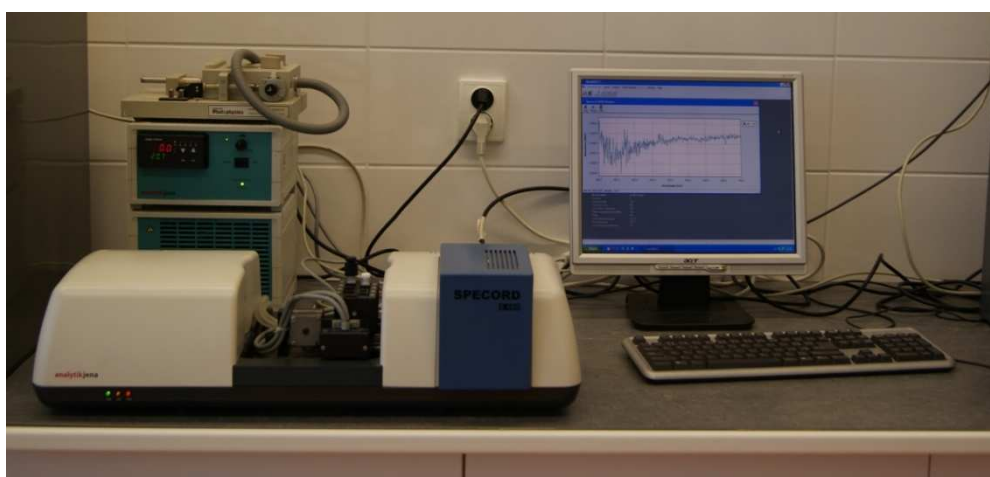
3.2. Přístrojové vybavení

Přístroj na měření velikosti částic Brookhaven pracující na principu dynamického rozptylu světla – Dynamic Light Scattering (DLS).



Obrázek 4: Brookhaven 90 Plus Nanoparticles Sizes Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation N.Y., USA).

Spektrofotometr, Specord S6000, používaný ke sledování časové změny absorbance, jako důsledku probíhající redukce barviv. Spektrofotometr byl vybaven odpovídajícím softwarem Analytik Jena pro kinetická měření.



Obrázek 5: Spektrofotometr Specord S6000 vybavený peltierovým termostatem (Analytik Jena, SRN).

3.3. Příprava koloidního stříbra

K přípravě roztoku koloidního stříbra byl použit postup modifikované Tollensovy metody (27). V kádince umístěné na elektromagnetické míchačce byl smíchán roztok 5 ml dusičnanu stříbrného o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ s roztokem 1,25 ml amoniaku o koncentraci $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tato reakce vedla k vytvoření diaminstříbrného komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Po té bylo do roztoku vzniklého smícháním roztoků dusičnanu stříbrného a amoniaku přidáno 12,75 ml destilované vody a 1 ml hydroxidu sodného o koncentraci $0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Výsledný roztok byl následně zredukován pomocí redukujícího sacharidu za intenzivního promíchávání na elektromagnetické míchačce.

Jako redukující sacharid byla použita maltosa o objemu 5 ml a koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Všechny roztoky byly připravovány do odměrných baněk o objemu 50 ml.

Pro kinetický experiment byl připraven jeden vzorek čistého koloidního stříbra a 9 vzorků roztoku koloidního stříbra s přídatkem PAA (viz tabulka 4). Kyselina polyakrylová (PAA) o koncentraci $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byla do roztoku koloidního stříbra přidávána před redukujícím sacharidem. V roztocích s vyšší koncentrací PAA byl zvyšován i objem přidávaného hydroxidu sodného. Objem PAA a větší objem hydroxidu sodného byly odečítány od objemu destilované vody. Výsledný roztok koloidního stříbra byl připravován v rozmezí pH 11,5-11,6 a v celkovém objemu 25 ml.

Tabulka 4: Vzrůstající objem přidávaného roztoku PAA, odpovídající koncentrace PAA v jednotlivých vzorcích a objem používaného roztoku hydroxidu sodného.

Vzorek	PAA		Objem roztoku NaOH o koncentraci $0,24 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
	Objem (ml)	Koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	
1	0	-	1 ml
2	0,0375	$6\cdot 10^{-10}$	
3	0,0750	$1,2\cdot 10^{-9}$	
4	0,1500	$2,4\cdot 10^{-9}$	
5	0,3000	$4,8\cdot 10^{-9}$	1,1 ml
6	0,6000	$9,6\cdot 10^{-9}$	
7	1,1880	$1,9\cdot 10^{-8}$	
8	2,3750	$3,8\cdot 10^{-8}$	1,2 ml
9	4,7500	$7,6\cdot 10^{-8}$	
10	9,3750	$1,5\cdot 10^{-7}$	

3.4. Kinetický experiment

K provedení kinetického experimentu byly připraveny následující vodné roztoky:

- 50 ml NaBH_4 o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 50 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ o koncentraci $2,5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 50 ml NH_3 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 50 ml NH_4Cl o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 100 ml methylenové modři o koncentraci $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 100 ml thioninu o koncentraci $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- 100 ml eriochromové černi o koncentraci $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- připravené roztoky nanočástic stříbra se vzrůstající koncentrací PAA.

Pro stanovení rychlostní konstanty redukce barviva NaBH_4 v alkalickém prostředí byly smíchány roztoky barviv s amoniakálním pufrem v příslušném poměru. K 1 ml methylenové modři byly přidány 3 ml destilované vody a 1 ml amoniakálního pufru – 0,3 ml NH_4Cl a 0,7 ml NH_3 . Vzhledem k nižšímu absorpčnímu koeficientu thioninu byly smíchány 4 ml tohoto barviva s 1 ml amoniakálního pufru. V případě použití eriochromové černě byly 2 ml tohoto

barviva smíchány s 2 ml destilované vody a 1 ml amoniakálního pufru. Do křemenné kyvety byl napipetován 1 ml příslušného roztoku barviva s pufrem popřípadě i s destilovanou vodou a kyveta byla poté vložena do termostatovaného držáku kyvet, kde byla vychlazená na $6,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Po dosažení potřebné teploty byl k roztoku barviva přidán rovněž vytemperovaný vodný roztok NaBH_4 s přídatkem proměnlivého objemu nanočástic stříbra. V okamžiku smíchání těchto dvou roztoků byla spuštěna spektrofotometrická analýza pro měření časové závislosti změny absorbance redukujícího se barviva vlivem katalytických účinků nanočástic stříbra. Časové intervaly byly nastavovány na základě předchozích přípravných pokusů v rozsahu vlnových délek 350 – 750 nm. Po celou dobu analýzy byla teplota v kyvetě udržována na $6,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Z důvodu velké nestability NaBH_4 bylo nutné připravovat odměrný roztok této látky z ledově vychlazené destilované vody a po celou dobu měření jej uchovávat v ledové lázni. Z ledové lázně (teplota 2-3 $^{\circ}\text{C}$) byl před každým experimentem odebrán podíl NaBH_4 k nezbytné teplotě, aby byla zabezpečena stejná teplota smíchávaných roztoků. Na základě prvotních experimentů bylo prokázáno, že po půl hodině už nemá odměrný roztok NaBH_4 reprodukovatelné redukční účinky a experimenty jsou tudíž nereprodukovatelné. Proto bylo nezbytné připravovat nový odměrný roztok NaBH_4 vždy v půl hodinových intervalech. V době 30 minut byla tudíž proměřena jedna celá série a dále pak byly proměřovány všechny vzorky v závislosti na stáří NaBH_4 . Měřily se střídavě 2 vzorky. První vzorek v časových intervalech 0, 4, 7, 10, 13 a 16 minut a druhý při 2, 5, 8, 11, 14 a 17 minutách.

Z absorpčních křivek byly po ukončení měření odečteny hodnoty absorbancí při níže uvedených vlnových délkách. Vlnová délka maxima, při kterém byla odečítána časová závislost absorbance A pro další výpočet byla pro jednotlivá barviva následující:

- methylenová modř – 664,5 nm
- thionin – 599 nm
- eriochromová čern – 605 nm

Aby bylo možno pro další výpočty pozorovat změnu absorbance A místo hodnoty okamžité koncentrace, bylo nezbytně nutné ověřit platnost

Lambert-Beerova zákona v daném koncentračním rozmezí použitých barviv. Tato ověření byla prováděna v rozmezí koncentrací $5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $1,25 \cdot 10^{-4}$, $6,25 \cdot 10^{-5}$, $3,125 \cdot 10^{-5}$, a $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

3.5 Výpočty

Hodnota absorbance A barviv se v průběhu reakce snižovala různou rychlostí, podle různé koncentrace použitého stříbra v systému. Všechny tyto hodnoty A byly odečteny z kinetických křivek spolu s příslušnými časy. Sledovaná reakce je reakcí 2. řádu. Vzhledem k tomu, že jeden z reaktantů, v našem případě NABH_4 , byl ve výrazném přebytku (50-100 násobném), bylo možno použít kinetický model pro reakce pseudo 1. řádu:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{(A_{max} - A_{\infty})}{(A - A_{\infty})}$$

kde z důvodu vyšší přesnosti A_{max} , A , a A_{∞} byly rychlostní konstanty odečítány jako exponenty (v absolutní hodnotě) z rovnic regrese logaritmických závislosti absorbance na čase. Tyto grafy jsou uvedeny v následující kapitole a v přílohách.

Pro vyhodnocení a pokus o vysvětlení závislosti rychlostních konstant katalyzované redukce zvolených barviv na velikosti nanočástic stříbra byly použity následující výpočty:

1. plocha nanočástic stříbra v jednotlivých vzorcích:

$$S = 4\pi r^2$$

2. jejich objem:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

3. počet částic ve vzorcích:

$$N = \frac{3,086^{14}}{V}$$

4. celková plocha nanočástic stříbra:

$$S_c = N \cdot S$$

Příklad:

Výpočet pro velikost částic 30 nm.

$$S = 4 \cdot 3,14 \cdot 30^2$$

$$S = 2826 \text{ nm}^2$$

$$V = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 30^3$$

$$V = 14129,99 \text{ nm}^3$$

$$C_{Ag} = 10^{-3} M$$

$$m_{Ag} = 107,9 g$$

$$V_{Ag} = 30 \mu l = 3 \cdot 10^{-5} l$$

$$n_{Ag} = 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 10^{-8} mol$$

$$m = n \cdot M = 3 \cdot 10^{-8} \cdot 107,9 = 3,237 \cdot 10^{-6} g$$

$$\rho_{Ag} = 10,49 \frac{g}{l} = 10,49 \frac{\mu g}{\mu l}$$

$$V = \frac{m}{\rho_{Ag}} = 3,086 \cdot 10^{-4} \mu l = 3,086 \cdot 10^{-4} mm^3 = 3,086 \cdot 10^{-4} \cdot 10^9 \mu m^3 \\ = 3,086 \cdot 10^5 \cdot 10^9 nm^3 = 3,086 \cdot 10^{14} nm^3$$

$$N = \frac{3,086 \cdot 10^{14}}{14129,99}$$

$$N = 2,18 \cdot 10^{10}$$

$$S_c = 2,18 \cdot 10^{10} \cdot 2826$$

$$S_c = 6,17 \cdot 10^{13} \text{ nm}^2$$

Tabulka 5: Vypočítané hodnoty pro jednotlivé vzorky nanočástic stříbra.

Velikost částic (nm)	S (nm²)	V (nm³)	N	Celková plocha (nm²)
30,0	2826,00	14129,99	2,18E+10	6,17E+13
37,4	4392,12	27377,46	1,13E+10	4,95E+13
41,5	5407,87	37404,39	8,25E+09	4,46E+13
46,3	6731,19	51942,31	5,94E+09	4,00E+13
49,7	7756,08	64246,20	4,80E+09	3,73E+13
54,6	9360,84	85183,65	3,62E+09	3,39E+13
62,8	12383,66	129615,58	2,38E+09	2,95E+13
63,7	12741,15	135268,47	2,28E+09	2,91E+13
66,2	13760,86	151828,14	2,03E+09	2,80E+13
79,3	19745,86	260974,37	1,18E+09	2,34E+13

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

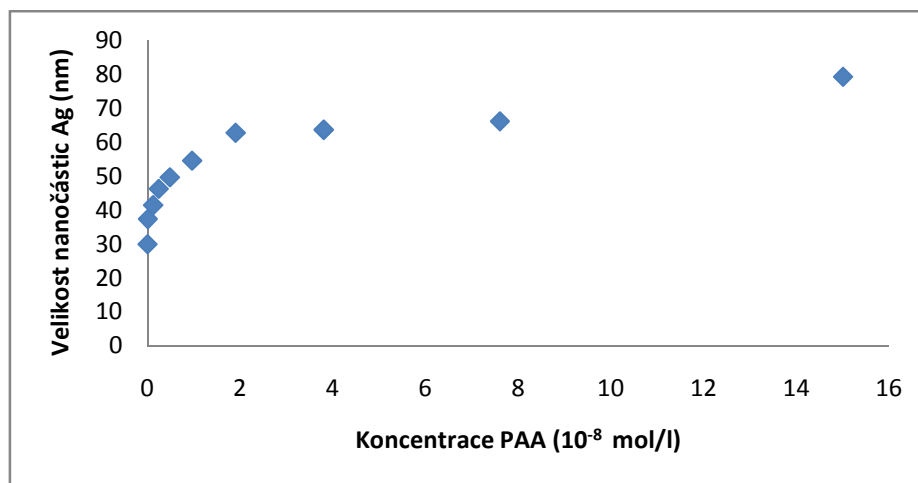
4.1. Vliv velikosti přídavku kyseliny polyakrylové na syntézu nanočástic stříbra

Vliv přídavku PAA při syntéze nanočástic stříbra byl sledován měřením průměrné velikosti a optických vlastností (absorpční spektra) připravených vzorků nanočástic stříbra. Z naměřených hodnot je zřejmé, že různý přídavek PAA výrazně ovlivňuje výslednou velikost stříbrných nanočástic. S rostoucí koncentrací PAA průměrná velikost nanočástic stříbra roste (Tab. 6, Graf 1).

Bez přídavku PAA byly připraveny částice o velikosti 30 nm. V systému s nejmenší koncentrací PAA měly částice průměrnou velikost 37,4 nm, s nejvyšší koncentrací pak 79,3 nm.

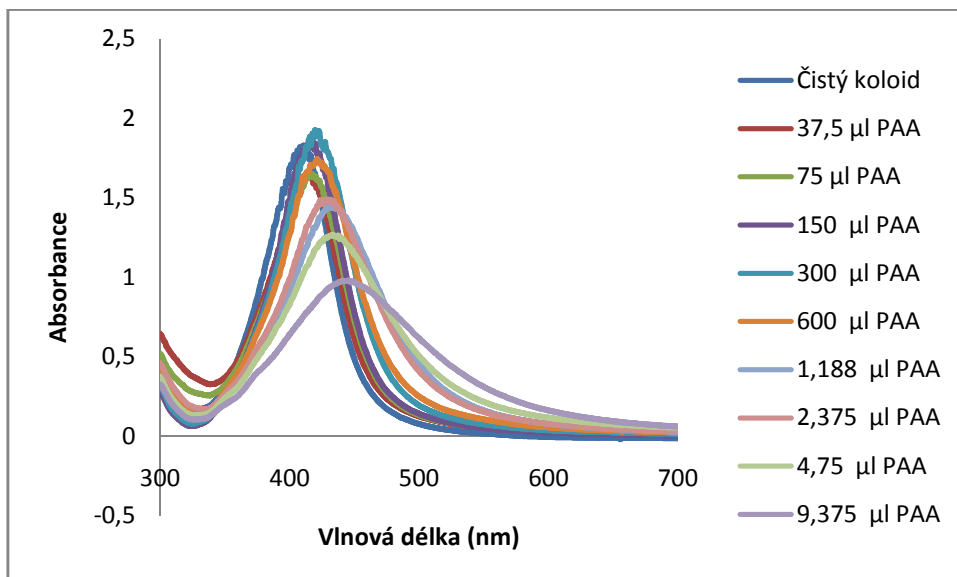
Tabulka 6: Vliv koncentrace PAA na velikost nanočástic stříbra.

Koncentrace PAA (10^{-8} mol/l)	Velikost (nm)
0,000	30,0
0,006	37,4
0,120	41,5
0,240	46,3
0,480	49,7
0,960	54,6
1,900	62,8
3,800	63,7
7,600	66,2
15,000	79,3

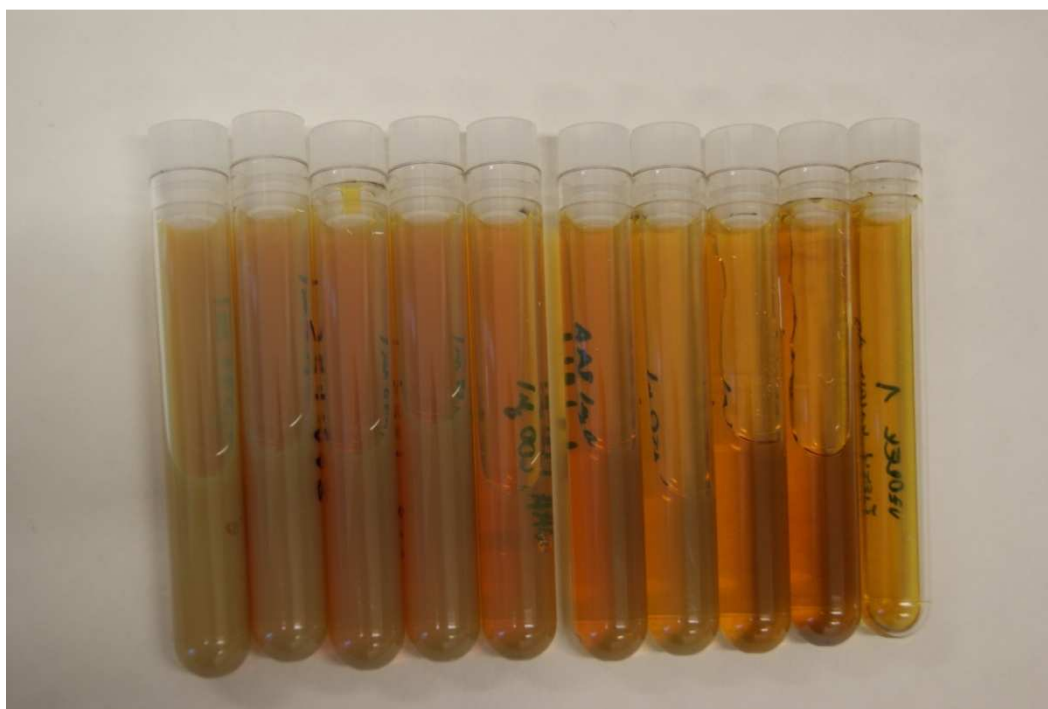


Graf 1: Závislost velikosti nanočástic stříbra na koncentraci PAA

S rostoucí koncentrací PAA se mění i optické vlastnosti připravených vzorků nanočástic stříbra, což bylo potvrzeno měřením absorpčních spekter (Graf 2) i viditelným rozdílným zbarvením koloidů (Obr. 7). Z Grafu 2 je patrný pokles maxima povrchového plasmonu a současně jeho posun k vyšším vlnovým délkám, což je způsobeno narůstající velikostí nanočástic stříbra.



Graf 2: Absorpční spektra jednotlivých vzorků nanočástic stříbra.



Obrázek 6: Vzorky koloidního stříbra s klesající koncentrací PAA (zleva doprava).

4.2. Vliv koncentrace a velikosti nanočástic stříbra na rychlost heterogenní katalýzy

4.2.1. Závislost rychlostní konstanty redukce barviv borohydridem sodným a dithioničitanem sodným na koncentraci nanočástic stříbra v soustavě

Při kinetických měřeních byla měřena závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modře, thioninu a eriochromové černě na koncentraci stříbra v soustavě. Experiment probíhal podle výše zmíněného postupu. Do křemenné kyvety umístěné v termostatované držáku kyvet a obsahující 1 ml roztoku barviva s amoniakálním pufrem byl po vytemperování na $6,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ přidán 1 ml redukčního činidla – NaBH_4 s proměnlivou koncentrací nanočástic stříbra. Tento roztok byl připraven smícháním 5 ml NaBH_4 s 0, 10, 20, 30, 40 a 50 μl nanočástic stříbra. Z toho byl poté odebrán 1 ml k analýze. V okamžiku smíchání těchto dvou roztoků byla spuštěna spektrofotometrická analýza. Tato měření byla prováděna vždy po jednotlivých sériích v půlhodinových intervalech. Pro ukázkou byly vybrány vždy jen 3 série, z důvodu velké podobnosti jednotlivých sérií.

Na základě řady experimentálních měření bylo prokázáno, že se vzrůstající koncentrací nanočástic v soustavě roste rychlostní konstanta reakce.

Např. při redukci methylenové modře borohydridem sodným je rychlostní konstanta při objemu nanočástic stříbra 0 μl 0,006, zatímco při objemu 50 μl je rychlostní konstanta 0,554.

Podobné vlastnosti nanočástic stříbra se projevily i při redukci thioninu borohydridem sodným, kdy při objemu 0 μl nanočástic stříbra byla rychlostní konstanta 0,024, kdežto při 50 μl byla 0,482. Totéž platí i pro redukci eriochromové černě taktéž borohydridem sodným, kdy pro 0 μl byla rychlostní konstanta 0,0002 a pro 80 μl 0,0079.

V průběhu experimentálních měření byl z důvodu velké nestability vodného roztoku NaBH_4 použit jako redukční činidlo při redukci methylenové

modři dithioničitan sodný, který, jak bylo zjištěno z opakujících se experimentálních měření, taktéž není stálý v čase. Rovněž bylo velmi obtížné zjistit jeho přesnou koncentraci, při které proběhne kinetická reakce. Nejprve byl kinetický experiment zkoušen s koncentrací dithioničitanu sodného $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, při této koncentraci redukce barviva neprobíhala. Roztok byl proto zředěn na koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, při této koncentraci dithioničitanu sodného probíhala redukce velmi rychle a proto proběhlo další ředění s výslednou koncentrací $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, při které reakce běžela optimální rychlostí. Dále byla zkoušena koncentrace $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, při této koncentraci redukce běžela velmi pomalu a při koncentraci $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ redukce neprobíhala vůbec.

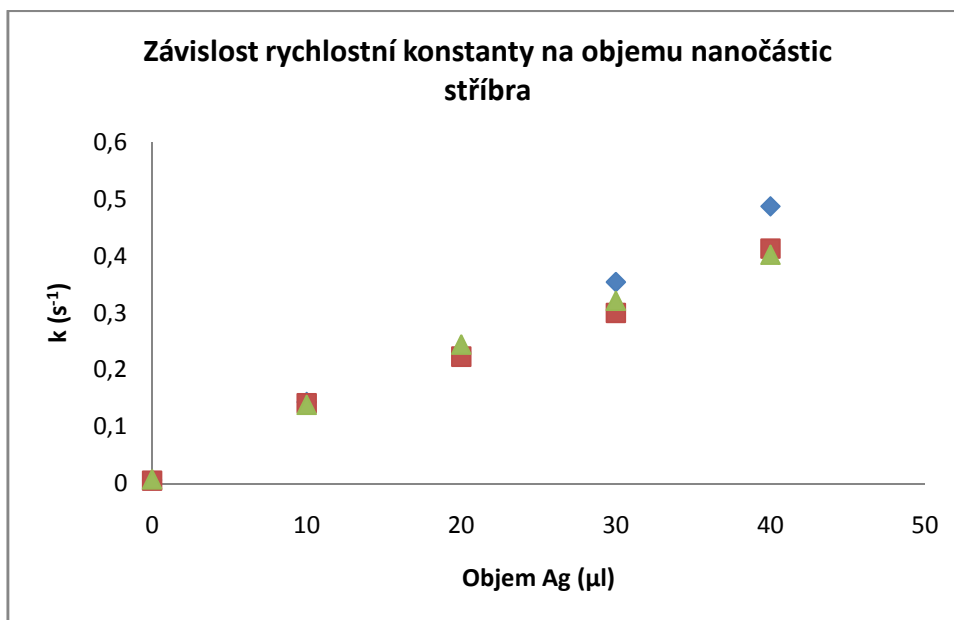
Měření s dithioničitanem sodným bylo obtížné a byla získána i ne moc reprodukovatelná měření. Proto bylo rozhodnuto dále se tímto měřením v rámci této bakalářské práce nezabývat.

Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modře borohydridem sodným na koncentraci nanočástic stříbra v soustavě.

Výsledný graf koncentrační závislosti:

Tabulka 7: Závislost rychlostní konstanty na vzrůstajícím objemu nanočástic stříbra.

Objem Ag (μl)	Rychlostní konstanta (s^{-1})		
	Série 1	Série 2	Série 3
0	0,006	0,005	0,007
10	0,143	0,141	0,138
20	0,231	0,223	0,244
30	0,354	0,300	0,321
40	0,487	0,413	0,402
50	0,554	0,486	0,513



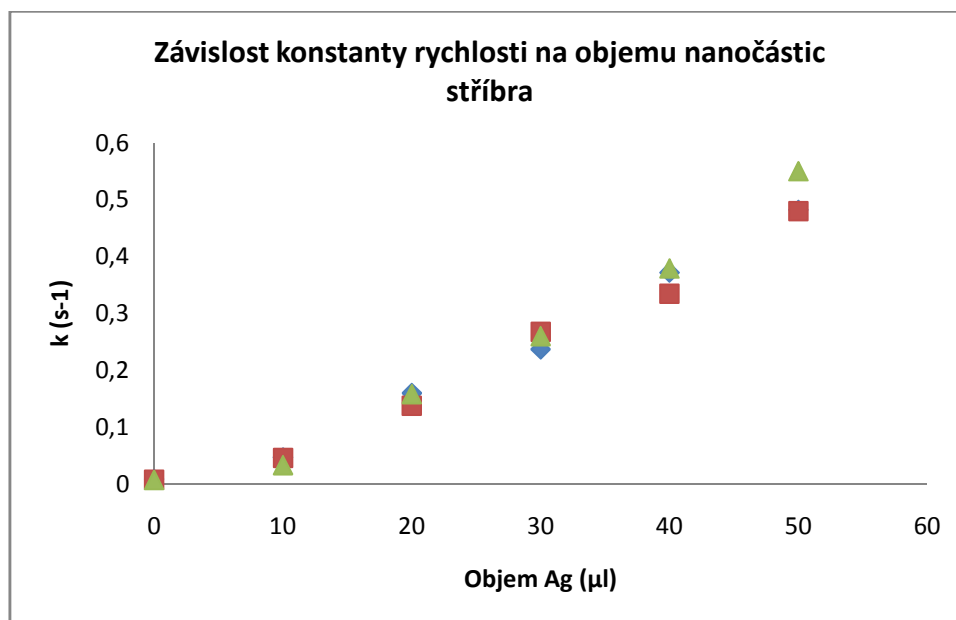
Graf 3: Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modře na vzrůstajícím objemu nanočástic stříbra.

Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu borohydridem sodným na koncentraci nanočástic stříbra v soustavě.

Výsledný graf koncentrační závislosti:

Tabulka 8: Závislost rychlostní konstanty na vzrůstajícím objemu nanočástic stříbra.

Objem Ag (μl)	Rychlostní konstanta (s^{-1})		
	Série 1	Série 2	Série 3
0	0,009	0,008	0,007
10	0,047	0,046	0,033
20	0,160	0,138	0,158
30	0,237	0,268	0,260
40	0,372	0,335	0,379
50	0,482	0,480	0,550



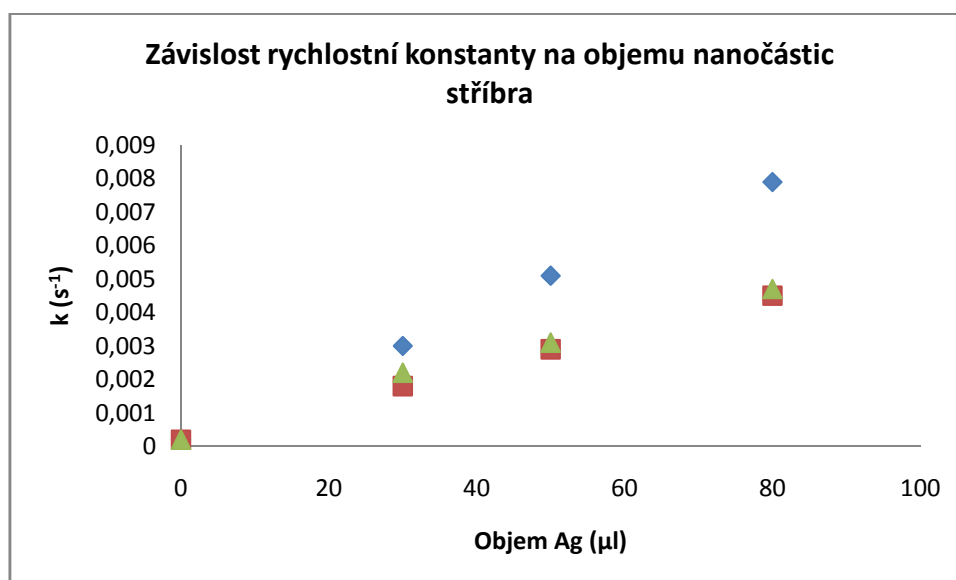
Graf 4: Závislost rychlostní konstanty redukce thioninu na vzrůstajícím objemu nanočástic stříbra.

Závislost rychlostní konstanty redukce eriochromové černě borohydridem sodným na koncentraci nanočástic stříbra v soustavě.

Výsledný graf koncentrační závislosti:

Tabulka 9: Závislost rychlostní konstanty na vzrůstajícím objemu nanočástic stříbra.

Objem Ag (μl)	Rychlostní konstanta (s^{-1})		
	Série 1	Série 2	Série 3
0	0,0002	0,0002	0,0002
30	0,003	0,0018	0,0022
50	0,0051	0,0029	0,0031
80	0,0079	0,0045	0,0047



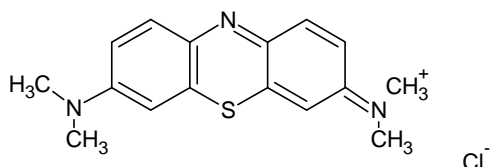
Graf 5: Závislost rychlostní konstanty redukce eriochromové černě na vzrůstajícím objemu nanočástic stříbra.

Z výsledných grafů je patrné, že nanočástice stříbra prokazují výborné katalytické vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou závislé na jejich objemu v soustavě, jak už bylo zmiňováno výše. Kinetická reakce u všech zmiňovaných barviv probíhá tedy nejrychleji při použití většího objemu nanočástic stříbra.

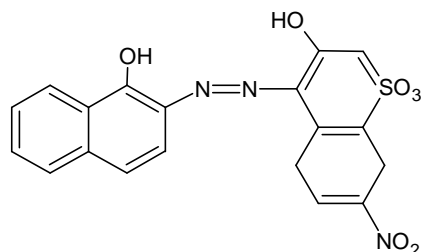
Ze závislosti rychlostních konstant na přidavku nanočástic stříbra pro jednotlivá barviva je patrná výrazně pomalejší redukce eriochromové černě

proti methylenové modři a thioninu. Dá se předpokládat, že je to zapříčiněno odlišnou strukturou barviv a tedy i reaktivitou.

Methylenová modř:



Eriochromová černě:



Dále je velmi patrná odlišnost série 1 u výsledného grafu redukce eriochromové černě, což se dá přičítat použití rozdílné šarže NaBH₄ a tedy odlišné redukční „síle“.

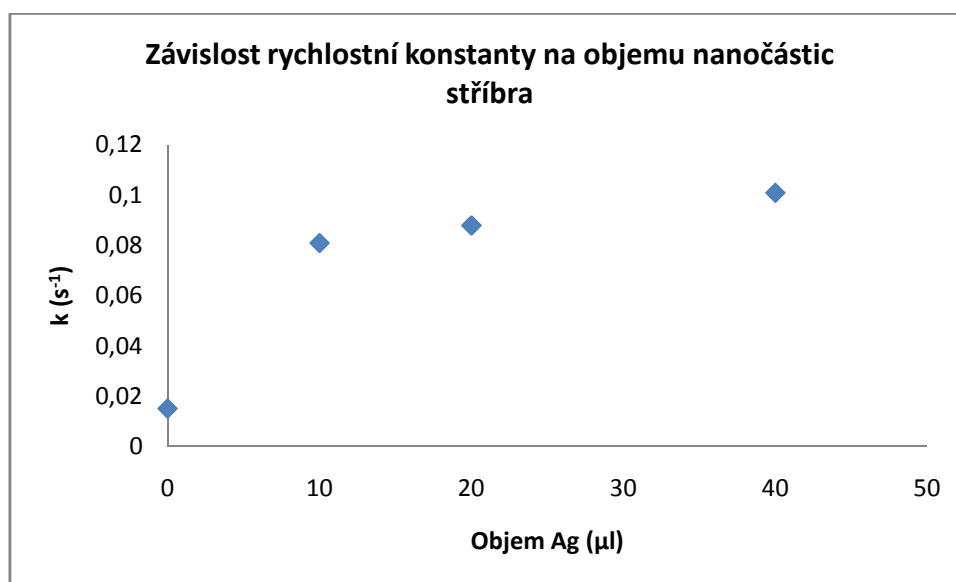
Ukázkové logaritmické grafy absorbancí nanočástic pro výpočet rychlostních konstant, které jsou dále prezentovány ve výsledných grafech, jsou přiloženy v příloze.

Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modři dithioničitanem sodným na koncentraci nanočástic stříbra v soustavě.

Výsledný graf koncentrační závislosti:

Tabulka 10: Závislost rychlostní konstanty na vzrůstajícím objemu nanočástic stříbra.

Objem Ag (μl)	Rychlostní konstanta (s^{-1})
	Série 1
0	0,015
10	0,081
20	0,088
40	0,101



Graf 6: Závislost rychlostní konstanty redukce methylenové modře na vzrůstajícím objemu nanočástic stříbra.

Z výsledného grafu je patrné, že i při použití dithioničitanu sodného jako redukčního činidla je rychlost kinetické reakce závislá na objemu nanočástic stříbra v soustavě. Čím větší je objem nanočástic stříbra, tím rychleji reakce probíhá. Nicméně, i bez nanočástic stříbra reakce probíhala poměrně rychle, což by se v případě dalších teorií muselo zohlednit.

Logaritmické grafy časových závislostí poklesu absorbance, ze kterých jsou počítány rychlostní konstanty, jsou přiloženy v příloze.

4.2.2. Závislost rychlostní konstanty redukce barviv borohydridem sodným na velikosti nanočástic stříbra v soustavě.

Při tomto kinetickém měření se postupovalo stejným způsobem jako u měření závislosti rychlostní konstanty redukce barviv na koncentraci nanočástic stříbra v soustavě (viz. výše) pouze s jediným rozdílem. K 5 ml NaBH_4 bylo přidáváno vždy 30 μl vzorku nanočástic stříbra. K tomuto experimentu byly použity všechny vzorky nanočástic se vzrůstající koncentrací PAA.

Měření probíhalo vždy od vzorku čistého koloidního stříbra až po vzorek s největší koncentrací PAA a následně se měření s některými vzorky opakovalo. Takto byla změřena každá série v celkovém čase 30 minut, což odpovídá jednomu vodnému roztoku NaBH_4 . Opakování určitých vzorků probíhalo vždy ve stejných časových intervalech. Pro ukázkou byly vybrány vždy jen 3 série, z důvodu velké podobnosti jednotlivých sérií.

Na základě řady opakujících se experimentálních měření bylo prokázáno, že se vzrůstající velikostí nanočástic stříbra v soustavě klesá rychlostní konstanta reakce. Z toho plyne, že nanočástice stříbra o menší velikosti a tedy větší celkové katalytické ploše, mají výrazně lepší katalytické účinky než nanočástice o větší velikosti.

Redukce thioninu borohydridem sodným katalyzovaná nanočásticemi stříbra se vzrůstající koncentrací PAA.

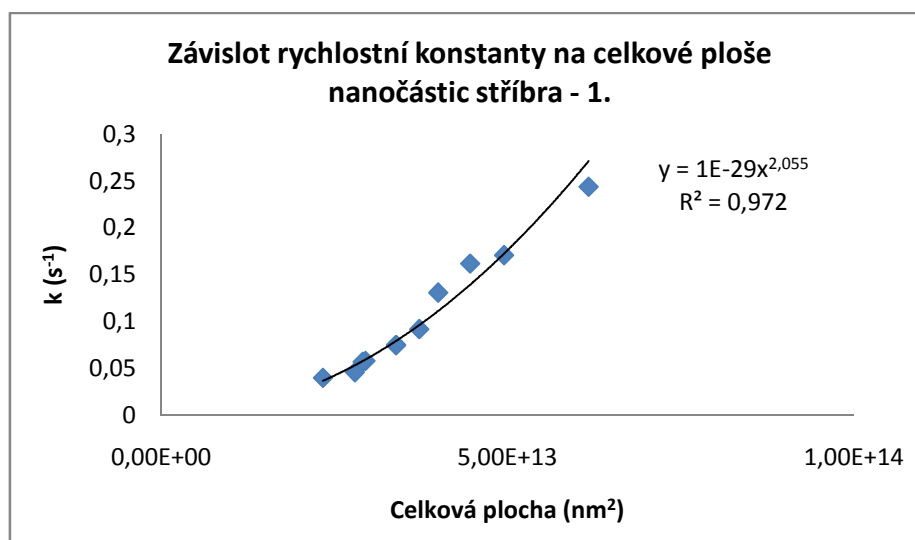
Tabulka 11: Označení vzorků nanočástic stříbra se vzrůstající koncentrací PAA.

Koncentrace PAA (mol/l)	
0	Čistý koloid
$6 \cdot 10^{-10}$	PAA 1
$1,2 \cdot 10^{-9}$	PAA 2
$2,4 \cdot 10^{-9}$	PAA 3
$4,8 \cdot 10^{-9}$	PAA 4
$9,6 \cdot 10^{-9}$	PAA 5
$1,9 \cdot 10^{-8}$	PAA 6
$3,8 \cdot 10^{-8}$	PAA 7
$7,6 \cdot 10^{-8}$	PAA 8
$1,5 \cdot 10^{-7}$	PAA 9

Série 1:

Tabulka 12: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše a velikosti nanočástic stříbra.

Velikost částic (nm)	Celková plocha (nm ²)	Rychlostní konstanta (s ⁻¹)
30,0	6,17E+13	0,244
37,4	4,95E+13	0,171
41,5	4,46E+13	0,162
46,3	4,00E+13	0,131
49,7	3,73E+13	0,092
54,6	3,39E+13	0,075
62,8	2,95E+13	0,058
63,7	2,91E+13	0,057
66,2	2,80E+13	0,046
79,3	2,34E+13	0,040

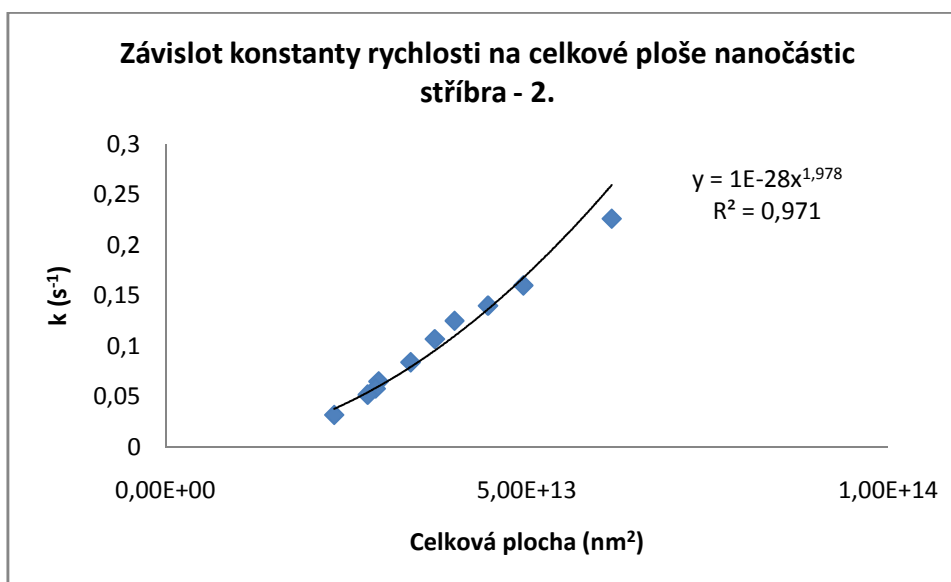


Graf 7: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše nanočástic stříbra.

Série 2:

Tabulka 13: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše a velikosti nanočástic stříbra.

Velikost částic (nm)	Celková plocha (nm ²)	Rychlostní konstanta (s ⁻¹)
30,0	6,17E+13	0,226
37,4	4,95E+13	0,160
41,5	4,46E+13	0,140
46,3	4,00E+13	0,125
49,7	3,73E+13	0,107
54,6	3,39E+13	0,084
62,8	2,95E+13	0,065
63,7	2,91E+13	0,058
66,2	2,80E+13	0,052
79,3	2,34E+13	0,032

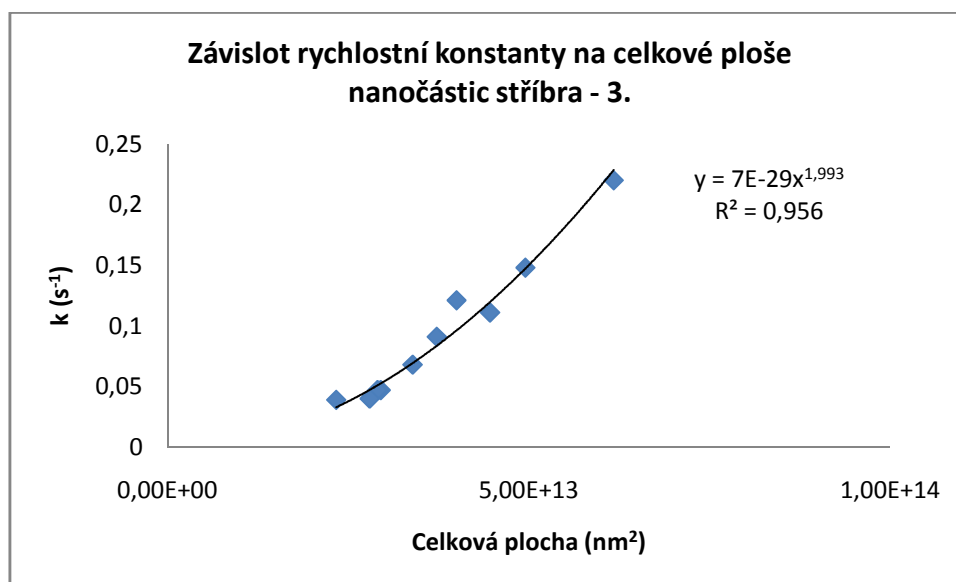


Graf 8: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše nanočástic stříbra.

Série 3:

Tabulka 14: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše a velikosti nanočástic stříbra.

Velikost částic (nm)	Celková plocha (nm ²)	Rychlostní konstanta (s ⁻¹)
30,0	6,17E+13	0,220
37,4	4,95E+13	0,148
41,5	4,46E+13	0,111
46,3	4,00E+13	0,121
49,7	3,73E+13	0,091
54,6	3,39E+13	0,068
62,8	2,95E+13	0,047
63,7	2,91E+13	0,047
66,2	2,80E+13	0,040
79,3	2,34E+13	0,039

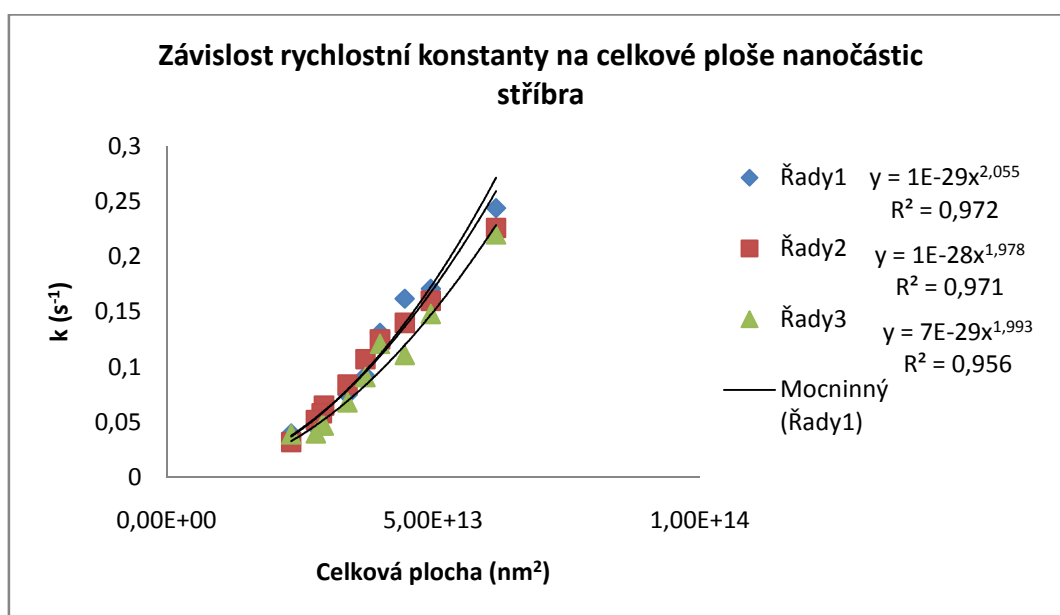


Graf 9: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše nanočástic stříbra.

Výsledný graf:

Tabulka 15: Rychlostní konstanty nanočástic stříbra pro jednotlivé série.

1. série	2. série	3. série
Rychlostní konstanta (s ⁻¹)		
0,244	0,226	0,220
0,171	0,160	0,148
0,162	0,140	0,111
0,131	0,125	0,121
0,092	0,107	0,091
0,075	0,084	0,068
0,058	0,065	0,047
0,057	0,058	0,047
0,046	0,052	0,040
0,040	0,032	0,039



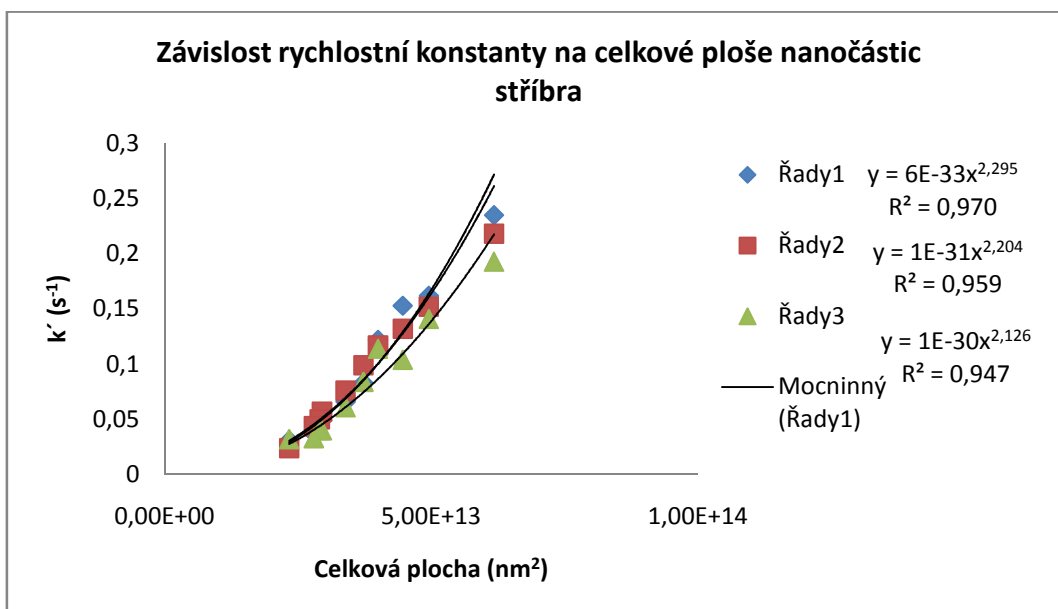
Graf 10: Závislost rychlostní konstanty všech tří sérií na celkové ploše nanočástic stříbra.

Z výsledného grafu je patrné, že nanočástice stříbra prokazují dobré katalytické vlastnosti. Nejrychleji probíhá reakce za katalýzy nanočástic stříbra o velikosti 30 nm.

Vzhledem k tomu, že rychlostní konstanta nekatalyzované reakce byla proti rychlostní konstantě reakce katalyzované 10 μl stříbra pouze 5x pomalejší, je pro srovnání provedena korelace rychlostní konstanty na celkové ploše pro „čistou“ katalytickou rychlostní konstantu k' ($k' = k_{\text{katal.}} - k_{\text{nekatal.}}$).

Tabulka 16: Rychlostní konstanty nanočástic stříbra po odečtení rychlostní konstanty nekatalyzované reakce pro jednotlivé série.

1. série	2. série	3. série
Rychlostní konstanta (s ⁻¹)		
0,235	0,218	0,193
0,162	0,152	0,141
0,153	0,132	0,104
0,122	0,117	0,114
0,083	0,099	0,084
0,066	0,076	0,061
0,049	0,057	0,04
0,048	0,05	0,04
0,037	0,044	0,033
0,031	0,024	0,032



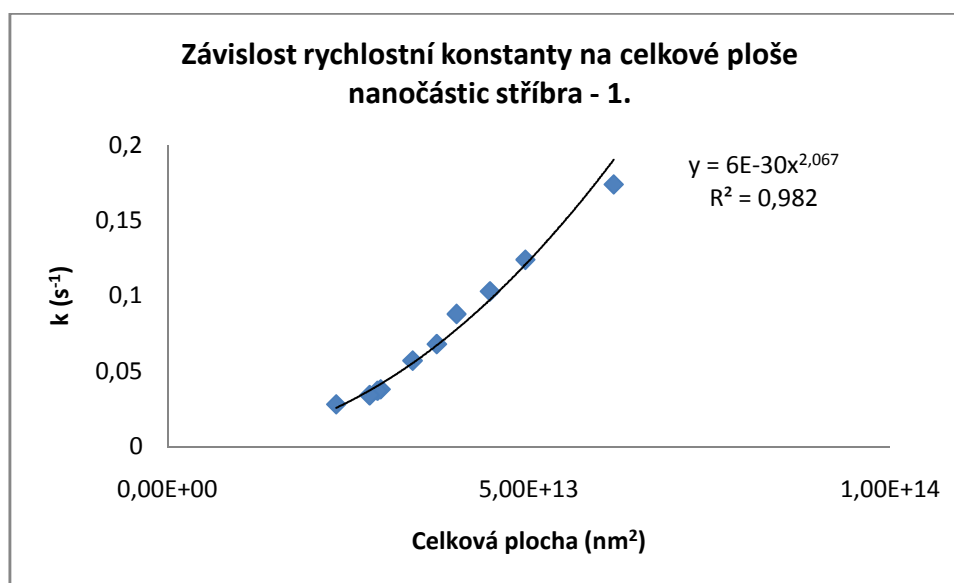
Graf 11: Závislost rychlostní konstanty všech tří sérií na celkové ploše nanočástic stříbra po odečtení rychlostní konstanty nekatalyzované reakce.

Redukce methylenové modře borohydridem sodným katalyzovaná nanočásticemi stříbra se vzrůstající koncentrací PAA.

Série 1:

Tabulka 17: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše a velikosti nanočástic stříbra.

Velikost částic (nm)	Celková plocha (nm ²)	Rychlostní konstanta (s ⁻¹)
30,0	6,17E+13	0,174
37,4	4,95E+13	0,124
41,5	4,46E+13	0,103
46,3	4,00E+13	0,088
49,7	3,73E+13	0,068
54,6	3,39E+13	0,057
62,8	2,95E+13	0,038
63,7	2,91E+13	0,037
66,2	2,80E+13	0,034
79,3	2,34E+13	0,028

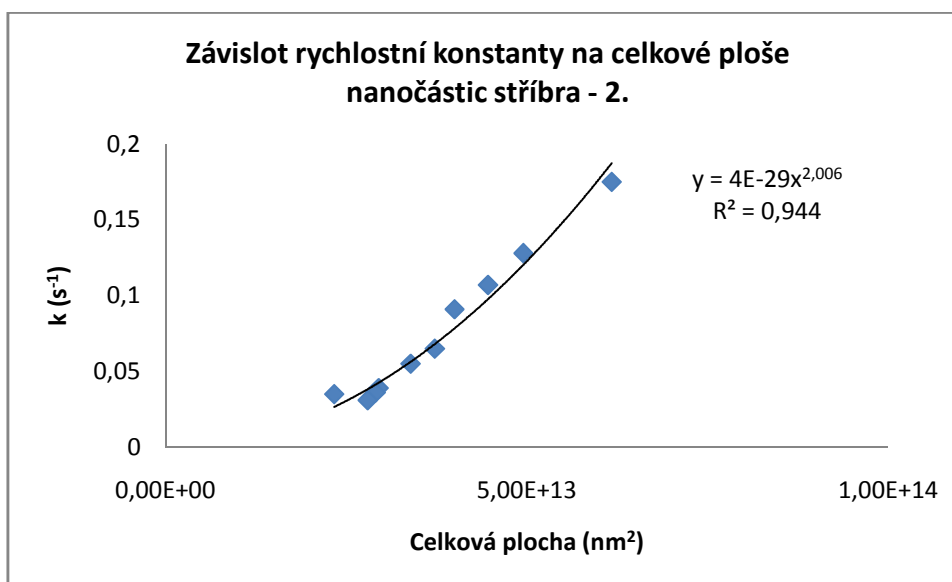


Graf 12: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše nanočástic stříbra.

Série 2:

Tabulka 18: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše a velikosti nanočástic stříbra.

Velikost částic (nm)	Celková plocha (nm ²)	Rychlostní konstanta (s ⁻¹)
30,0	6,17E+13	0,175
37,4	4,95E+13	0,128
41,5	4,46E+13	0,107
46,3	4,00E+13	0,091
49,7	3,73E+13	0,065
54,6	3,39E+13	0,055
62,8	2,95E+13	0,039
63,7	2,91E+13	0,036
66,2	2,80E+13	0,031
79,3	2,34E+13	0,035

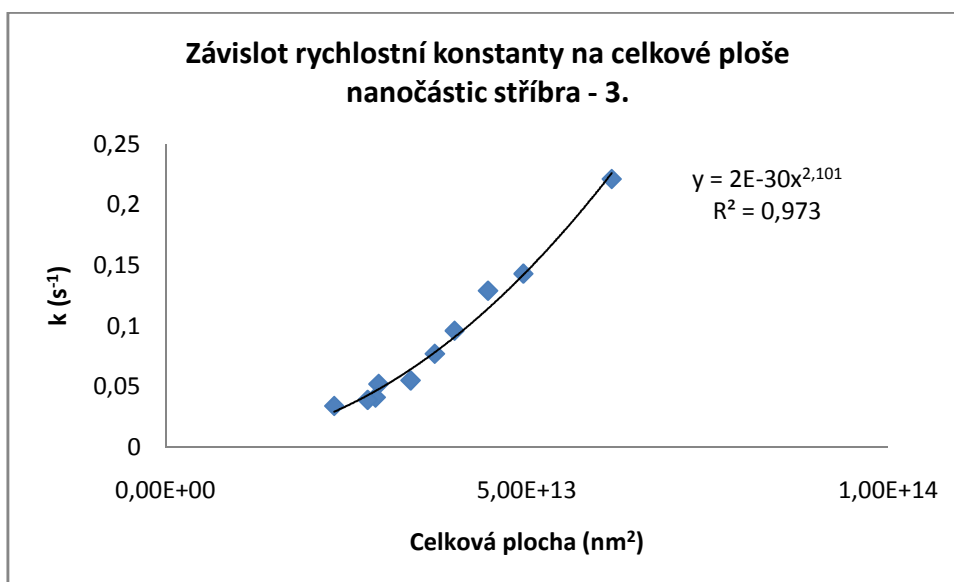


Graf 13: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše nanočástic stříbra.

Série 3:

Tabulka 19: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše a velikosti nanočástic stříbra.

Velikost částic (nm)	Celková plocha (nm ²)	Rychlostní konstanta (s ⁻¹)
30,0	6,17E+13	0,221
37,4	4,95E+13	0,143
41,5	4,46E+13	0,129
46,3	4,00E+13	0,096
49,7	3,73E+13	0,077
54,6	3,39E+13	0,055
62,8	2,95E+13	0,052
63,7	2,91E+13	0,041
66,2	2,80E+13	0,039
79,3	2,34E+13	0,034

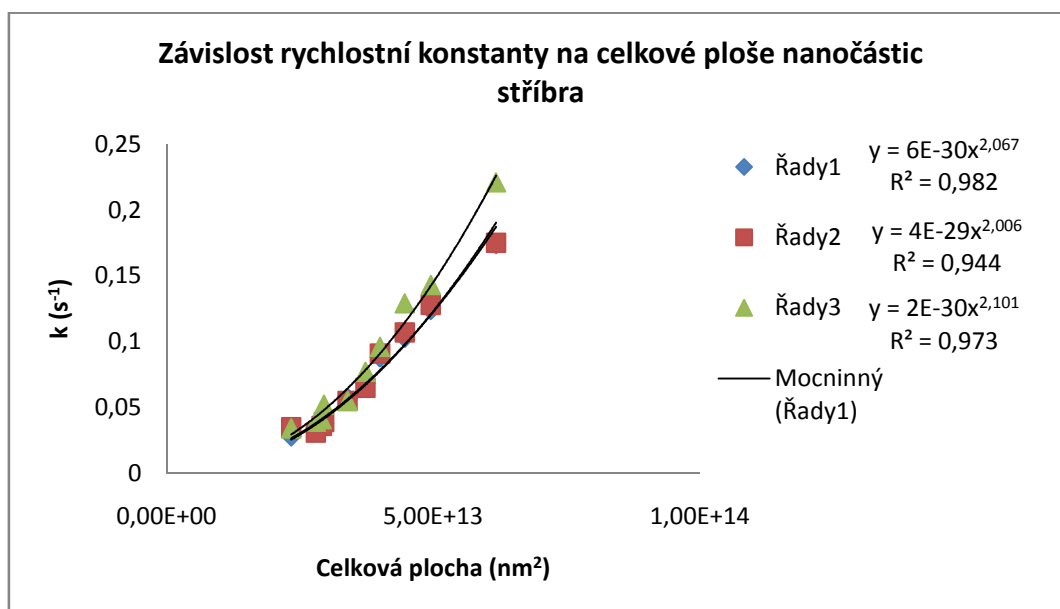


Graf 14: Závislost rychlostní konstanty na celkové ploše nanočástic stříbra.

Výsledný graf:

Tabulka 20: Rychlostní konstanty pro jednotlivé série nanočástic stříbra.

1. série	2. série	3. série
Rychlostní konstanta (s ⁻¹)		
0,174	0,175	0,221
0,124	0,128	0,143
0,103	0,107	0,129
0,088	0,091	0,096
0,068	0,065	0,077
0,057	0,055	0,055
0,038	0,039	0,052
0,037	0,036	0,041
0,034	0,031	0,039
0,028	0,035	0,034

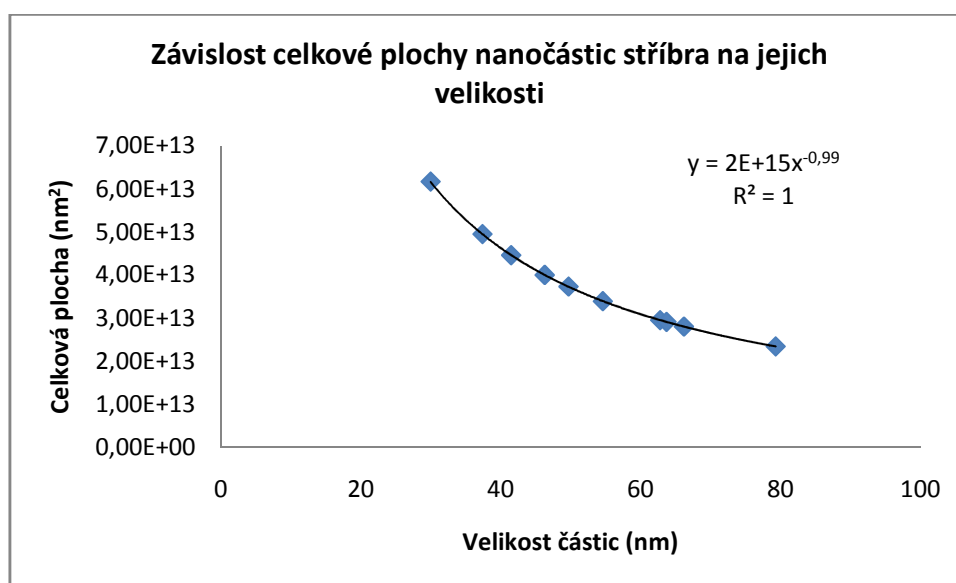


Graf 15: Závislost rychlostní konstanty všech tří sérií na celkové ploše nanočástic stříbra.

Z výsledného grafu je patrné, že reakce katalyzovaná nanočásticemi o menší velikosti probíhá rychleji, než reakce katalyzovaná nanočásticemi většími. Z toho vyplývá, že při zvětšování velikosti nanočástic klesá rychlost katalyzované reakce.

Tabulka 21: Celková plocha a velikost nanočástic stříbra.

Celková plocha (nm ²)	Velikost částic (nm)
6,17E+13	30,0
4,95E+13	37,4
4,46E+13	41,5
4,00E+13	46,3
3,73E+13	49,7
3,39E+13	54,6
2,95E+13	62,8
2,91E+13	63,7
2,80E+13	66,2
2,34E+13	79,3



Graf 16: Závislost celkové plochy na velikosti nanočástic stříbra.

V první řadě experimentů byla sledována kinetika redukce v závislosti na koncentraci přidaného katalyzátoru, který byl připraven modifikovaným Tollensovým procesem (27). Nově byla do této řady zařazena kinetika redukce eriochromové černi. Reakce byla ve všech případech sledována při stabilním pH, zajištěném přítomností amoniakálního pufru na hodnotě pH 10 a při konstantní teplotě $6,0 \pm 0,5$ °C.

Ve všech případech byla pozorována zvyšující se katalytická schopnost nanočástic stříbra v závislosti na koncentraci katalyzátoru. Redukce eriochromové černě na rozdíl od methylenové modře a thioninu probíhala

výrazně pomaleji a také závislost na koncentraci katalyzátoru byla méně výrazná. Příčinou zřejmě bude odlišná struktura tohoto barviva.

V druhé řadě experimentů byla sledována závislost ovlivnění rychlosti redukce různou velikostí nanočástic stříbra, které byly připravovány za přítomnosti kyseliny polyakrylové, jakožto modifikátoru. Nanočástice byly připraveny v rozmezí 30 - 79,3 nm. S nárůstem velikosti nanočástic stříbra dochází ke snížení rychlosti redukce. Zvýšení velikosti nanočástic stříbra vede ke snížení celkové plochy katalyzátoru (Graf 16), což vysvětluje pokles rychlosti redukce s nárůstem velikosti nanočástic stříbra.

V případě redukce methylenové modře výsledek experimentálních měření potvrdil závěry vyplývající z předchozích prací (29) a to, že redukce tohoto barviva borohydridem sodným za katalýzy nanočásticemi stříbra se řídí Langmuirovým-Hinshelwoodovým formalismem, protože exponent u parametru, který popisuje celkový povrch katalyzující látky v reakční směsi je prakticky roven dvěma. Na rozdíl od předchozích experimentů i v případě redukce thioninu výsledky experimentů vedou k potvrzení závěru, že heterogenně katalyzovaná reakce se řídí výše uvedeným formalismem.

5. ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo ověření kinetických studií heterogenně katalyzované redukce barviv borohydridem sodným za přítomnosti nanočástic stříbra jako katalyzátoru. V rámci experimentální práce byly provedeny 2 řady kinetických experimentů.

V první řadě experimentů byla sledována kinetika redukce v závislosti na koncentraci přidaného katalyzátoru. Ve všech případech byla pozorována zvyšující se katalytická schopnost nanočástic stříbra v závislosti na koncentraci katalyzátoru. Redukce eriochromové černě na rozdíl od methylenové modře a thioninu probíhala výrazně pomaleji a také závislost na koncentraci katalyzátoru byla méně výrazná. Příčinou zřejmě bude odlišná struktura tohoto barviva.

V druhé řadě experimentů byla sledována závislost ovlivnění rychlosti redukce různou velikostí nanočástic stříbra, které byly připravovány za přítomnosti kyseliny polyakrylové, jakožto modifikátoru. Výsledky experimentálních měření potvrdily, že redukce methylenové modře a thioninu borohydridem sodným za katalýzy nanočásticemi stříbra se řídí Langmuirovým-Hinshelwoodovým formalismem, protože exponent u parametru, který popisuje celkový povrch katalyzující látky v reakční směsi je prakticky roven dvěma.

6. SUMMARY

Current intensive progress in the field of nanotechnology brings new interest concerning materials, which have been used for centuries – colloid materials. Metal colloid particles always played very important role in technology, especially in manufacturing and coloring glass and ceramics (1).

Nanotechnology deals with objects, having the size in a range of nanometers, it is approximately from 1 to 100 nm (2). Preparation and the study of metal nanoparticles is the main interest both in research and in technology. The reason for this interest is the fact, that the metal nanoparticles have some specific characteristics, which aren't available in the case of separate molecules or bulk metals. These characteristics – optical, magnetic, catalytic and electrochemical – depend largely on their dimensions, shape and chemical surroundings (4).

Silver is due to its physico-chemical properties and easy preparation of its colloidal particles one of the most used metals in modern nanotechnology (5).

The aim of my bachelor thesis was to verify kinetic studies performed previously by Jana Šteffková, focused on heterogeneous catalyzed reduction selected dyes by sodium borohydride in the presence of silver nanoparticles as catalysts. There were performed two lines of kinetic experiments.

The kinetics of the reduction of dyes (Methylene Blue, Thionine and Eriochrome Black) was monitored in dependence on adding catalyst in the first line of the experiments. In all cases increasing catalytic ability of the silver nanoparticles in dependence on their concentration was observed. The reduction of Eriochrome Black was different from the reduction of Methylene Blue and Thionine. The process was dramatically slower and also the dependence on the concentration of catalyst was less pronounced. The reason of this phenomenon is probably different structure of the dye.

In the second set of experiments the dependence of the rate of reduction on size of silver nanoparticles was monitored. The size of silver nanoparticles was controlled by polyacrylic acid modifier, and the size of nanoparticles, which were prepared were in the range from 30 to 79,3 nm. The results of the experimental measurements verified, that the reduction of Methylene Blue and Thionin by sodium borohydride under catalysis by silver nanoparticles follow Langmuir-Hinshelwood formalism, because the index in a parameter, which

describes total surface area of the catalyzing substance in the reaction mixture is practically equal to 2.

7. POUŽITÁ LITERATURA

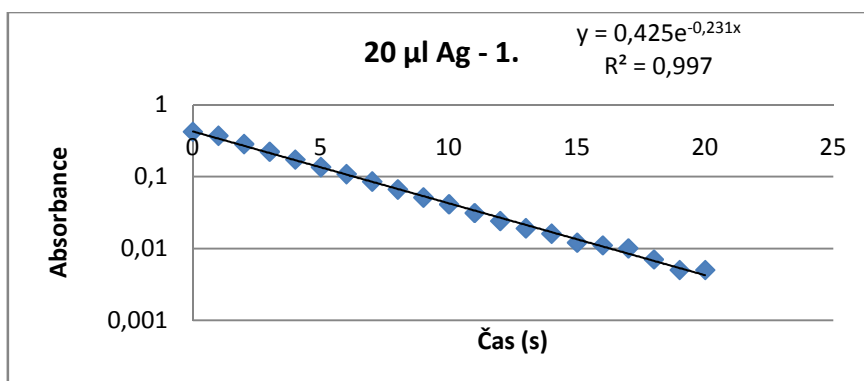
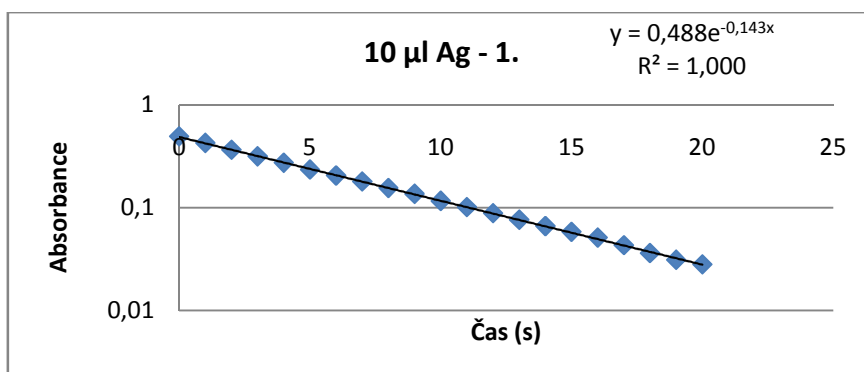
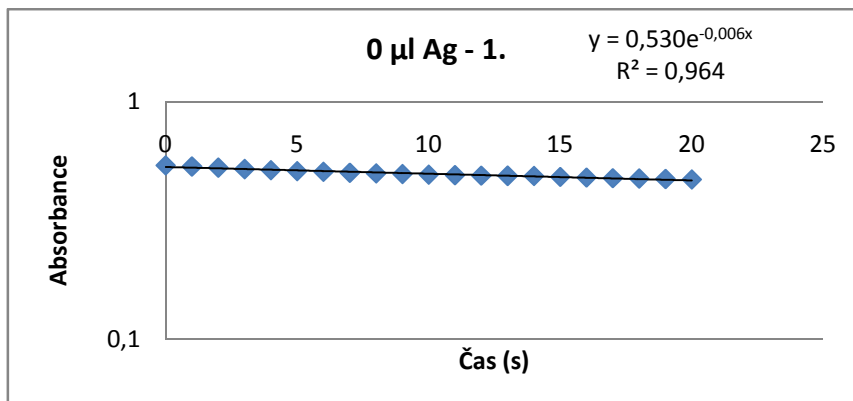
1. Kvítek L.; Pucek R. Review, *Journal of Material Science* 2005.
2. Solomon S. D.; Bahadory M.; Jeyarajasingam A. V.; Rutkowsky A. S. and Boritz Ch. *Journal of Chemical Education*, 2007, **842**.
3. Mohan M.Y.; Vimala K.; Thomas V.; Varaprasad K.; Sreedhar B.; Bajpai S.K.; Raju M.K. *Journal of Colloid and Interfance Science* 2010, **342**, 73-82.
4. Kvítek L.; Pucek R.; Hrbáč J. *Acta Univ. Palacki. Olom.* 2004, **Chemica 43**, 59-67.
5. Kvítek L.; Pucek R.; Panáček A.; Novotný R.; Hrbáč J.; Zbořil R. *Journal of Material Chemistry* 2005, **15**, 1099-1105.
6. Medina-Ramirez I.; Bashir S.; Luo Z.; Liu L.J. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2009, **73**, 185-191.
7. Shaw, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann 2003.
8. Bartovská L.; Šišková M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. VŠCHT Praha, 2005.
9. Dormann J.L.; Fioranu D.; Tronc E. *Advances in Chemical Physics*. Prigogine I., Rice S.A., John Wiley and Sons, 1997, **98**.
10. Jain P.K.; Huang X.; El-Sayed I.H.; El-Sayed M.A. *Account of Chemical Research* 2008, **41**, 1578-1586.
11. Ling J.; Huang C.Z.; Li Y.F.; Zhang L.; Chen L.Q.; Zhen S.J. *Trac-trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**, 447-453.
12. Kvítek L.; Novotný R.; Pikal P. *Chemické listy*, 1998, **92**, 431-433.
13. Novák, J.; Bartovská, L.; Cibulka, I.; et al. *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz*, VŠCHT Praha 2009.
14. Logan S.R. *Fundamentals of Chemical Kinetics*. Edinburgh Gate : Wesley Longman Ltd., London 1996.
15. Somorjai A.G.; Li Y. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. New Jersey : Wiley and sons, 2010.
16. . Jana N.R.; Sau T.K.; Pal T. *Journal of Physical Chemistry*, 1999, **103**, 115-121.
17. Nair A.S.; Binoy N.P.; et al. *Applied Material and Interfaces* 2009, **1**, 2413-2419.

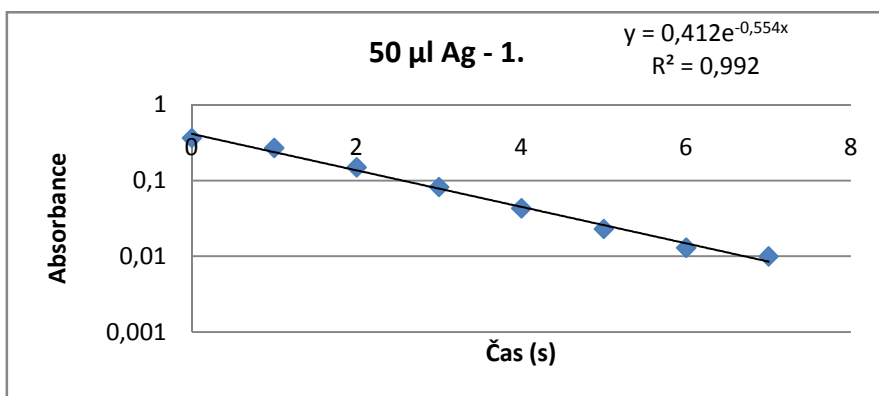
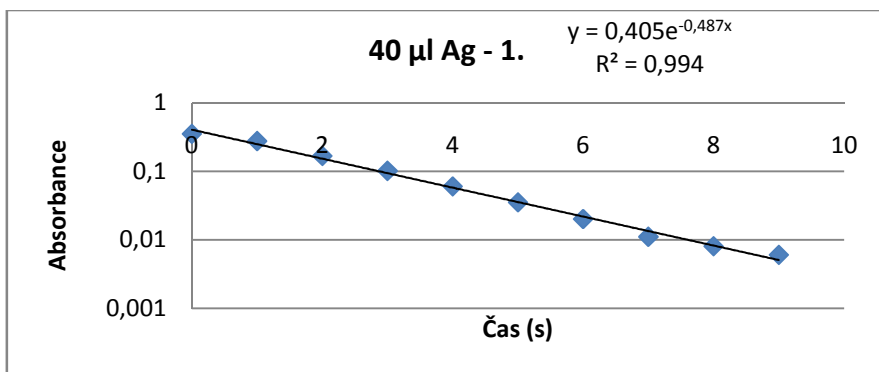
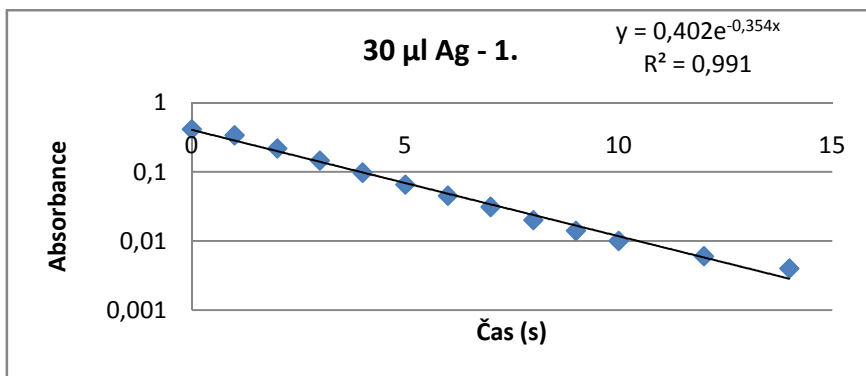
18. Chaloupka K.; Malam Y.; Seifalian A.M. *Trends in Biotechnology* 2010, **28**.
19. Panáček, A.; Kvítek, L.; Pucek, J.; et al. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, **110**, 16248 – 16253.
20. Prochazka M.; Stepanek J.; Vlckova B.; Srnova I.; Maly P. *Journal of Molecular Structure*, 1997, **410**, 213-216.
21. Shirtcliffe N.; Nickel U.; Schneider S. *Journal of Colloid and Interference Science*, 1999, **211**, 122-129.
22. Bányaiová E. *Chemické indikátory*. ALFA, Bratislava 1961.
23. Fisher O. a kol. *Fyzikální chemie*. SNP, Praha 1983, 233-258.
24. Brdlička R.; Kalousek M.; Shutz A. *Úvod do fyzikální chemie*. SNTL/ALFA, Bratislava 1972, 248-271.
25. Mollin J. *Fyzikální chemie II*. UP Olomouc, Olomouc 1991.
26. Moore W.J. *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1981, 309-370.
27. Soukupová J.; Kvítek L.; Panáček A.; Nevěčná T.; Zbořil R. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **111**, 77-81.
28. [on line] 2011, cit 1.5.2011. Dostupný z WWW <http://www.chem.ucl.ac.uk/cosmicdust/er-lh.htm#er>
29. Šteffková J. *Diplomová práce*, 2010.

PŘÍLOHY

Logaritmické grafy pro redukci methylenové modři borohydridem sodným v závislosti na různé koncentraci stříbrných nanočástic:

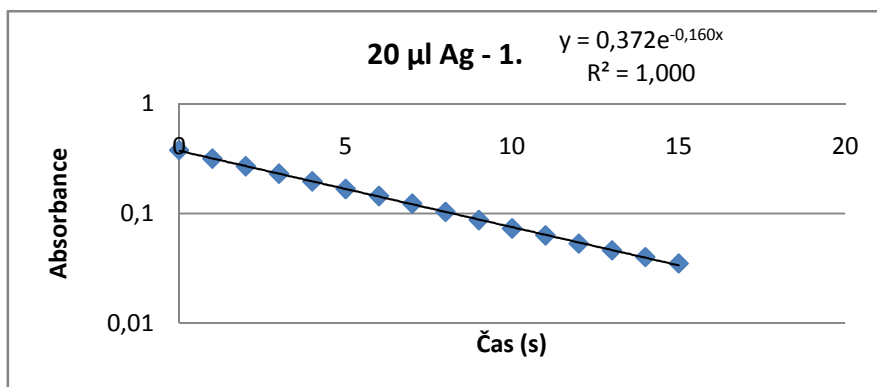
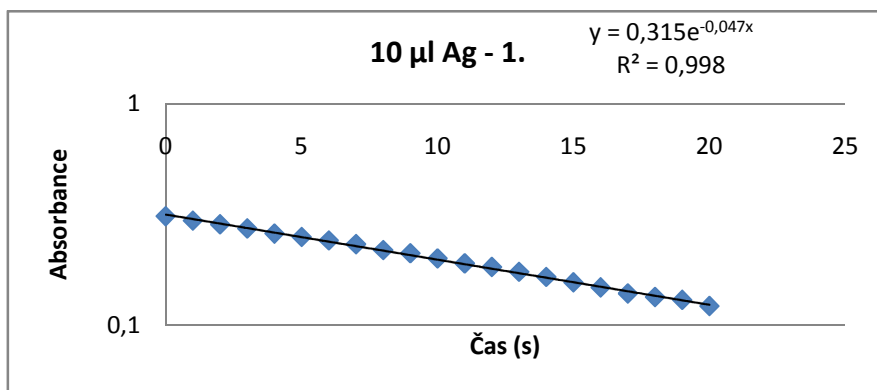
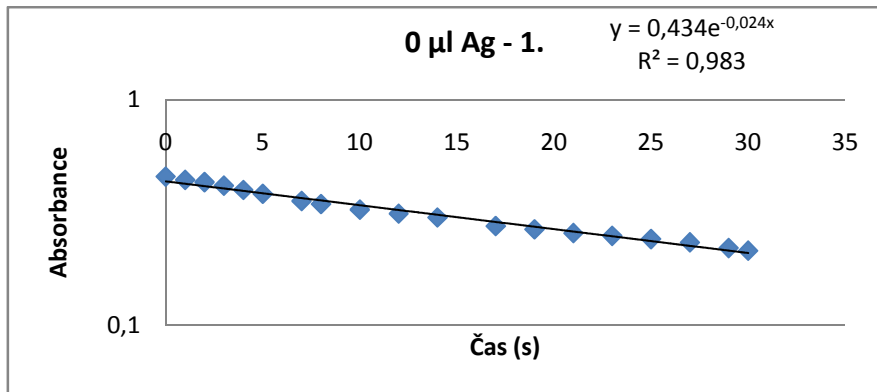
Série 1:

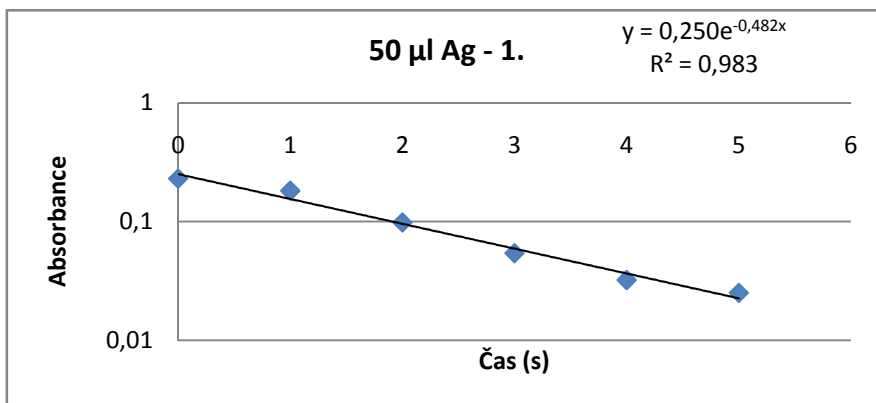
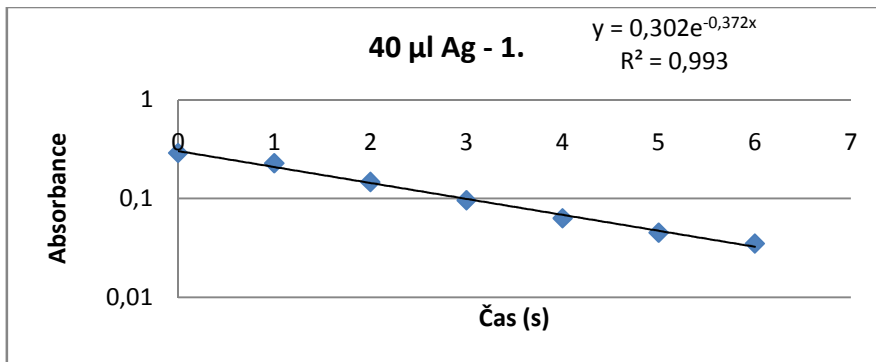
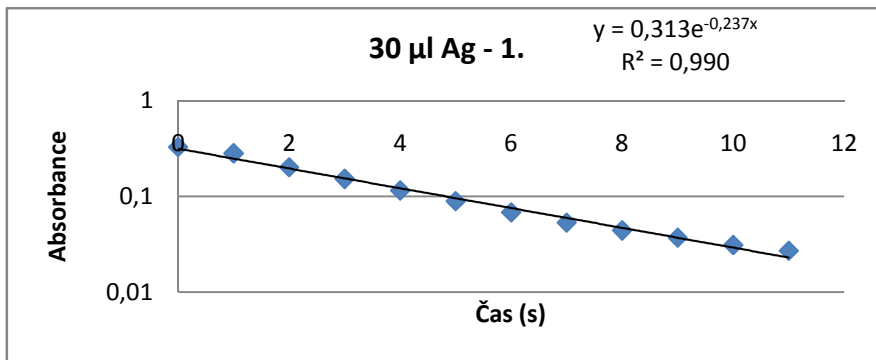




Logaritmické grafy pro redukci thioninu borohydridem sodným v závislosti na různé koncentraci stříbrných nanočástic:

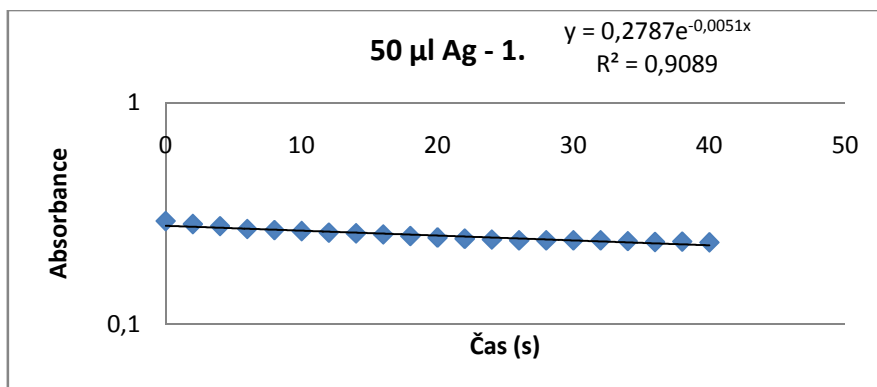
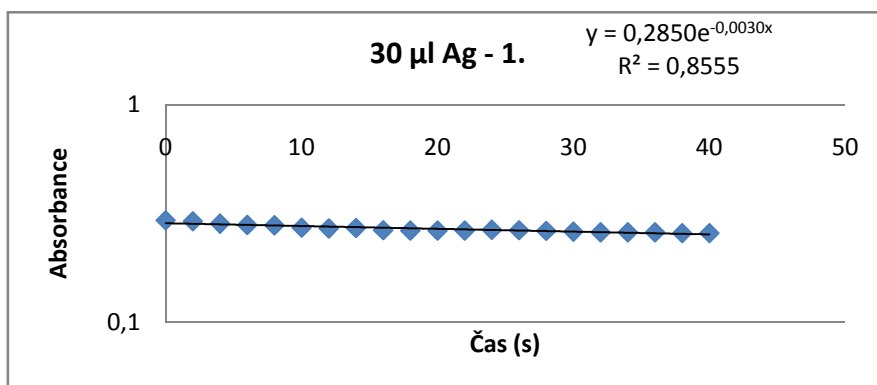
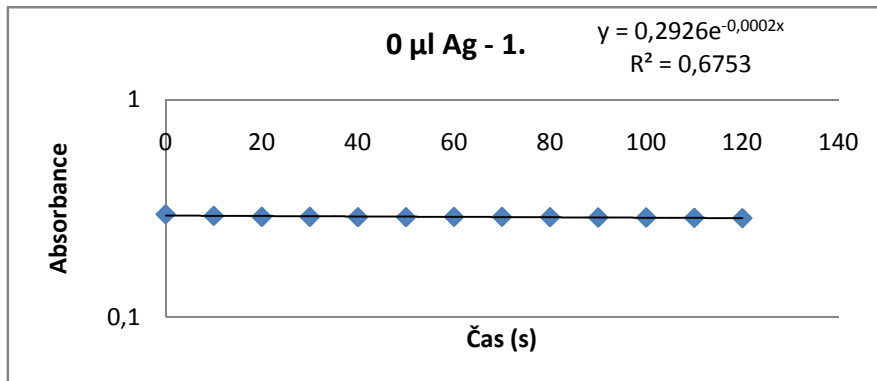
Série 1:

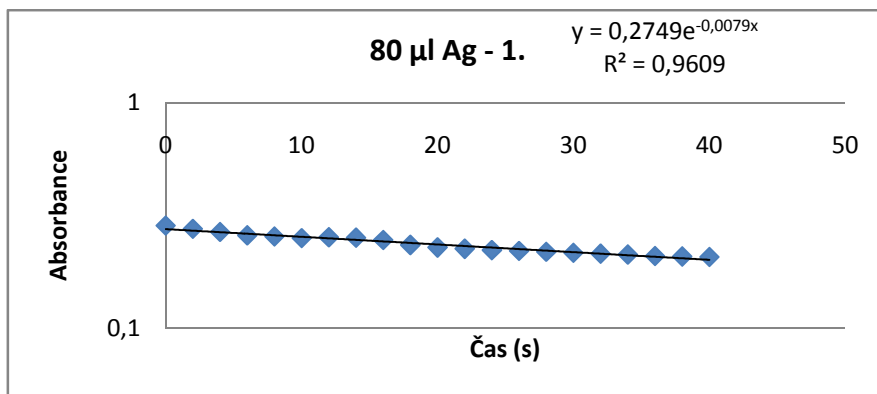




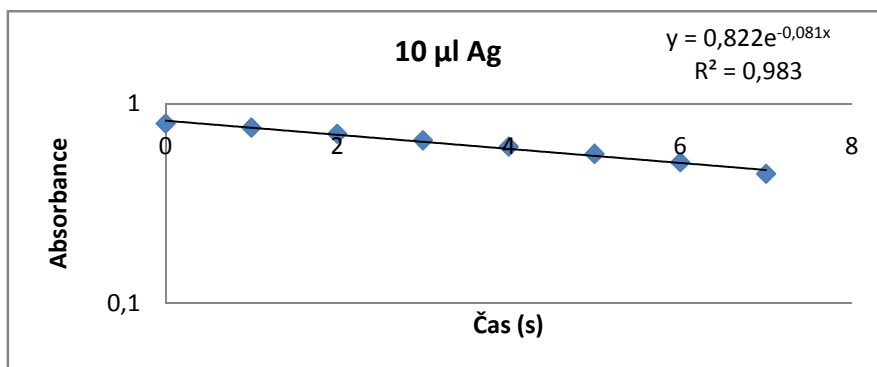
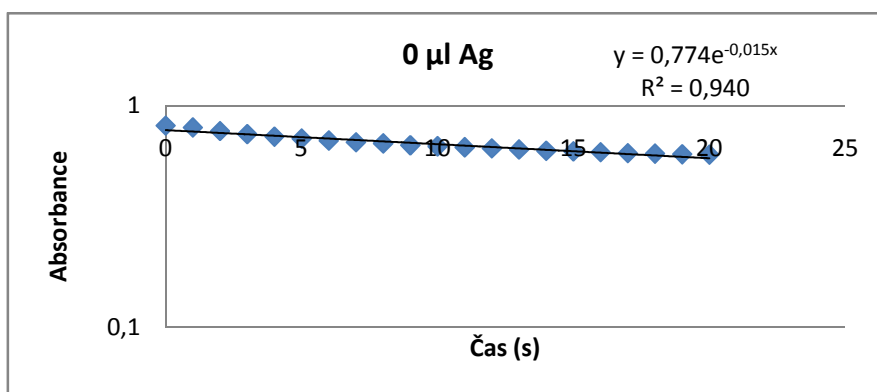
**Logaritmické grafy pro redukci eriochromové černě borohydridem
sodným v závislosti na různé koncentraci stříbrných nanočástic:**

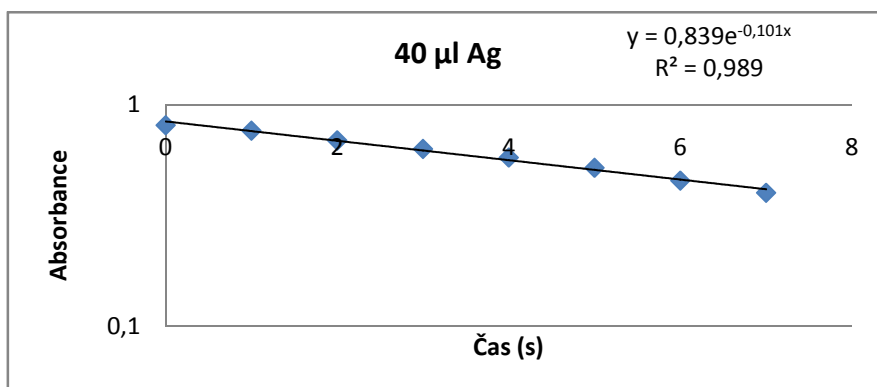
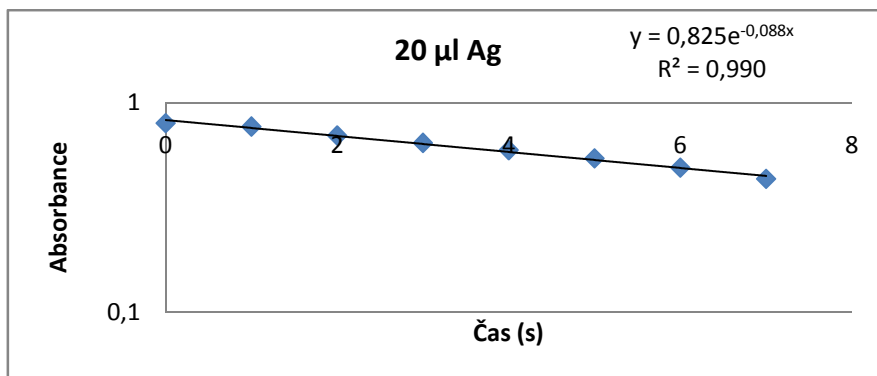
Série 1:





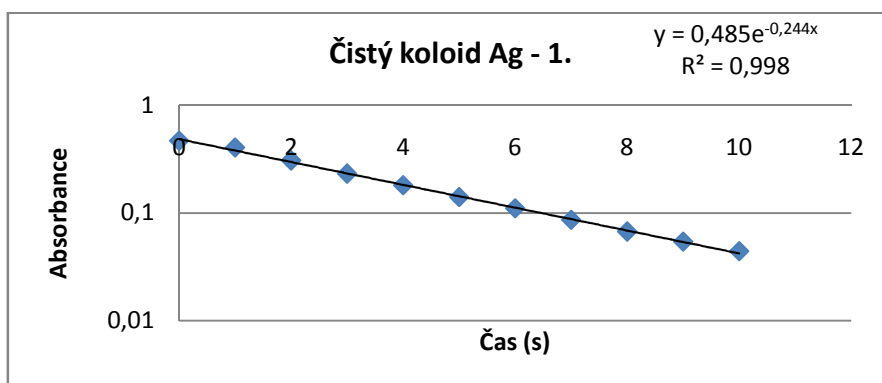
Logaritmické grafy pro redukci methylenové modře dithioničtanem sodným v závislosti na různé koncentraci stříbrných nanočástic:

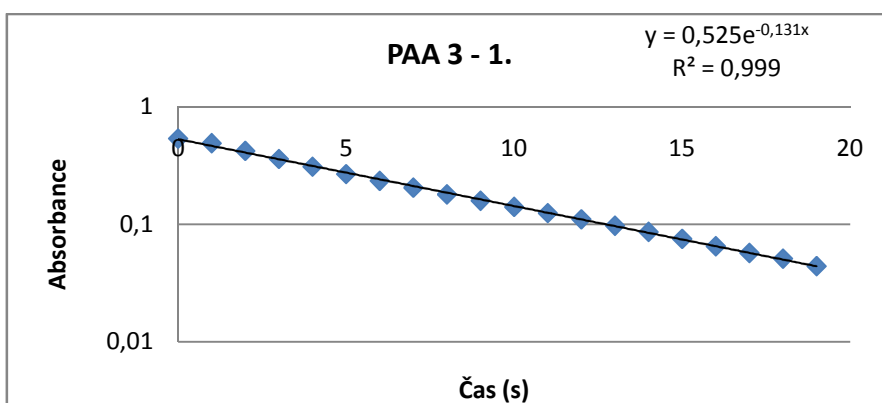
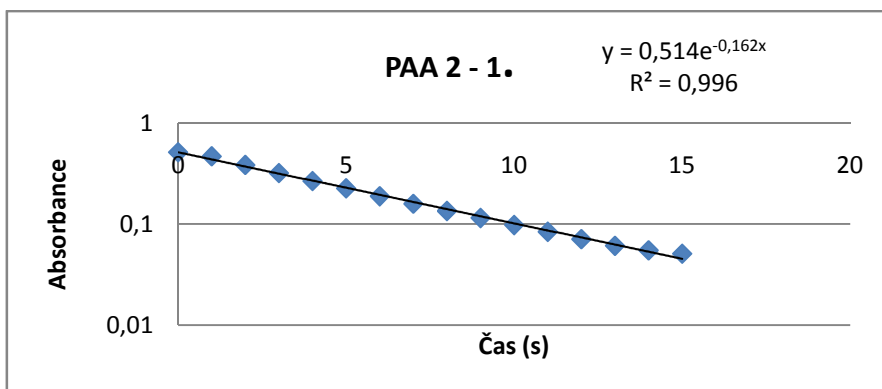
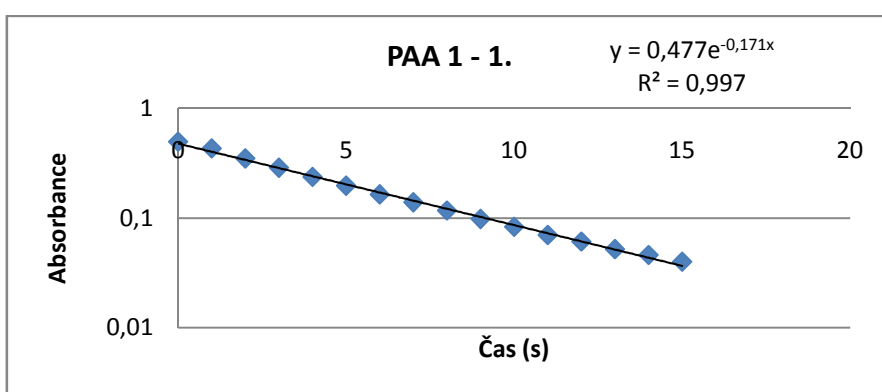
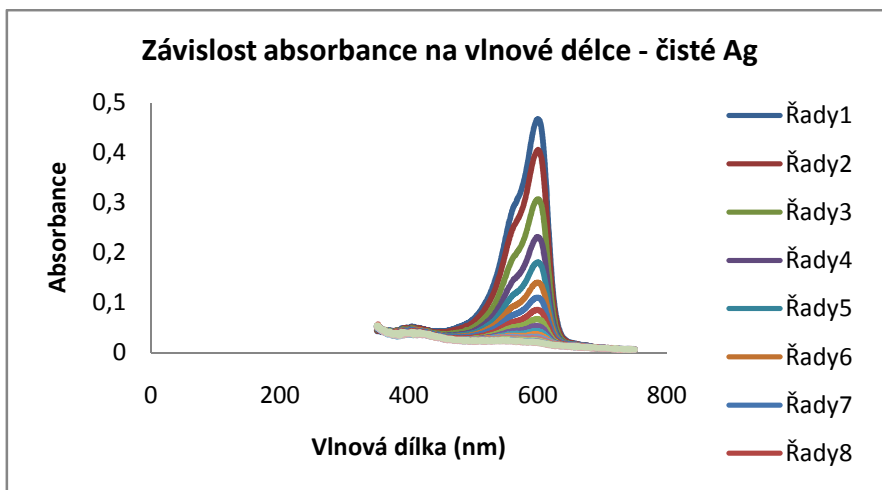


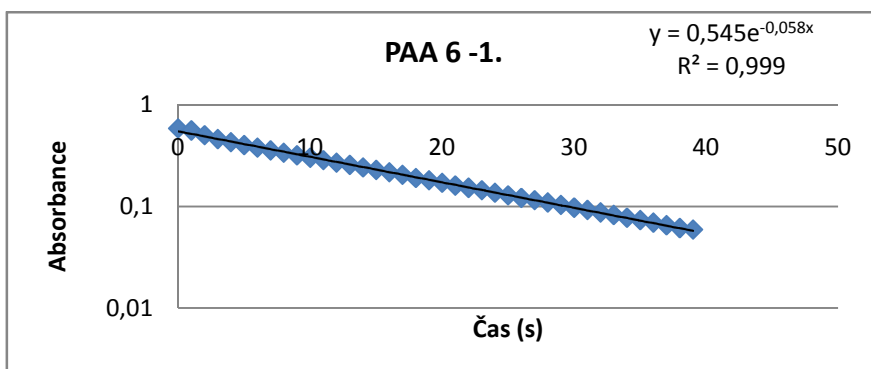
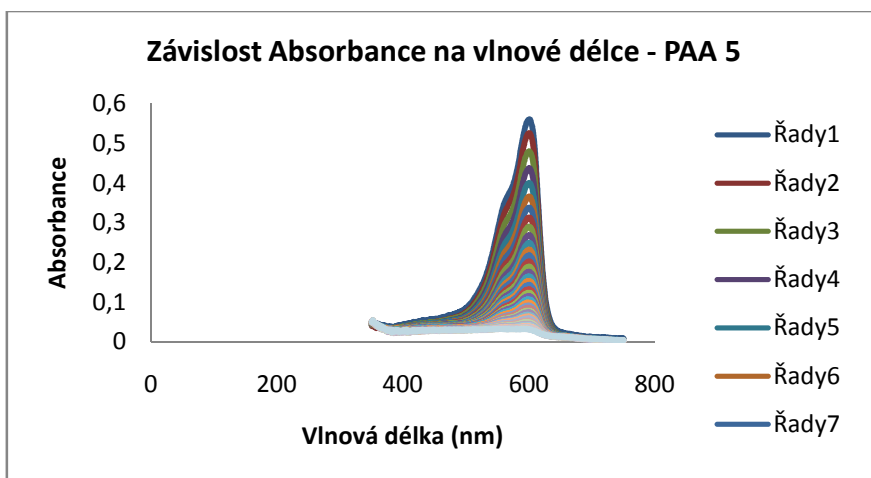
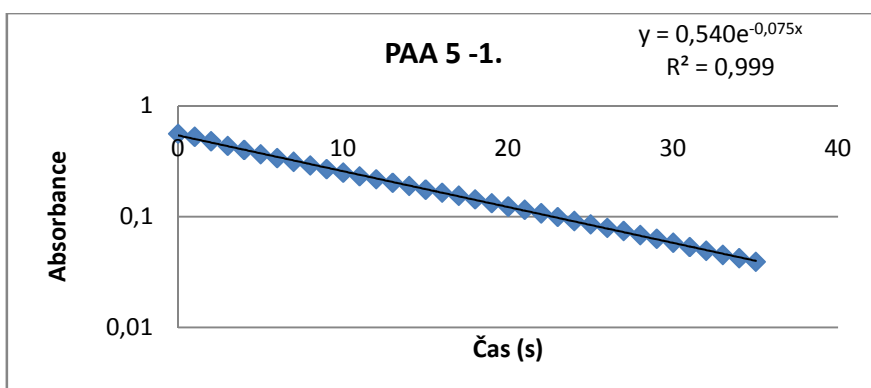
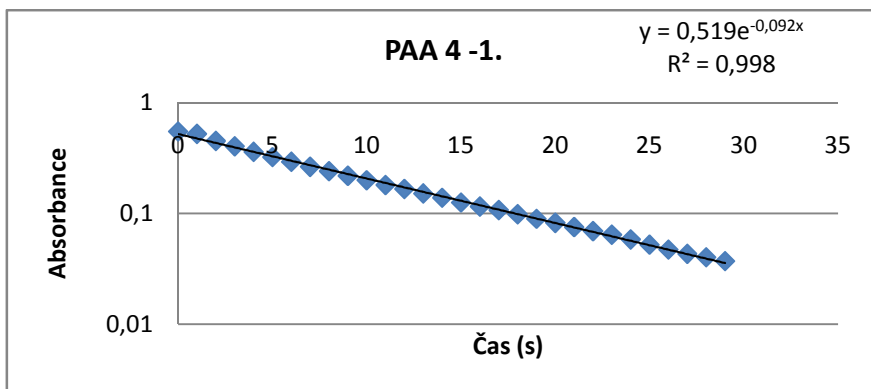


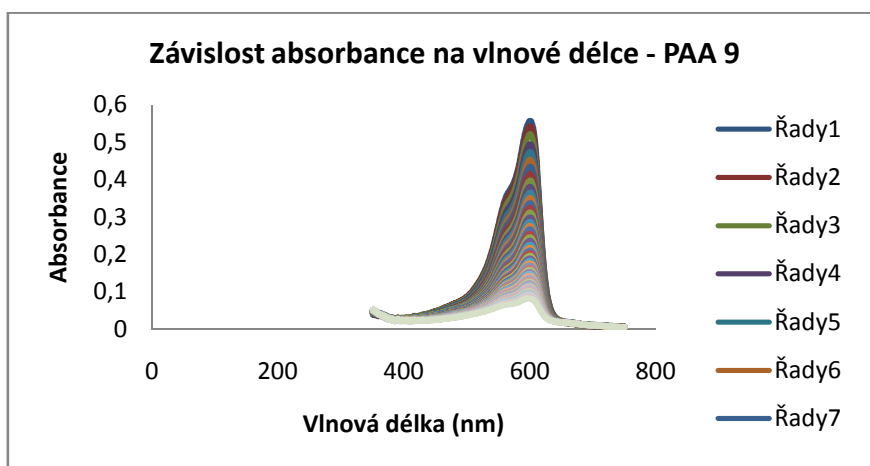
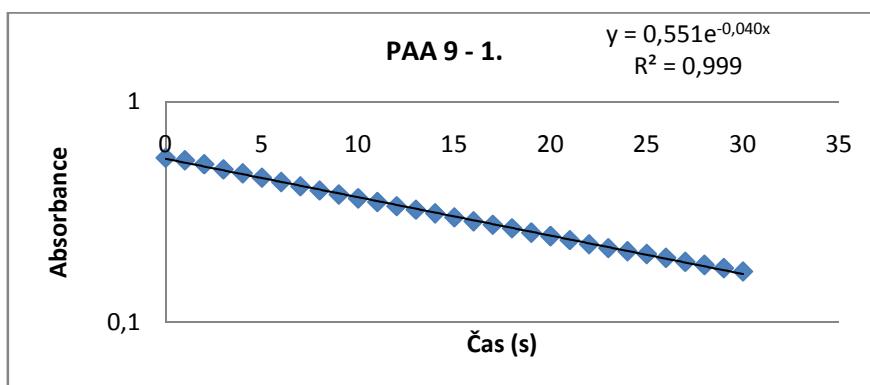
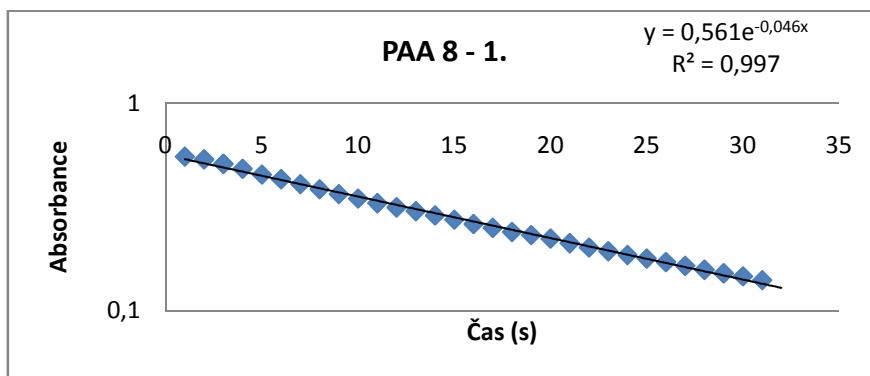
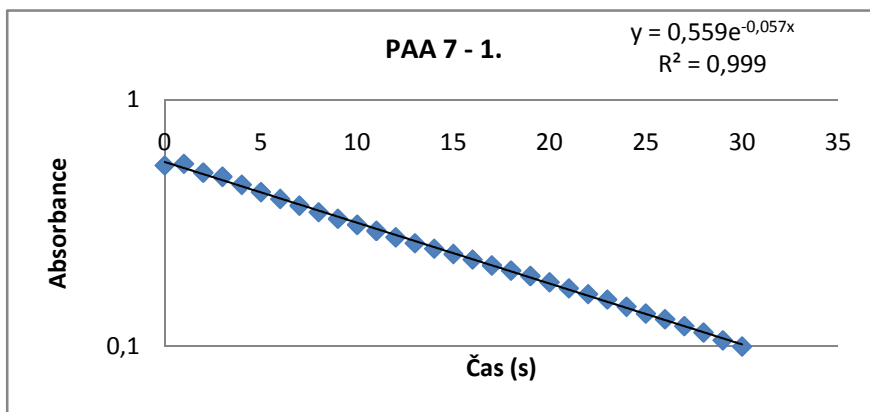
Logaritmické grafy pro redukci thioninu borohydridem sodným za katalýzy nanočástic stříbra o různé koncentraci PAA:

Logaritmické grafy pro sérii 1:









Logaritmické grafy pro redukci methylenové modře borohydridem sodným za katalýzy nanočástic stříbra o různé koncentraci PAA:

Logaritmické grafy pro sérii 1:

