

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**  
**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**  
**KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE**



**STUDIUM MECHANISMU A KINETIKY**  
**REDUKCE DIAMMINSTŘÍBRNÉHO KATIONTU**  
**REDUKUJÍCÍMI CUKRY**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2011

**Vedoucí diplomové práce :**  
Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**Vypracoval:** Bc. Radek Žouželka  
**Obor:** Materiálová chemie

Prohlašuji, že jsem zadanou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a všechny použité literární prameny jsem uvedl v seznamu literatury. Práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie PřF Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 22.5.2011

---

### *Poděkování*

*Chtěl bych poděkovat mému školiteli Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady, které mi během studia a při vypracování mé diplomové práce poskytnul. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. děkuji za pomoc při charakterizaci nanočástic stříbra pomocí metody elektronové mikroskopie.*

**Bibliografická identifikace:**

<b>Jméno, příjmení autora:</b>	Radek Žouželka
<b>Název práce:</b>	Studium mechanismu a kinetiky redukce diamminstříbrného kationu redukujícími cukry
<b>Typ práce:</b>	Diplomová
<b>Pracoviště:</b>	Katedra fyzikální chemie
<b>Vedoucí práce:</b>	Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
<b>Rok obhajoby práce:</b>	2011
<b>Abstrakt:</b>	<p>Práce se zabývá studiem mechanismu a kinetiky redukce diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě reakčního systému. V rámci tohoto cíle bylo provedeno studium závislosti průběhu sledované reakce na teplotě v rozsahu 10-90°C s použitím spektrofotometrické metody sledování změny absorbance reakčního systému spojené s existencí povrchového plasmonu vznikajících nanočástic stříbra. Studovaná reakce probíhá ve dvou fázích, různě závislých na teplotě. První fáze probíhá velmi pravděpodobně homogenním mechanismem za tvorby zárodků nanočástic stříbra, druhá fáze probíhá za katalýzy těmito zárodky, takže se jedná o autokatalytický mechanismus celé reakce. Při teplotě okolo 60°C dochází ke zlomu v průběhu reakce a připravené nanočástice stříbra mají nejmenší velikost (14 nm), ale zároveň nejvyšší hodnotu polydisperzity.</p>
<b>Klíčová slova:</b>	nanočástice, stříbro, kinetika, katalýza
<b>Počet stran:</b>	71
<b>Počet příloh:</b>	0
<b>Jazyk:</b>	čeština

**Bibliographical identification:**

**Author's first name and surname:** Radek Žouželka

**Title:** Study of Mechanism and Kinetics of Reduction of Diamminsilver Cation Using Reducing Sugars

**Department:** Department of Physical Chemistry

**Type of thesis:** Master

**Supervisor:** Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**The year of presentation:** 2011

**Abstract:** The presented study is aimed at the mechanism and kinetics of the silver nanoparticles preparation by the reduction of diamminsilver cation using maltose in dependence on the temperature of reaction system. The realized experiments were focused on the study of dependence of kinetics on the temperature in the range of 10-90°C using spectrophotometric method for monitoring changes in absorbance of the reaction system associated with the existence of surface plasmon of silver nanoparticles. The studied reaction proceeds in two phases, differently temperature dependent. The first reaction phase likely proceeds by homogeneous mechanism of the formation of nucleus of silver nanoparticles, the second phase is catalyzed by these nucleus, so it is a whole mechanism of autocatalytic reaction. At temperature around 60 °C can be observed an abrupt change of the particle characteristics of the prepared silver nanoparticles, they have the smallest size (14 nm), but also the highest value of polydispersity.

**Keywords:** nanoparticles, silver, kinetics, catalysis

**Number of pages:** 71

**Number of appendices:** 0

**Language:** Czech

# Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	8
<b>2. Teoretická část</b> .....	9
2.1. Koloidní chemie .....	9
2.2. Vlastnosti koloidně disperzních systémů .....	10
2.2.1. Molekulárně kinetické vlastnosti .....	10
2.2.2. Elektrické vlastnosti .....	11
2.2.3. Optické vlastnosti .....	12
2.3. Metody přípravy koloidních částic stříbra .....	15
2.3.1 Metoda dispergace .....	15
2.3.2 Metoda kondenzace .....	15
2.4. Reakční kinetika .....	20
2.4.1. Závislost rychlosti reakce na teplotě .....	21
2.5. Katalytické reakce .....	22
<b>3. Experimentální část</b> .....	31
3.1. Chemikálie .....	31
3.2. Experimentální vybavení .....	32
3.3 Příprava nanočástic stříbra .....	32
3.4. Realizace kinetických experimentů .....	32
3.4.1 Studium kinetiky redukce diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě .....	33
3.4.2 Studium vlivu surfaktantů a polymerů na kinetiku a velikost připravených nanočástic stříbra .....	34
<b>4. Výsledky</b> .....	35
4.1. Studium kinetiky redukce diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě .....	35
4.2. Studium vlivu teploty na velikost a polydisperzitu připravených nanočástic stříbra .....	46
4.3. Studium vlivu surfaktantů a polymerů na kinetiku a velikost připravených nanočástic stříbra .....	51
<b>5. Diskuze</b> .....	55
5.1. Studium vlivu teploty na kinetiku redukce diamminstříbrného	55

	<b>komplexu maltosou .....</b>	
<b>5.2.</b>	<b>Studium vlivu teploty na velikost a polydisperzitu připravených nanočástic stříbra .....</b>	<b>60</b>
<b>5.3.</b>	<b>Studium vlivu surfaktantů a polymerů na kinetiku a velikost připravených nanočástic stříbra .....</b>	<b>62</b>
<b>6.</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>67</b>
<b>7.</b>	<b>Literatura .....</b>	<b>69</b>

# 1. ÚVOD

Antibakteriální účinky stříbra a jeho sloučenin jsou známy již z dob starých Egyptů a v současnosti se pro tuto vlastnost stříbro využívá i v moderním lékařství, zejména proto, že na rozdíl od klasických antibiotik si bakterie neumí vypěstovat rezistenci vůči jeho baktericidním účinkům.<sup>[1]</sup> To je jen jeden z příkladů skutečnosti, že nanočástice (a nejen stříbra) se vyznačují unikátními fyzikálně-chemickými vlastnostmi, ať už magnetickými, optickými, elektrickými a v neposlední řadě i biologickými, a proto si našly využití nejen v chemických, ale i nechemických průmyslových oborech.

Připravit nanočástice lze různými postupy. Ty však mají svá omezení, zejména z hlediska velikosti a morfologie připravených nanočástic. Právě velikost a s ní související povrchové jevy určují, jaké bude mít částice již výše zmíněné vlastnosti důležité pro jejich aplikaci v praxi.

Snadnou přípravu nanočástic stříbra představuje metoda redukce diamminstříbrného kationtu redukujícími cukry, která využívá přírodní látky, a je proto netoxická vůči přírodě. Navíc lze určitým způsobem modifikovat velikost částic změnou koncentrace reakčních složek a změnou podmínek, při nichž reakce probíhá.

Ovšem přesný mechanismus vzniku nanočástic stříbra při této reakci není dosud objasněný, a proto se předkládaná diplomová práce věnuje studiu mechanismu a kinetiky redukce diamminstříbrného kationtu maltosou za vzniku nanočástic stříbra v závislosti na měnící se teplotě. Cílem je zejména vyhodnocení vlivu teploty na průběh jednotlivých stádií studované reakce. Mimo tento hlavní cíl práce byl také sledován vliv teploty na velikost a polydisperzitu vznikajících nanočástic stříbra při různých reakčních teplotách. Zkoumán byl rovněž vliv různých polymerů a povrchově aktivních látek,<sup>[2]</sup> používaných jako stabilizátory disperzí nanočástic stříbra, na celkový průběh reakce.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Koloidní chemie

Předmětem zájmu této vědní disciplíny je studium vlastností disperzních systémů a povrchových jevů v nich probíhajících. Jako disperzní systém se označuje dvou nebo vícefázový systém, v němž je jedna fáze (disperzní podíl) rozptýlena ve fázi druhé (disperzní prostředí). Aby bylo možné systém považovat za koloidní je nutné, aby alespoň jedna z fází byla tvořena částicemi o velikosti v rozmezí  $10^{-9}$  až  $10^{-6}$  m. V případě, že částice v systému mají stejnou velikost, systém se označuje jako monodisperzní. V opačném případě, mají-li různou velikost, systém je polydisperzní. Monodisperzní systémy jsou však velmi vzácné a těžce realizovatelné. Dají se připravit například řízenou přípravou latexu. Ve většině případů proto převládají systémy polydisperzní s širokou distribucí velikosti částic.

Dalším kritériem při posuzování koloidního systému je tvar částic disperzní fáze. Podle tvaru částic se disperzní systémy dělí na korpuskulárně disperzní (tvar kuliček), laminárně disperzní (tvar destiček) a fibrilárně disperzní (tvar tyčinek).<sup>[3]</sup>

Z hlediska velikosti částic se koloidní systémy dají rozlišit na hrubě disperzní, koloidně disperzní a analyticky disperzní. Hrubě disperzní systémy obsahují částice o velikosti větší než 1000 nm a jsou pozorovatelné lidským okem, částice v něm vykonávají pouze slabý Brownův pohyb. U koloidně disperzních systémů jsou částice velké od 1 do 1000 nm, lze je sledovat pouze elektronovým mikroskopem. Částice vykonávají Brownův pohyb, působí na ně osmotický tlak a difúze. Třetím případem jsou analytické disperze, jejichž částice disperzní fáze jsou elektronovým mikroskopem již nepozorovatelné. Velikost částic v nich nepřesahuje 1 nm, snadno difundují a vykazují pravidelný tepelný pohyb. Koloidně disperzní systémy se podle charakteru chemického složení částic a interakcí probíhajících na fázovém rozhraní dělí na lyofobní a lyofilní. Lyofobní disperze jsou charakteristické svým ostře vymezeným mezifázovým povrchem. Není zde patrná interakce mezi molekulami disperzní fáze a disperzního prostředí. Nevznikají samovolně, ale dodáním energie. Vyznačují se svou termodynamickou nestabilitou v důsledku přebytku povrchové energie. Bez přítomnosti stabilizátoru snadno koagulují. Částice lyofobních systémů jsou tvořeny většinou

látkami anorganického původu jako zlato, stříbro, síra nebo hydroxid železitý. Diametrálně odlišnou skupinou jsou lyofilní disperze, které se téměř ve všech charakteristikách odlišují od lyofobních disperzí. Jejich mezifázový povrch není tak ostře vymezený díky solvataci částic molekulami disperzního prostředí. Vznikají samovolně pouhým rozpuštěním dispergované fáze v rozpouštědle a jsou termodynamicky stabilní. Tvoří je vysokomolekulární látky organického původu jako celulóza, bílkoviny, tuky nebo škrob ve vhodném rozpouštědle.<sup>[3,4]</sup>

## 2.2. Vlastnosti koloidně disperzních systémů

### 2.2.1. Molekulárně kinetické vlastnosti

Objevitelem molekulárně kinetických vlastností byl Robert Brown, jeho následovateli se stali Einstein, Perrin, Svedberg a další badatelé, kteří jak teoreticky, tak experimentálně vytvořili základ pro objasnění celé řady oblastí fyziky a fyzikální chemie koloidních soustav. Molekulárně kinetické vlastnosti v sobě zahrnují Brownův pohyb, s ním spojenou difúzi a další jevy, zejména pak sedimentaci.<sup>[5]</sup>

Brownův pohyb je děj, kdy molekuly disperzního prostředí vlivem tepelného pohybu narážejí do částic disperzní fáze a uvádějí je tak do pohybu. Počet nárazů za sekundu na takovou částici činí asi  $10^{19}$ . S takovou frekvencí mění částice svůj směr během jedné sekundy. Při mikroskopickém pozorování je však možné vidět pouze jejich střední dráhy pohybů. Einstein a Smoluchowski vypracovali teorii Brownova pohybu na základě statistického zpracování tepelného pohybu koloidních částic.<sup>[5]</sup> Při difúzi, která je důsledkem Brownova pohybu, dochází k postupnému, samovolnému vyrovnávání koncentrací uvnitř roztoku. Hnací silou difúze je koncentrační gradient, podél něhož částice přecházejí z míst o vyšší koncentraci do míst o koncentraci nižší.

Nejrychleji difundují částice analytické disperze, pomaleji částice koloidní a nejpomaleji částice hrubé disperze. Gradient koncentrace se s časem mění a po určité době dojde k vyrovnání koncentrací v celém systému a ustavení chemické rovnováhy.<sup>[6]</sup> Poloměr symetricky kulovité částice je definován vztahem<sup>[3]</sup>

$$D = k \cdot T / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r) \quad (1)$$

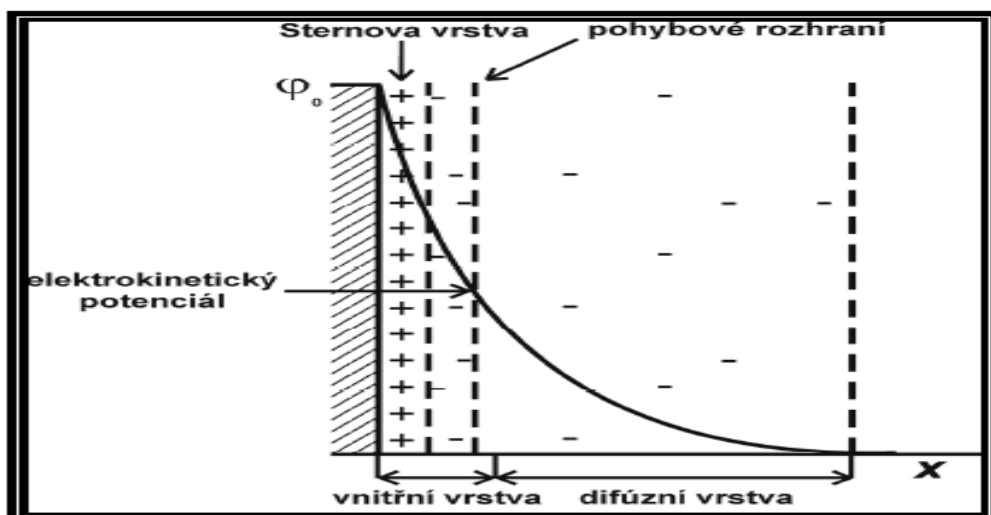
kde  $D$  je difúzní koeficient,  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $\pi$  je Ludolfovo číslo,  $\eta$  je viskozita prostředí a  $r$  je poloměr kulovité částice.

Koloidní částice pod vlivem gravitační síly klesají ke dnu nádoby a sedimentují. Proces sedimentace částic závisí na různých faktorech jako hmotnost a tvar částice, ale závisí také na vlastnostech prostředí, v němž jsou částice dispergovány. Proti síle gravitační působí síla vztlaková a viskozitní odpor. Částice pod 100 nm jsou schopny udržet se ve vznosu v celém objemu díky působení difúze. Označují se za sedimentačně stálé.<sup>[3]</sup>

### 2.2.2. Elektrické vlastnosti

U každé koloidní částice je na povrchu přítomen elektrický náboj, který vyvolává mezi jejím povrchem a roztokem potenciálový rozdíl. Elektrický náboj vytváří v roztoku elektrické pole, pod jehož účinkem dochází v těsné blízkosti částice k uspořádání elektrické dvojvrstvy. Vzniká útvar tvořený ze dvou opačně nabitých vrstev iontů (protiiontů). Helmholtzův model popisuje elektrickou dvojvrstvu na základě podobnosti s uspořádáním deskového kondenzátoru. Popisuje ho jako dvě rovnoběžné desky, oddělené mezivrstvou disperzního prostředí s určitou střední tloušťkou  $\delta$ , kde je náboj částic tvořící jednu vrstvu zcela vykompenzován nábojem opačným ve druhé vrstvě. Tato představa však neodpovídá skutečnosti a později byla zdokonalena Gouyho-Chapmanovou teorií a Sternovou teorií elektrické dvojvrstvy.<sup>[3,5]</sup>

Sternova teorie zatím nejlépe popisuje reálné uspořádání elektrické dvojvrstvy. Podle něj jsou k vnitřní vrstvě přitahovány ionty opačného znaménka elektrostatickými a adsorpčními silami. Další ionty, více vzdálené od povrchu částice, jsou přitahovány elektrostatickými silami a jsou součástí difúzní vrstvy. Při pohybu částice disperzním prostředím se kompaktní vrstva s částicí pohybuje, kdežto difúzní nikoli. Přibližně na pomezí kompaktní a difúzní vrstvy se nachází nevykompenzovaný náboj označovaný jako zeta potenciál  $\zeta$  nebo také elektrokinetický potenciál, jehož účinkem se částice uvádějí do pohybu při působení vnějšího elektrického pole.<sup>[3]</sup> Čím vyšší hodnota zeta potenciálu, tím je koloid stabilnější. Zvýšení hodnoty zeta potenciálu lze dosáhnout zvýšením teploty či naředěním koloidního systému, kdy dojde k rozšíření elektrické dvojvrstvy. Naopak přidávkem indiferentního elektrolytu se elektrická dvojvrstva stlačí a zeta potenciál poklesne.<sup>[7]</sup>



Obr. 1: Schématické znázornění Sternova modelu elektrické dvojvrstvy.<sup>[8]</sup>

### 2.2.3. Optické vlastnosti

Dopadem světelného paprsku (elektromagnetické záření) na koloidní soustavu je možné pozorovat různé optické jevy jako odraz, lom, absorpci nebo rozptyl světla.

Koloidní kovové částice se vyznačují unikátními vlastnostmi absorpce a rozptylu světla, které nejsou u nekovových koloidních částic pozorovatelné. Oba tyto jevy nastávají současně, v závislosti na charakteru soustavy jeden jev převládá. Analýzou optických vlastností koloidních soustav lze určit přítomnost a koncentraci částic disperzní fáze. Určení charakteru koloidních soustav pomocí optických metod má však svá omezení, zejména při studiu hrubě disperzních soustav.<sup>[3,5]</sup>

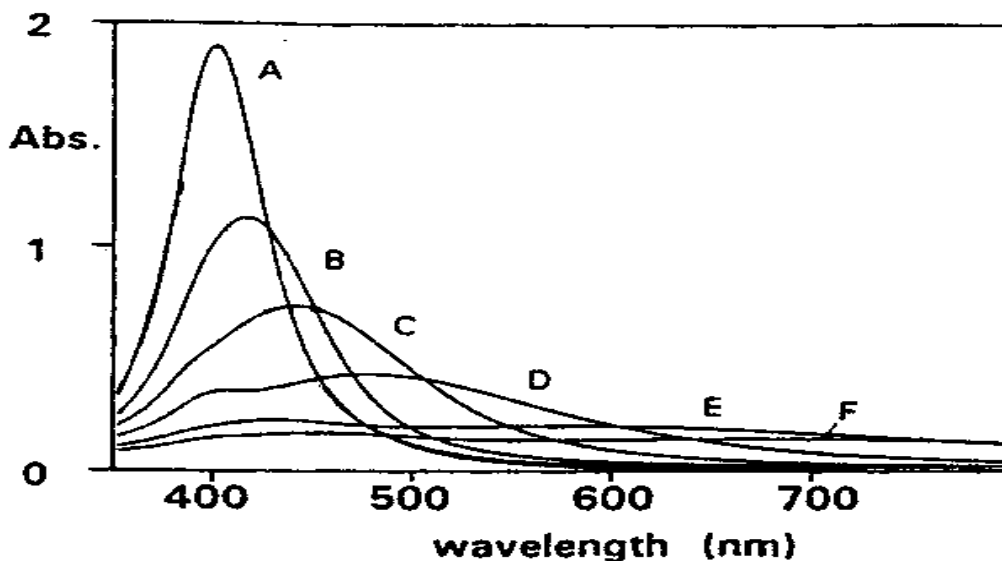
Při absorpci elektromagnetického záření dochází k pohlcení kvanta fotonů hmotou, což způsobuje nárůst vnitřní energie molekul a změnu energetických hladin vazebných a valenčních elektronů. Nastává také nárůst vnitřní energie a její konverze na energii tepelnou. Absorpce záření udává závislost mezi hustotou toku prošlého světla a tloušťkou absorbující vrstvy a popisuje ho zákon Lambert-Beerův:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon c d \quad (2)$$

kde  $A$  je absorpce světla,  $I$  je intenzita prošlého záření látkou,  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření na látku,  $\varepsilon$  je absorpční koeficient (závislý na vlnové délce pohlceného světla),  $c$  je koncentrace látky a  $d$  tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek.

Maximum absorpce kovových solů se s rostoucím stupněm disperzity (zmenšováním částic) posouvá ke kratším vlnovým délkám.<sup>[3]</sup>

Částice stříbra vykazují výrazné změny absorpce v závislosti na velikosti a tvaru částic, tento jev souvisí s existencí tzv. povrchového plasmonu. Jako příklad lze uvést experimentálně získané absorpční spektra téměř monodisperzních částic stříbra různých velikostí, kdy se s rostoucí velikostí částic stříbra posouvá poloha maxima absorpce k dlouhovlnným oblastem spektra.<sup>[7]</sup>



Obr. 2: Absorpční křivky částic stříbra o rozměrech 38 nm (A), 56 nm (B), 75 nm (C), 110 nm (D), 162 nm (E) a 173 nm (F).<sup>[9]</sup>

U rozptylu světla dochází k vyzáření veškeré přijaté energie náhodně všemi směry a to beze změny vlnové délky. Rozptyl záření se skládá z lomu, odrazu, ohybu a interference světelného záření. Teoretický popis rozptylu světla na koloidních částicích výrazně menších než je vlnová délka dopadajícího záření vypracoval Rayleigh. Závěry jeho studií pojednávají o intenzitě rozptýleného záření, která je přímo úměrná počtu částic v systému. Musí se však jednat o částice specifických vlastností ( $d \leq \lambda/20$ ) nevykazujících vlastní absorpci a které jsou od sebe dostatečně vzdálené. Rayleighův vztah je definován rovnicí<sup>[3]</sup>

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{8\pi^4 R^6}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2}\right)^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta) \quad (3)$$

kde  $I$  je intenzita rozptýleného světla (o vlnové délce  $\lambda$ ) měřená pod úhlem  $\theta$  proti

paprsku intenzity  $I_0$  vzdáleného  $r$  od rozptylující částice, která má poloměr  $R$ .  $n_{rel}$  označuje relativní index lomu prostředí, v němž je částice dispergována.

U kovových částic společně s rozptylem záření dochází ke specifické absorpci některých vlnových délek dopadajícího záření. Při specifické absorpci dochází ke shodě frekvence oscilujících vodivostních elektronů s frekvencí dopadajícího záření. Tato resonance se označuje jako povrchová plasmonová resonance. Intenzita rozptýleného záření nevzrůstá s klesající vlnovou délkou dopadajícího záření, ale prochází maximem, které je pro tyto kovy charakteristické. S rostoucí velikostí částic se poloha maxima posouvá k dlouhovlnné oblasti viditelného spektra.<sup>[3,7]</sup>

Metoda dynamického rozptylu světla (dynamic light scattering) je velmi často užívanou metodou pro stanovení velikostní distribuce koloidních částic. Princip této metody je založen na měření fluktuace intenzity záření (zdroj laser) rozptýleného částicemi v průběhu času okolo její průměrné hodnoty. Tyto fluktuace souvisí s interferenčním zesilováním a zeslabováním světla rozptýleného na koloidních částicích při jejich neustálém pohybu (Brownův pohyb) a dochází tak ke změnám intenzity rozptýleného záření. Důležitým rysem Brownova pohybu je to, že malé částice se pohybují rychleji a velké pomaleji. Vztah mezi velikostí částice a její rychlostí je definován Stokes Einsteinovou rovnicí (viz. rovnice 1). Difuzní koeficient částic je získán právě na základě studia časové závislosti změny intenzity rozptýleného záření, charakterizované tzv. autokorelační funkcí  $g(\tau)$ <sup>[10]</sup>

$$g(\tau) = \exp [ -\tau/\tau_c ] \quad (4)$$

kde  $\tau_c$  označuje relaxační čas (tj. dobu návratu fluktuace k průměrné hodnotě intenzity rozptýleného záření).

Komplikace při určení velikosti částic mohou nastat u polydisperzních systémů, kde je více zohledněna frakce větších částic na úkor těch malých, jelikož velké částice více rozptylují světlo. V takovém případě se využívají vhodné matematické algoritmy, které dokáží stanovit velikost částic, aniž by bylo nutné jednotlivé části polydisperzního systému od sebe separovat. Výsledky měření jsou v ideálním případě porovnatelné s elektronovou mikroskopií. Určité odlišnosti ve výsledcích mohou být způsobeny rozdílem mezi skutečným a hydrodynamickým poloměrem, kdy částice na svém povrchu může mít naadsorbovanou vrstvu a nebo může dojít k ovlivnění velikosti částic při interakci s elektrony. Mezi hlavní výhody této metody patří poměrně vysoká přesnost, krátká doba měření a možnost analyzovat vzorky obsahující široké distribuce částic rozdílných molekulových hmotností. Metoda je však mnohem méně přesná pro

rozlišení malých oligomerů. Částice větších velikostí nejsou zahrnuty ve výsledcích z důvodu sedimentace a do úvahu není brána morfologie částic.<sup>[7,10]</sup>

### **2.3. Metody přípravy koloidních částic stříbra**

Koloidní částice stříbra lze připravit dvěma způsoby. Metodou dispergace se pomocí různých mechanických či chemických technik připravují koloidní částice z hrubě disperzních soustav. Další možností je metoda kondenzační, při níž se k přípravě částic koloidního charakteru využívají analytické disperze.

#### **2.3.1. Metoda dispergace**

Mezi dispergační metody patří mletí částic v kulových mlýnech, jejich rozmělnování pomocí laseru nebo ultrazvuku, elektrické rozprašování či peptizace. Touto metodou však nelze připravit částice velmi malých rozměrů, a proto se upřednostňuje kondenzační metoda.

#### **2.3.2. Metoda kondenzace**

Touto cestou je možné připravit téměř monodisperzní koloidní soustavy s velmi malými částicemi. Při procesu kondenzace je nutné, aby došlo k přesycení soustavy a vzniku zárodků. Konečnou velikost koloidních částic determinuje počáteční fáze reakce. Polydisperzita systému může být dále ovlivněna dalšími fázemi reakce, kdy vznikají nové zárodky, které rostou a mohou dosáhnout jiných rozměrů v porovnání s částicemi vzniklými na počátku reakce. Přesycení systému se vyvolává změnou fyzikálně chemických podmínek (změna teploty, tlaku, rozpouštědla) a nebo chemickou cestou, kdy je možné využít téměř všechny známé typy chemických reakcí.

K přípravě koloidního stříbra se nejčastěji používá redukce stříbrné soli pomocí vhodného redukčního činidla, např. tetrahydridoboritanu sodného. Částice stříbra byly připraveny reakcí  $\text{AgNO}_3$  a  $\text{NaBH}_4$  v přítomnosti ultrazvukových vln (20 kHz) po dobu 12 hodin. Připravené částice měly průměrnou velikost 10 nm s velmi úzkou velikostní distribucí, jak ukázaly snímky z transmisního elektronového mikroskopu.<sup>[11]</sup> Obdobná

studie popisuje přípravu koloidních částic stříbra redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným a citrátem sodným. SDS (dodecylsírán sodný) plnil funkci stabilizátoru připravených částic stříbra. Průměrné velikosti nanočástic stříbra byly 9 a 11 nm v případě redukce citrátem sodným a 24 a 30 nm v případě redukce tetrahydridoboritanem sodným.<sup>[12]</sup> Vysoce stabilní částice byly připraveny redukcí tetrahydridoboritanu sodného za přítomnosti kopolymeru Pluronic L64. Spektrometricky byly sledovány stádia vzniku částic stříbra, proces nukleace trval 30-60 min následovaný rychlým růstem částic. Zvýšení koncentrace kopolymeru vedlo k aglomeraci částic. Připravené částice stříbra měly průměrnou velikost 8 nm.<sup>[13]</sup> Reakcí tetrahydridoboritanu sodného se směsí dusičnanu stříbrného, toluenu a hexanthiolu byly rovněž připraveny nanočástice stříbra. Na začátku reakce se vytvořily velké částice, které se postupem času rozpadaly na malé. Rychlost reakce byla ovlivněna teplotou a koncentrací stříbrné soli. Takto byly připraveny částice průměrné velikosti 10-20 nm.<sup>[14]</sup>

Velmi často používanou organickou redukční látkou při přípravě nanočástic stříbra je citrát trisodný. Citrát trisodný je slabé redukční činidlo, které redukuje dusičnan stříbrný ve vodném prostředí za alkalizace hydroxidem sodným. Směs byla umístěna na 3 hodiny do předehřáté sušárny na 130 °C. Po vychladnutí na laboratorní teplotu došlo ke změně barvy z bílé na šedě zbarvenou suspenzi, což indikovalo přítomnost částic stříbra. Tímto způsobem bylo možné připravit částice stříbra tvaru vlákn. Průměrná velikost částic se pohybovala okolo 60 nm. Změnou poměru koncentrace citrátu trisodného a iontů stříbra bylo možné modifikovat morfologii připravovaných nanočástic. Při poměru koncentrace 1:1 měly částice uniformní tvar a malou velikost. Změnou poměru koncentrace na 1:0,5 vznikaly velké částice nepravidelného tvaru, které se shlukovaly do větších celků. Citrát trisodný hraje také roli stabilizačního činidla, když obaluje povrch částic stříbra a nedovoluje procesu agregace částic.<sup>[15]</sup> Podobná studie popisuje přípravu částic stříbra redukcí dusičnanu stříbrného citrátem trisodným ve vodném prostředí za zvýšené teploty blízké teplotě varu. Tímto způsobem byly připraveny částice o průměrné velikosti 20 nm.<sup>[16]</sup>

Jiný způsob heterogenní syntézy nanočástic stříbra je redukce dusičnanu stříbrného polyvinylalkoholem za vzniku částic stříbra. Celý proces nejprve probíhal v prostředí alkoholu (methanol), v němž došlo k redukcí AgNO<sub>3</sub> za působení mikrovlnného záření. Následně byla do roztoku přidána destilovaná voda. Reakce měla velmi rychlý průběh s celkovou dobou reakce 30 sekund. Kinetické studie dále ukázaly



na autokatalytický mechanismus reakce. Částice stříbra kulovitého tvaru měly průměrnou velikost 10 nm.<sup>[17]</sup>

Koloidní částice stříbra lze rovněž připravit redukcí komplexu  $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$  hydrochinonem. Průměrné velikosti částic se pohybovaly od 700 do 170 nm a jejich konečná velikost a tvar byly ovlivněny rychlostí reakce a koncentrací redukční látky. S klesající koncentrací hydrochinonu klesala i velikost částic.<sup>[18]</sup> Hydrochinonem byl v další studii redukován dusičnan stříbrný v přítomnosti PVP a PVA. Byl zkoumán mechanismus a kinetika homogenní nukleace částic stříbra stabilizovaných polymery. Reakce probíhala pozvolným vznikem zárodků, jejich růstem až do konečných rozměrů. Kinetické křivky měly sigmoidní tvar typický pro autokatalytické reakce s pomalým procesem nukleace následovaným rychlým růstem částic. Použitím PVP byla reakce zpomalována v iniciační fázi více, než tomu bylo v případě PVA. Přítomnost polymerů bránila procesu nukleace a docházelo ke zpomalení reakce.<sup>[19]</sup>

Zcela odlišnou redukcí stříbrné soli představuje použití glukosy v alkalickém prostředí jako redukční látky za přítomnosti surfaktantu SDS a kopolymeru L64 a P123. Bylo dosaženo velikostí částic 15, resp. 43 nm. Změnou reakčních podmínek byly připraveny částice stříbra různých tvarů (krychle, koule, trojúhelník, hexagon).<sup>[20]</sup>

Kyselina askorbová je v současné době ve velké míře využívána k přípravě monodispersních, velmi malých částic stříbra. Reakce probíhala ve vodném prostředí za přítomnosti povrchově aktivní látky Dexad 19 (kopolymer sodné soli naftalen sulfátu s formaldehydem) a byl zde redukován dusičnan stříbrný kyselinou askorbovou za současného uvolňování iontů  $\text{H}^+$ . Koncentrace Dexadu 19 měla vliv na velikost a stabilitu připravených částic stříbra. Prostřednictvím UV-VIS absorpčních spekter byl sledován vznik a růst částic stříbra. Rychlost reakce měla velmi rychlý průběh s poločasem 30 s. Částice stříbra měly průměrnou velikost 26 nm.<sup>[21]</sup>

Jiný způsob přípravy částic stříbra je založen na redukcí stříbrné soli formaldehydem za současné stabilizace PVP (polyvinylpyrrolidon). Do reakční směsi byl dále přidán hydroxid sodný. Molekulová hmotnost PVP byla 8000, 29000 a 55000 a byla testována jeho schopnost stabilizovat částice. PVP s molekulovou hmotností 29000 a 55000 poskytovali povrchovou ochranu částic proti agregaci, zatímco u PVP s molekulovou hmotností 8000 došlo k agregaci. Pomocí PVP o molekulové hmotnosti 29000 byly připraveny částice s rozmezí velikostí 17-20 nm, u PVP s molekulovou hmotností 8000 byly připraveny částice o velikosti 5 nm.<sup>[22]</sup>

Zajímavou možností přípravy koloidních částic stříbra je modifikovaný Tollensův proces, který využívá netoxické chemické látky a neznečišťuje tak životní prostředí. Reakce je založená na redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  různými redukujícími cukry. V případě monosacharidů byla použita glukosa a galaktosa, u disacharidů maltosa a laktosa. Pro urychlení reakce řádově na minuty byl k reakční směsi přidán hydroxid sodný. S klesající koncentrací amoniaku klesala i velikost částic. Důležitou roli hrál i výběr redukujícího cukru, protože každý měl odlišné redukční vlastnosti, což se projevilo na rozměru částic. Nejmenší velikosti bylo dosaženo redukcí maltosou s průměrnou velikostí částic 25 nm. Pomocí disacharidů byly připraveny nižší velikosti částic v porovnání s monosacharidy. Připravené částice stříbra byly testovány na Gram-positivních a Gram-negativních kmenech bakterií a byly jim úspěšně prokázány baktericidní vlastnosti.<sup>[23]</sup> Byl také zkoumán mechanismus nukleace a růstu nanočástic stříbra v přítomnosti surfaktantu SDS. Konečná velikost částic závisela na poměru nukleace a rychlosti růstu. Pomalá nukleace vedla k tvorbě malého počtu zárodků, které dále rostly a dosahovaly vysokých hodnot polydisperzity. Jestliže však byl proces nukleace rychlý, tvořil se velký počet zárodků a konečná velikost částic byla malá a systém byl téměř monodisperzní. Rychlost růstu zárodků se zvyšoval s rostoucí rychlostí reakce, takže zvýšená teplota zrychlovala reakční mechanismus a systém produkoval malé částice.<sup>[24]</sup>

Do reakční směsi, ve které probíhá modifikovaná Tollensova reakce s využitím glukosy jako redukující složkou, mohou být přidány různé surfaktanty, s jejichž pomocí lze ovlivnit velikost a stabilitu připravených částic stříbra. Takto byly studovány dva ionické surfaktanty (SDS, CTAC) a jeden neionický (Tween 80). Autoři se zabývali i kinetickou studií reakce. V porovnání systému bez surfaktantu se u systému obohaceném o přídavek anionického surfaktantu SDS téměř trojnásobně zvýšil zeta potenciál (-56 mV), což mělo za následek silné přitažlivé interakce mezi  $\text{Ag}^+$  a zárodky částic stříbra a došlo tak ke zkrácení počáteční periody reakce. Toto zkrácení počáteční fáze reakce rezultovalo v tvorbu většího počtu zárodků a následně ke vzniku malých částic stříbra. Kromě toho docházelo k tvorbě dalších zárodků i v následujících fázích reakce. Účinek CTAC nebyl tak výrazný jako u SDS a připravené částice stříbra měly větší velikost než u systému nemodifikovaném surfaktantem (53 nm). Přitom docházelo k odpudivým interakcím mezi stříbrnými ionty a zárodky stříbra, což se odrazilo i na zpomalení rychlosti reakce v počáteční fázi. Toto prodloužení reakce mělo vliv na větší velikost připravených částic. U neionického Tween 80 došlo k produkci

zárodků pouze v počáteční fázi reakce a z důvodu vytvoření ochranné vrstvy na povrchu částic stříbra již nedocházelo k tvorbě zárodků v dalších fázích reakce.<sup>[2]</sup>

Další práce zabývající se přípravou částic stříbra modifikovaným Tollensovým procesem byla zaměřena na studium stabilizačních účinků různých polymerů a surfaktantů. Jako redukční látka byla použita maltosa. Připravené částice stříbra měly průměrnou velikost 26 nm. Polymery a neionické surfaktanty stabilizují částice stříbra vytvořením ochranné vrstvy na povrchu částic stříbra. Důležitou roli hraje tloušťka adsorpční vrstvy. Do této skupiny polymerů se řadí PVP, PEG, PVA. Výbornou schopnost stabilizace mají také Tween 80, Triton-X nebo látky skupiny Brij, které patří mezi neionické surfaktanty. Jiný způsob stabilizace částic je pomocí elektrostatické repulze. Takto se stabilizují částice pomocí ionických surfaktantů SDS, CTAC nebo CTAB.<sup>[1]</sup>

Dvoukroková syntéza částic stříbra je založena na redukcí dusičnanu stříbrného v prostředí surfaktantu SDS, jehož změnou koncentrace je možné měnit tvar a velikost částic. Prvním krokem redukce je příprava stříbrných klastrů pomocí  $\text{NaBH}_4$ , druhým krokem je kontrolovaný růst částic stříbra použitím hydroxylaminu hydrochloridu jako redukční látku.<sup>[25]</sup>

Přípravu částic stříbra v organickém prostředí popisuje práce založená na redukcí stříbrné soli polyalkoholy. Takto byl postupně redukován dusičnan stříbrný etylenglykolem, diethylenglykolem a triethylenglykolem. Tyto různé alkoholy plnily na jedné straně funkci rozpouštědla a na straně druhé funkci redukční látky. Systém byl stabilizován přidávkem kyseliny polyakrylové. Připravené částice stříbra měly podobnou velikost okolo 20 nm.<sup>[26]</sup>

Velice zajímavá práce studovala vliv teploty na velikost a tvar připravených částic stříbra. Syntéza částic stříbra nejprve probíhala redukcí citrátem sodným s kyselinou askorbovou, poté byla směs redukována  $\text{NaBH}_4$ . Přitom došlo ke změně zbarvení ze žluté, přes růžovou do konečného modrého zbarvení. Reakční teploty byly 0-55 °C. Připravené částice stříbra měly tvar koule a trojúhelníku. Koexistence dvou takto rozdílných tvarů částic je vysvětlován dvěma teoriemi. Buď jsou v iniciační fázi reakce přítomny dva různé typy zárodků stříbra nebo jejich klastrů a nebo je tento jev připisován geometrii stříbra (plošně centrovaná kubická struktura), která může být jedno nebo vícerostranná, což hraje důležitou roli při vzniku částic různého tvaru. S rostoucí teplotou rostla i velikost částic. U částic trojúhelníkovitého tvaru byl pozorován nárůst velikosti z 90 na 180 nm při teplotě 32°C. Kulovité částice zaznamenaly menší nárůst

velikosti při teplotě 28°C, při níž došlo ke změně velikosti z 25 na 48 nm. Teplota reakce měla jednoznačný vliv na vznik, růst, velikost a tvar částic stříbra.<sup>[27]</sup>

Mezi další, v menší míře využívané přípravy nanočástic stříbra, patří redukce hydrazinem. Redukce karbamátového komplexu stříbra probíhala v prostředí 2-propanol za současné stabilizace PVP. Průměrná velikost částic stříbra byla 28 nm.<sup>[28]</sup>

Zcela odlišnou metodou přípravy částic stříbra je biologická redukce dusičnanu stříbrného. Jako redukční látka se použily dva kmeny houby *Penicillia* (K1 a K10). Kinetika růstu částic stříbra byla sledována spektrometricky. Celková doba přípravy částic byla 72 hodin. S růstem částic stříbra docházelo k posunu maxima absorpce k červené oblasti viditelné oblasti světla, s poklesem velikosti k modré oblasti. Maxima absorpce byly mezi 420 a 450 v závislosti na změně velikosti částic. Velikost částic stříbra převážně tvaru koule se pohybovala v rozmezí 10-100 nm. Částice byly dále testovány na biologickou aktivitu u různých Gram-positivních a Gram-negativních kmenů bakterií.<sup>[29]</sup>

## 2.4. Reakční kinetika

Zabývá se studiem rychlosti průběhu chemických reakcí před ustavením rovnovážného stavu. Řada chemických reakcí probíhá složitým mechanismem, který silně ovlivňuje přeměnu výchozích látek na produkty. Chemická přeměna obvykle neprobíhá v jednom kroku, ale skládá se z řady dílčích reakcí jdoucích po sobě, proti sobě nebo vedle sebe. Rychlost reakce je pak řízena nejpomalejším krokem reakce. Studium reakční rychlosti vede k poznání reakčního mechanismu, a je proto užitečným nástrojem pro pochopení řady dějů v soustavě probíhajících.<sup>[4,30]</sup>

Aby vůbec došlo k chemické reakci, je nutné, aby se molekuly v prostoru setkaly a srazily. V tom jim brání mezimolekulární síly, které vytvářejí energetickou bariéru. Účinné jsou proto jen ty srážky, při kterých mají molekuly určitou minimální energii (tzv. aktivační energie) potřebnou k překonání této bariéry.<sup>[4]</sup> Aktivace molekul lze dosáhnout různými způsoby. Z nejběžnějších lze uvést teplotu, elektromagnetické záření, elektrický výboj, radioaktivní záření, použití katalyzátoru nebo jiné reakce.<sup>[30]</sup>

### 2.4.1. Závislost rychlosti reakce na teplotě

Většina chemických reakcí je silně ovlivněná teplotou. Studium rychlosti reakce se zabýval Arrhenius, který odvodil vztah pro rychlostní konstantu v závislosti na teplotě reakčního systému (1855). Vycházel z předpokladu, že ne všechny částice zreagují na produkty. Schopnost interakce mají pouze částice, které mají potřebnou energii (tzv. aktivační energii) k překonání energetické bariéry bránící jejich přiblížení.<sup>[4]</sup> Výsledná rovnice Arrheniovy teorie reakční rychlosti má tvar

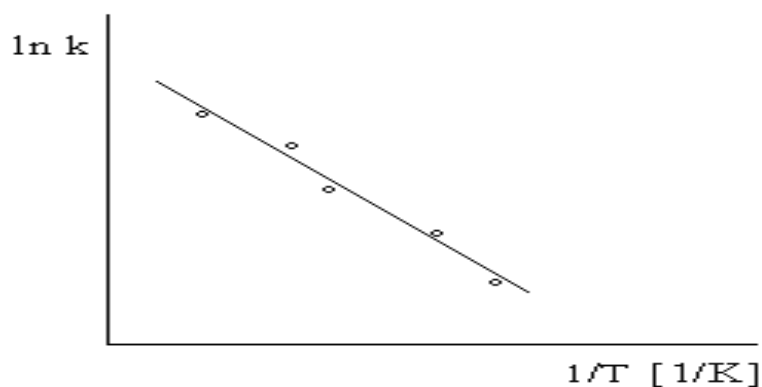
$$k = A \exp(-E_A/RT) \quad (5)$$

kde  $A$  znamená frekvenční faktor,  $E_A$  je aktivační energie a  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  je univerzální plynová konstanta.

Rovnice má exponenciální charakter, z čehož plyne, že i malé navýšení teploty vede k prudkému vzrůstu reakční rychlosti. Arrheniova rovnice po zlogaritmování nabude tvar

$$\ln k = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (6)$$

Grafická závislost rychlosti reakce na teplotě je vyjádřena obrázkem 3. Rychlostní konstanta, tedy i rychlost reakce, je lineární funkcí převrácené hodnoty termodynamické teploty. Směrnice této přímky je  $-E_A/R$ .



Obr. 3: Závislost rychlostní konstanty na teplotě.

## 2.5. Katalytické reakce

Katalýzou se považuje změna rychlosti chemické reakce vyvolaná látkami, které se neobjevují v konečných produktech a na konci reakce se regenerují.

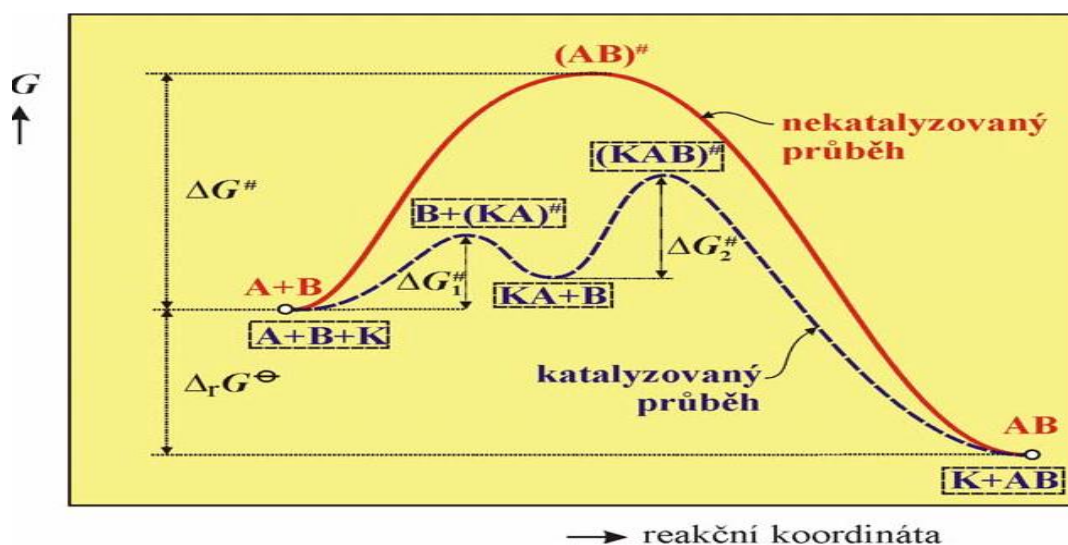
Katalyzátory jsou látky, které vedou chemickou reakci jiným, energeticky méně náročným mechanismem. Katalyzátor vystupuje v mezistupních reakce, čímž snižuje hodnotu aktivační energie a urychluje tak průběh chemické reakce, na jejímž konci se regeneruje. Jeho životnost je však omezená, protože v důsledku dalších sekundárních, obvykle pomalých reakcí ztrácí svou aktivitu a selektivní vlastnosti. Katalyzátor neposouvá konečnou rovnováhu žádným směrem. Neumožňuje ani průběh chemické reakce, která je z pohledu termodynamiky neuskutečnitelná.<sup>[31]</sup> Existují látky, které inhibují činnost katalyzátoru a nazývají se katalytické jedy (merkaptany a další sloučeniny síry).

Podle toho, zda přítomností katalyzátoru dojde ke zkrácení reakční rychlosti, se dělí katalýza na pozitivní a nebo negativní, to v případě, že se rychlost reakce prodlouží. Dalším kritériem dělení katalýzy je skupenství katalyzátoru a reakční směsi, v níž dochází k přeměně výchozích látek na produkty. Reakce, při nichž jsou všechny složky reakce i katalyzátor v jednom skupenství, se označují jako homogenně katalyzované. Je-li katalyzátor oproti reakčním složkám v jiném skupenství, jedná se heterogenně katalyzované reakce. Zcela odlišným typem jsou reakce autokatalytické, u kterých plní funkci katalyzátoru konečné produkty.

Při homogenní katalýze jsou všechny složky reakce i katalyzátor ve stejném skupenství. Katalýza probíhá přes meziproduct, který tvoří jedna z výchozích látek s katalyzátorem. Kvalitativně dokázat přítomnost takového přechodového stavu je však experimentálně obtížné. Příkladem homogenní katalýzy může být esterifikace a hydrolýza esterů, jejichž rychlost reakce silně závisí na koncentraci vodíkových iontů.<sup>[32]</sup>

U heterogenní katalýzy je katalyzátor většinou v tuhé fázi, výchozí látky jsou nejčastěji v kapalně nebo plynné fázi. Heterogenně katalyzovaná reakce probíhá exotermním procesem adsorpce výchozích látek na povrchu katalyzátoru za vzniku aktivovaného komplexu, který snižuje energii reakce o hodnotu adsorpčního tepla oproti homogenním reakcím, které probíhají s vysokou aktivační energií. Tento nestabilní meziproduct dále reaguje s druhou výchozí látkou a rozpadá se na produkty reakce.

Heterogenně katalyzovaná reakce probíhá pouze při nepřetržité difúzi výchozích látek k povrchu katalyzátoru a nepřetržitě difúzi produktů v opačném směru.<sup>[31,32]</sup>



Obr. 4: Průběh reakce s katalyzátorem a bez katalyzátoru.<sup>[33]</sup>

Selektivita katalyzátoru se vyznačuje u reakčního systému, u něhož jsou termodynamicky možné různé směry reakce. Katalyzátor pak podle reakčních podmínek vede reakci jedním potřebným směrem. Velmi důležitou vlastností je specifický povrch katalyzátoru, tj. velikost povrchu na jednotku hmoty většinou uváděný v jednotkách  $\text{m}^2/\text{g}$ . Proto se povrch katalyzátoru zvětšuje rozmělněním nebo rozdrčením a využívá se ve formě prášků. V některých případech bývá *aktivní složka* katalyzátoru rozptýlena na složce inertní nazývané *nosič* (silikagel, aktivní uhlí, sklo, křemelina, aj.), který má za úkol vytvořit co největší povrch katalyzátoru. Aktivní složka také bývá obohacena o další látky, tzv. *promotory*, které ještě více zvyšují aktivitu a selektivitu daného katalyzátoru. Směsný katalyzátor se označuje katalyzátor tvořený různými aktivními látkami ve srovnatelném poměru.<sup>[31]</sup>

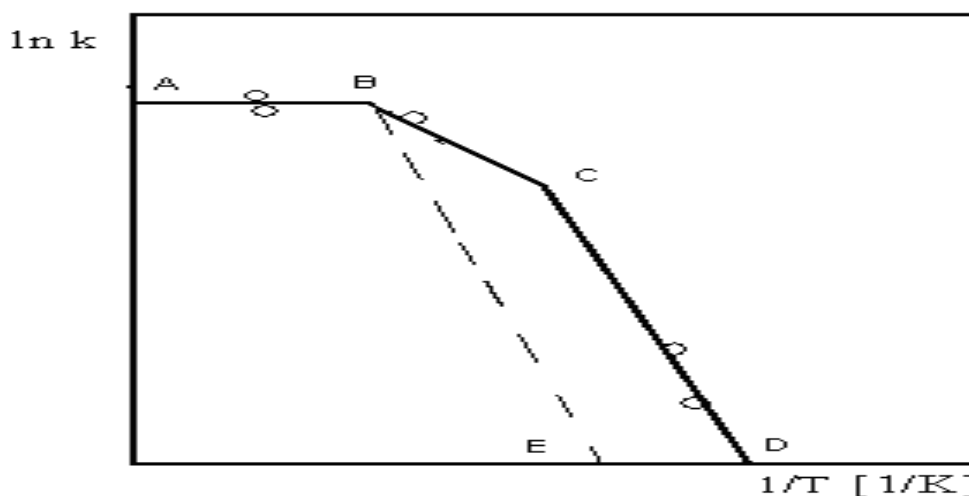
Experimentálně bylo zjištěno, že pro rychlostní konstantu katalytické reakce platí analogický vztah k Arrheniově rovnici<sup>[32]</sup>

$$k = C \exp(-E/RT) \quad (7)$$

kde C je frekvenční faktor.

Výsledná rychlost katalyzovaného procesu je řízena rychlostí difúze v případě, je-li rychlost reakce na povrchu katalyzátoru větší než je rychlost difúze. Převažuje-li rychlost difúze nad rychlostí reakce na povrchu katalyzátoru, výsledná reakční rychlost

bude určována rychlostí chemické reakce. Jsou-li reakční rychlost a rychlost difúze souměřitelné, probíhá katalýza v přechodové oblasti.<sup>[32]</sup>



**Obr. 5: Závislost logaritmu rychlostní konstanty katalyzované reakce na převrácené hodnotě termodynamické teploty.**

Průběh křivky závislosti  $\ln k$  na  $1/T$  je charakteristický pro heterogenní katalýzu. V tomto případě obrázek 5 představuje katalytickou reakci během oxidace acetylénu na peroxidu manganu promotovaném stříbrem. Oblast křivky AB odpovídá difúzní oblasti s prakticky neměnnou rychlostní konstantou. Oblast CD přísluší kinetické oblasti a oblast BC přechodové oblasti. Průběh tučné křivky na grafu je charakteristický pro pórovité katalyzátory. U nepórovitých katalyzátorů chybí přechodová oblast a křivka se lomí již v bodu B směrem k bodu E, jak značí přerušovaná křivka.<sup>[32]</sup>

Aktivní však není celý povrch katalyzátoru, nýbrž jen jeho určité oblasti nazývané *aktivní centra*. Jestliže je katalyzátor tuhá látka, výchozí látky a produkty jsou plynné, tak se rychlost katalyzované reakce určuje jako množství látky reagující za jednotku času na jednotce plochy povrchu katalyzátoru podle rovnice<sup>[32]</sup>

$$v = \frac{dx}{S dt} \quad (8)$$

kde  $x$  je množství látky v čase  $t$  a  $S$  je celková plocha katalyzátoru.

Rychlost heterogenní reakce je přímo úměrná koncentraci látek na povrchu a ta je přímo úměrná podílu adsorpcí obsazeného (jinak pokrytí) povrchu katalyzátoru  $\Theta$  podle rovnice

$$\frac{dx}{S dt} = k' \Theta \quad (9)$$



Jelikož je povrch katalyzátoru konstantní, rovnici 9 lze zjednodušit na tvar

$$\frac{dx}{dt} = k \Theta \quad (10)$$

Adsorpci látky na povrchu katalyzátoru je možné popsat na základě Langmuirovy adsorpční isotermy. Rychlost adsorpce se řídí podle tlaku plynu a volného povrchu katalyzátoru, jak vyplývá z rovnice

$$v_1 = k_1 p (1 - \Theta) \quad (11)$$

kde  $k_1$  představuje rychlostní konstantu adsorpce.

Rychlost desorpce je přímo úměrná povrchu pokrytého adsorbovanou látkou

$$v_2 = k_{-1} \Theta \quad (12)$$

Při dosažení rovnováhy se rychlosti obou dějů vyrovnají

$$k_1 p (1 - \Theta) = k_{-1} \Theta \quad (13)$$

přičemž  $k_{-1}$  představuje rychlostní konstantu desorpce.

Úpravou rovnice přechází na tvar

$$\Theta = \frac{k_1 p}{k_{-1} + k_1 p} \quad (14)$$

Konečnou úpravou rovnice 14 a zavedením adsorpčního koeficientu  $b$ , rovnice dostane tvar

$$\Theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (15)$$

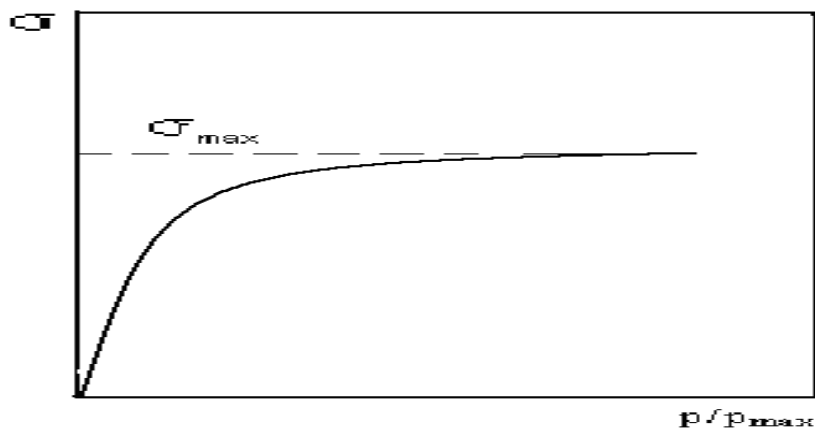
Je-li adsorpce slabá, adsorpční koeficient  $b \ll 1$  i  $\sigma \ll 1$ . Adsorpční izoterma se nachází v oblasti lineární adsorpce, kde je velikost plochy obsazené látkou přímo úměrná malým tlakům podle rovnice

$$\Theta = bp \quad (16)$$

Je-li adsorpce silná,  $bp \gg 1$ , pak lze ve jmenovateli rovnice zanedbat jedničku, povrch katalyzátoru je celý zaplněn vrstvou molekul a rovnice má tvar

$$\Theta = 1 \quad (17)$$

Na obrázku 6 lze vidět obsazení povrchu katalyzátoru molekulami plynu podle Langmuirovy adsorpční isotermy



**Obr. 6: Podíl obsazeného povrchu v závislosti na tlaku podle Langmuirovy adsorpční isotermy.**

Reakce na povrchu katalyzátoru probíhá podle obecné rovnice



kde  $A$  je reaktant,  $S$  je adsorpční plocha na povrchu katalyzátoru.

Rychlost této heterogenně katalyzované reakce má tvar <sup>[34,35]</sup>

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 C_{AS} = k_2 C_S \Theta \quad (18)$$

kde  $k_2$  je rychlostní konstanta reakce,  $C_{AS}$  je koncentrace obsazených míst,  $C_S$  je celkový počet míst,  $\Theta$  znamená pokrytí povrchu.

V rovnováze je koncentrace obsazených míst v čase konstantní a platí vztah

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = 0 = k_1 C_A C_S (1 - \Theta) - k_2 \Theta C_S - k_{-1} \Theta C_S \quad (19)$$

kde  $k_1$  a  $k_{-1}$  je rychlostní konstanta adsorpce, resp. desorpce.

Rychlost reakce lze nyní definovat vztahem

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A C_S}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (20)$$

Adsorpce/desorpce látek na povrchu katalyzátoru a vlastní kinetika reakce silně ovlivňují mechanismus heterogenně katalyzované reakce.

Je-li řídicím krokem heterogenní katalýzy adsorpce/desorpce, platí

$$k_2 \ll k_{-1} \ll k_1 C_A \quad (21)$$

pro rychlost reakce tedy platí

$$v \approx k_1 C_A C_S \quad (22)$$

V tomto případě se jedná o rovnici prvního řádu.

Je-li však řídícím krokem vlastní kinetika reakce, platí

$$k_2 \gg \gg k_1 C_A, k_{-1} \quad (23)$$

pro pokrytí povrchu platí v nejjednodušším případě adsorpční isoterma

$$\Theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1}} \quad (24)$$

Takže po dosazení do předchozí rovnice získáme vztah pro reakční rychlost ve tvaru

$$v = \frac{K_1 k_2 C_A C_S}{K_1 C_A + 1} \quad (25)$$

kde  $K$  je adsorpční koeficient.

Adsorpční koeficient se vyjadřuje jako podíl adsorpce a desorpce. Je-li adsorpční koeficient vysoký, dojde k maximálnímu pokrytí povrchu katalyzátoru monomolekulární vrstvou již při malých koncentracích reaktantu. Z pohledu kinetiky reakce se rychlostní konstanta adsorpce  $k_1$  mění s  $T^{1/2}$  a rychlostní konstanta desorpce  $k_{-1}$  s  $\exp(-E/RT)$ , kde  $E$  je adsorpční teplo na mol. Matematické vyjádření adsorpčního koeficientu má tvar<sup>[30,32]</sup>

$$K = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (26)$$

Langmuirův fyzikální model adsorpce vycházel z práce s krystalickými kovy a plyny jako vodík nebo dusík, kdy každý atom kovu na povrchu představoval jedno centrum adsorpce, na které se vždy váže jedna částice. Povrch byl zcela pokryt v případě, jestliže byla všechna centra obsazena, to však pouze za předpokladu, že je povrch katalyzátoru homogenní, adsorpční teplo je na všech centrech stejné, dochází k rovnováze mezi adsorpcí a desorpcí a celý proces katalýzy probíhá za izotermických podmínek. Adsorpce plynu však probíhá s disociací, takže každé centrum je obsazeno jedním atomem, nikoli molekulou a povrch je zcela pokryt monoatomovou vrstvou. V tomto případě se již nejedná o fyzikální popis adsorpce, nýbrž o chemickou rovnováhu mezi molekulami plynu a adsorpčními centry katalyzátoru, jelikož pro molekulu jako je vodík  $H_2$  je zapotřebí dvou center. Langmuirův model byl později přepracován podle představ o nehomogenitě povrchu tuhé fáze, resp. o nerovnocennosti adsorpčních center.<sup>[30,32]</sup>

Při různých koncentracích reaktantu může dojít ke změně v rychlosti reakce. Adsorbují-li se na povrch reaktanty o nízké koncentraci, rychlost reakce je vyjádřena vztahem

$$v = K_1 k_2 C_A C_S \quad (27)$$

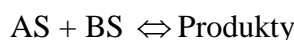
Rovnice 27 představuje reakci prvního řádu.

Při adsorpci reaktantu o vysoké koncentraci má rychlost reakce tvar

$$v = k_2 C_S \quad (28)$$

V tomto případě se již jedná o reakci nultého řádu.

Při bimolekulární reakci dochází k adsorpci dvou molekul na povrchu katalyzátoru a takto adsorbované molekuly spolu následně interagují. Bimolekulární reakce probíhá podle Langmuir-Hinshelwoodova formalismu<sup>[34]</sup>, který je popsán souborem obecných rovnic



Rychlostní konstanta adsorpce/desorpce molekuly  $A$  má tvar  $k_1$  a  $k_{-1}$ , molekuly  $B$   $k_2$  a  $k_{-2}$  a rychlostní konstanta katalyzované reakce má tvar  $k$ . Pro rychlost reakce platí definice podle rovnice

$$v = k \Theta_A \Theta_B C_S^2 \quad (29)$$

Adsorpce molekul látky  $A$  na povrchu katalyzátoru vyjadřuje následující rovnice

$$\Theta_A = \frac{k_1 C_A \Theta_x}{k_{-1} + k C_S \Theta_B} \quad (30)$$

kde  $\Theta_x$  je podíl prázdných míst na povrchu katalyzátoru.

Úpravou rovnice přejde na tvar

$$\Theta_A = K_1 C_A \Theta_E \quad (31)$$

Matematická definice Langmuir- Hinshelwoodův formalismus<sup>[35]</sup> má tvar

$$v = k C_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2} \quad (32)$$

kde  $C_S$  znamená počet míst celkově a  $C_A$ ,  $C_B$  jsou koncentrace obsazených míst,  $K_1$  a  $K_2$  jsou adsorpční konstanty.

Pravděpodobnost, že dojde k interakci dvou adsorbovaných molekul je nízká. K bimolekulární reakci může dojít za různých fyzikálně-chemických podmínek. Může se stát, že reaktant vykazuje nízkou adsorpci, potom platí

$$1 \gg \gg K_1 C_A, K_2 C_B \quad (33)$$

a rychlostní rovnice má tvar

$$v = C_S^2 K_1 K_2 C_A C_B \quad (34)$$

Podle tvaru rovnice se jedná o reakci 1. řádu pro oba reaktanty.

Může také dojít k případu, že je jeden z reaktantu málo adsorbován a reakce probíhá podle rovnice

$$K_1 C_A, 1 \gg \gg K_2 C_B \quad (35)$$

a výsledná rychlost reakce je

$$v = C_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A)^2} \quad (36)$$

Reakční řád je 1 vzhledem k reaktantu B.

Slabá adsorpce jednoho z reaktantu může být způsobena 2 příčinami. Buď je nízká koncentrace A a potom je rychlost reakce

$$v = C_S^2 K_1 K_2 C_A C_B \quad (37)$$

Reakce je prvního řádu vzhledem k A.

A nebo rychlost reakce inhibována vysokou koncentrací látky A při řádu reakce nula vzhledem k A. Rychlost reakce je popsána rovnicí

$$v = C_S^2 \frac{K_2 C_B}{K_1 C_A} \quad (38)$$

Příkladem heterogenně katalytické reakce probíhající podle Langmuir-Hinshelwoodova formalismu může být oxidace CO na CO<sub>2</sub> na povrchu platiny.<sup>[36]</sup>

Bimolekulární reakce může také probíhat podle Eley-Rideal formalismu<sup>[37]</sup>. Na povrch pevného katalyzátoru se adsorbuje pouze jeden z reaktantů, s nímž další přímo reaguje bez předešlé adsorpce tak, jak ukazují schematické rovnice



Výsledná rovnice rychlosti reakce popsána podle Eley-Rideal formalismu, řád reakce je jedna vzhledem k reaktantu B

$$v = C_S C_B \frac{K_1 C_A}{K_1 C_A + 1} \quad (39)$$

Opět mohou nastat dva případy různě silné adsorpce jednoho z reaktantů. V prvním je koncentrace A velmi nízká, řád reakce je jedna vzhledem k A a rychlostní rovnice má tvar

$$v = C_S K_1 K_2 C_A C_B \quad (40)$$

Druhou možností je vysoká koncentrace  $A$ , řád reakce je nula vzhledem k  $A$  a rychlostní rovnice má tvar

$$v = C_S K_2 C_B \quad (41)$$

### 3. Experimentální část

#### 3.1. Chemikálie

Při přípravě nanočástic stříbra byly použity tyto chemikálie:

- dusičnan stříbrný p.a., Tamda
- amoniak - vodný roztok 25% p.a., Penta
- hydroxid sodný p.a., Lachema
- D(+) - maltosa monohydrát p.a., Sigma Aldrich
- polyethylenglykol (PEG 36000) p.a., Fluka
- polyvinylpyrollidon (PVP 360) p.a., Sigma Aldrich
- kyselina polyakrylová (PAA 10000) p.a., Sigma Aldrich
- želatina p.a., Penta
- 2-hydroxyetyl celulóza p.a., Sigma Aldrich
- kasein p.a., Sigma Aldrich
- dodecylsírán sodný (SDS) >98%, Sigma Aldrich
- dodecylbenzensírán sodný (SBDS) p.a., Sigma Aldrich
- hexadecyltriamoniumchlorid (CTAC) >98%, Sigma Aldrich
- hexadecylpyrimidiumchlorid monohydrát (CPC) 99%, Sigma Aldrich
- Tween 80 >98%, Sigma Aldrich
- Triton X-100 p.a., Sigma Aldrich

Zásobní roztoky všech uvedených látek byly připraveny za použití demineralizované vody z přístroje AQUAL 29 společnosti MERCI o čistotě  $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Během měření i po jeho ukončení jsem veškeré použité nádoby promyl demineralizovanou vodou a kyselinou dusičnou v koncentračním poměru 1:1 a následně ještě důkladně promyl demineralizovanou vodou.

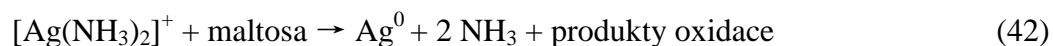
### 3.2. Experimentální vybavení

Kinetická měření jsem prováděl pomocí spektrofotometru Specord S600 (Analytik Jena) opatřeného termostatem, který je založen na principu Peltierových článků s přesností fixace teploty  $\pm 0,2$  °C.

Velikost a polydisperzitu připravených částic stříbra jsem měřil na přístroji Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instrumental Corporation), pracující metodou dynamického rozptylu světla. Kontrolní měření velikosti částic byla prováděna metodou transmisní elektronové mikroskopie (TEM) pomocí přístroje Jeol JEM 2010 (Zeiss Jena).

### 3.3. Příprava nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra jsem připravoval metodou modifikovaného Tollensova procesu, který probíhal podle rovnice



Při této reakci vznikají komplikované produkty oxidace, kdy oxidační mechanismus maltosy není přesně znám. Při reakci se z komplexu uvolňoval amoniak a z toho důvodu byla hodnota pH v roztoku cca 11,2.

### 3.4. Realizace kinetických experimentů

V rámci své diplomové práce jsem sledoval rychlost redukce diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě reakčního systému. U připravených nanočástic stříbra jsem měřil jejich velikost a polydisperzitu. Mimo tento hlavní cíl práce jsem sledoval ovlivnění rychlosti reakce po přidání různých surfaktantů nebo polymerů a zkoumal, zda došlo k ovlivnění nejen kinetiky, ale i velikosti a polydisperzity vzniklých částic stříbra.



### 3.4.1. Studium kinetiky redukce diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě

Nejdříve jsem si připravil zásobní roztoky o snížené koncentraci tak, aby bylo realizovatelné spektrofotometrické sledování kinetiky reakce (absorbance nesmí překročit hodnotu 0,2). Namíchal jsem si proto odměrné roztoky těchto látek : 100 ml  $\text{AgNO}_3$  o koncentraci  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 100 ml  $\text{NH}_3$  o koncentraci  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 50 ml  $\text{NaOH}$  o koncentraci  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a 25 ml maltosy o koncentraci  $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Vlastní měření kinetiky jsem prováděl s křemennou kyvetou, která obsahovala 3 ml reakční směsi. Reakční směs byla tvořena zásobními roztoky výše uvedených látek a demineralizovanou vodou. Do kyvety jsem vždy v tomto pořadí napipetoval 0,1 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$ , 0,9 ml demineralizované vody, 1 ml roztoku  $\text{NH}_3$  a 0,5 ml roztoku  $\text{NaOH}$ . Roztok maltosy jsem umístil do samostatné kyvety a po vytemperování na požadovanou teplotu jsem ho v množství 0,5 ml napipetoval ke zbytku reakční směsi a současně spustil měření na spektrofotometru. Jako referenční vzorek jsem používal křemennou kyvetu s demineralizovanou vodou. Měřil jsem v rozmezí vlnových délek 300-700 nm při teplotách 10-90 °C. Redukce probíhala různě dlouho v závislosti na teplotě, a tak jsem musel podle potřeby měnit parametry měření. U nízkých teplot, kdy docházelo k prodloužení celkové doby reakce až na hodiny, bylo nutné používat clonu světelného záření, která bránila fotolýze a současnému vzniku částic stříbra v místě dopadu záření. Kyvety byly opatřeny uzávěrem, aby byla reakční směs uvnitř kyvety po celou dobu měření při konstantní teplotě a nedocházelo k tepelným ztrátám, úniku či odpařování amoniaku. Kinetická měření jsem pro každou teplotu několikrát zopakoval, abych ověřil reprodukovatelnost výsledků měření.

Jakmile byla reakce ukončena, změřil jsem velikost a polydisperzitu připravených nanočástic stříbra metodou dynamického rozptylu světla na přístroji Zeta Potencial Analyzer Zeta Plus. Srovnávací měření velikosti částic bylo prováděno transmisí elektronovou mikroskopií (tato měření provedl RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.).

### **3.4.2. Studium vlivu surfaktantů a polymerů na kinetiku a velikost připravených nanočástic stříbra**

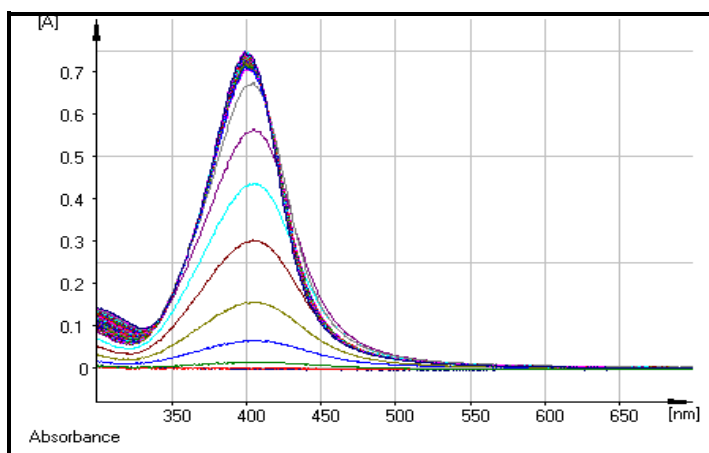
Příprava nanočástic stříbra i vlastní měření kinetiky probíhaly podle kapitoly 3.4.1. Kinetickou studii zaměřenou na vliv surfaktantů a polymerů jsem provedl pouze pro teplotu 35°C. Místo demineralizované vody jsem do reakční směsi přidával roztoky vybraných modifikátorů ve stejném objemovém množství. Teplota 35°C byla zvolena záměrně pro rychlý průběh reakce s ohledem na případné prodloužení doby měření po přidavku modifikátoru. Koncentrace surfaktantů v reakční směsi měla hodnotu  $5 \cdot 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Koncentrace polymerů v reakční směsi byla 10<sup>-4</sup> hmotnostního procenta. Sledoval jsem, jakým způsobem přidané látky ovlivňují rychlost reakce, zda pozitivně, negativně nebo ji vůbec neovlivňují. Současně jsem také sledoval změny ve velikosti a polydisperzitě připravených nanočástic stříbra.

## 4. Výsledky

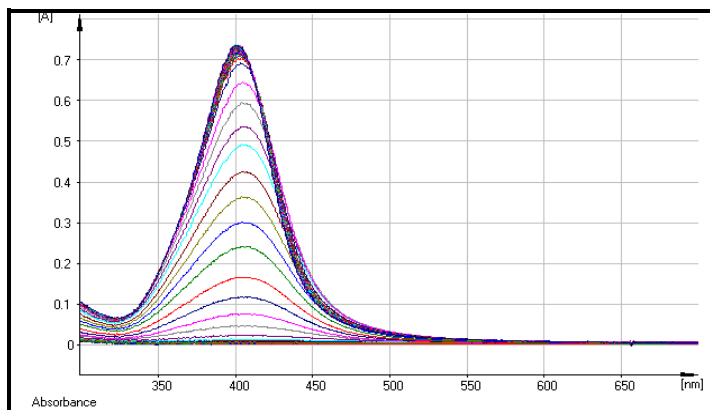
### 4.1. Studium kinetiky redukce diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě

Při této studii jsem spektrofotometricky sledoval rychlost redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou jako redukční látkou. Kinetická studie byla realizována při teplotách 10-90°C měřených po pěti stupních v rozmezí vlnových délek 300-700 nm. Ve spektrech docházelo k růstu absorpčního píku povrchového plazmonu při vzniku zárodků nanočástic stříbra a jejich následném růstu. Každý experiment vyžadoval různé parametry nastavení spektrofotometru v závislosti na teplotě. Integrační čas byl 80 ms. Měřil jsem závislost absorbance na vlnové délce v pravidelných časových intervalech, závislých na teplotě měření (viz údaje u jednotlivých obrázků snímaných spekter). Poloha absorpčního maxima píku povrchového plasmonu se pohybovala na vlnové délce 408-412 nm. Jakmile již nedocházelo ke změnám absorbance a spektra se vzájemně překrývala, průběh reakce byl u konce. Na následujících obrázcích jsem uvedl vzorová absorpční spektra naměřená pro jednotlivé teploty.

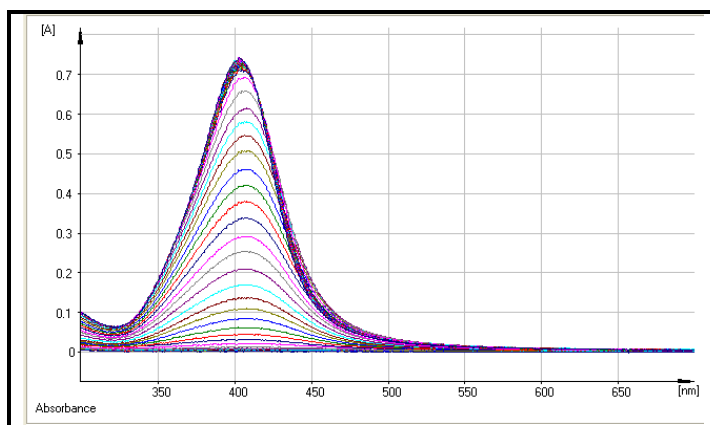
**Obr. 7: Absorpční spektra naměřená při redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 90 °C. Celková doba měření byla 20 sekund s intervalem 0,25 sekund mezi spektry.**



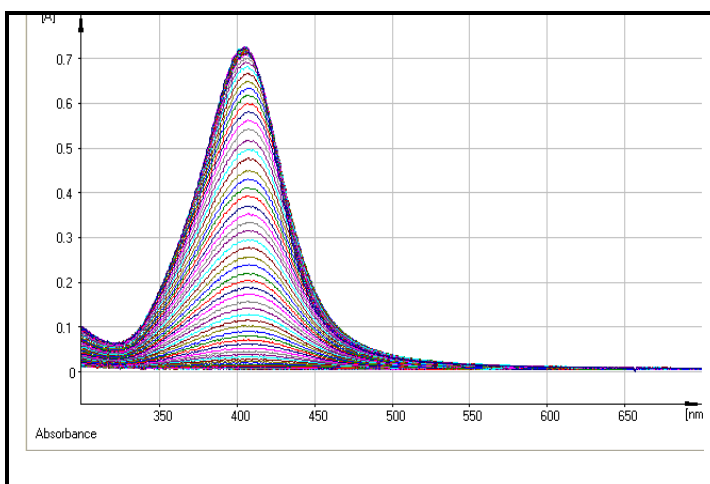
**Obr. 8:** Absorpční spektra naměřená při redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 80 °C. Celková doba měření byla 25 sekund s intervalem 0,25 sekund mezi spektry.



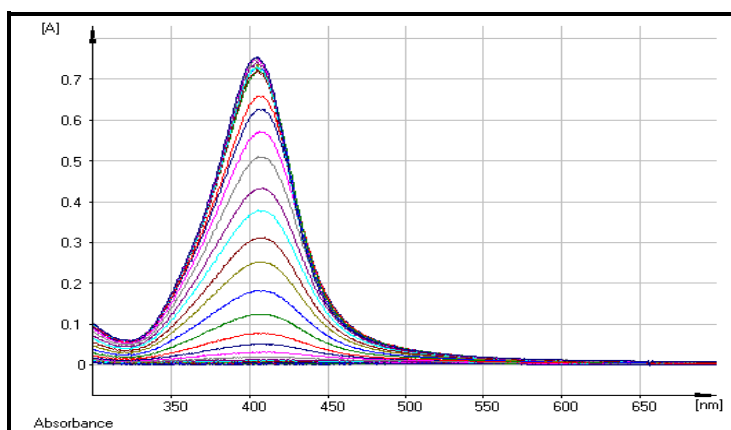
**Obr. 9:** Absorpční spektra naměřená při redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 70 °C. Celková doba měření byla 25 sekund s intervalem 0,25 sekund mezi spektry.



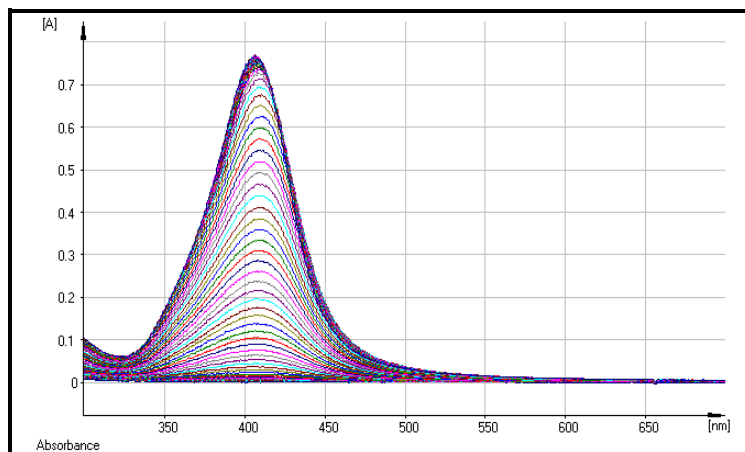
**Obr. 10:** Absorpční spektra naměřená při redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 60 °C. Celková doba měření byla 25 sekund s intervalem 0,25 sekund mezi spektry.



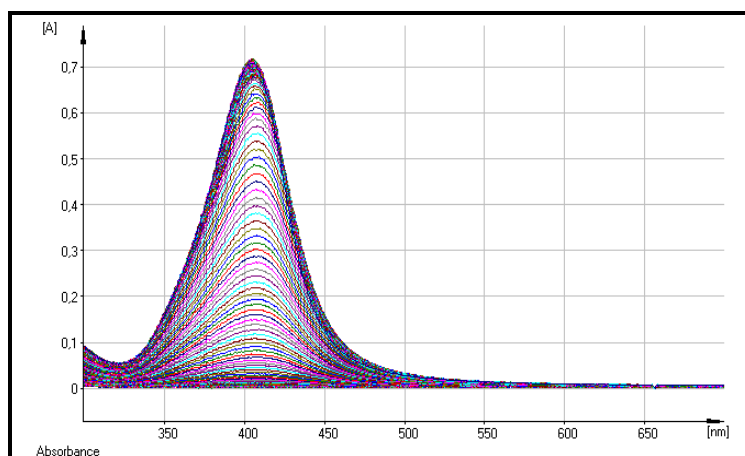
**Obr. 11:** Absorpční spektra naměřená při redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 50 °C. Celková doba měření byla 200 sekund s intervalem 5 sekund mezi spektry.



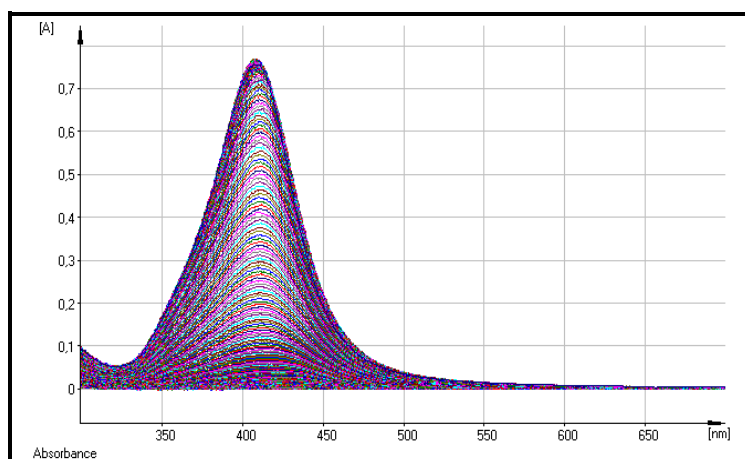
**Obr. 12:** Absorpční spektra naměřená při redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 40 °C. Celková doba měření byla 500 sekund s intervalem 5 sekund mezi spektry.



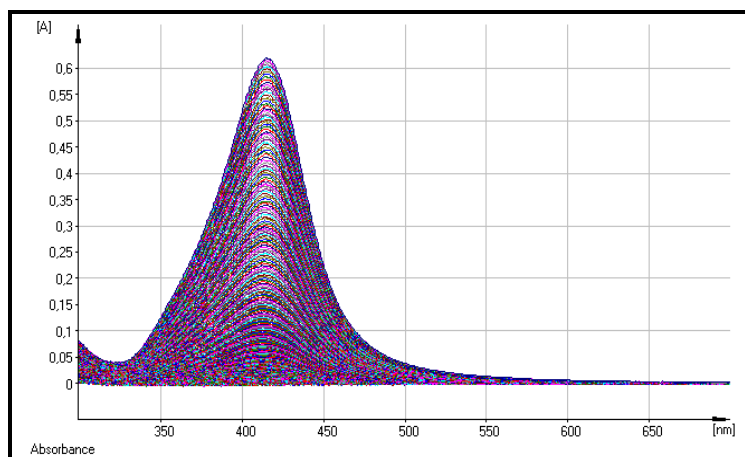
**Obr. 13:** Absorpční spektra naměřená při redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 30 °C. Celková doba měření byla 1500 sekund s intervalem 5 sekund mezi spektry.



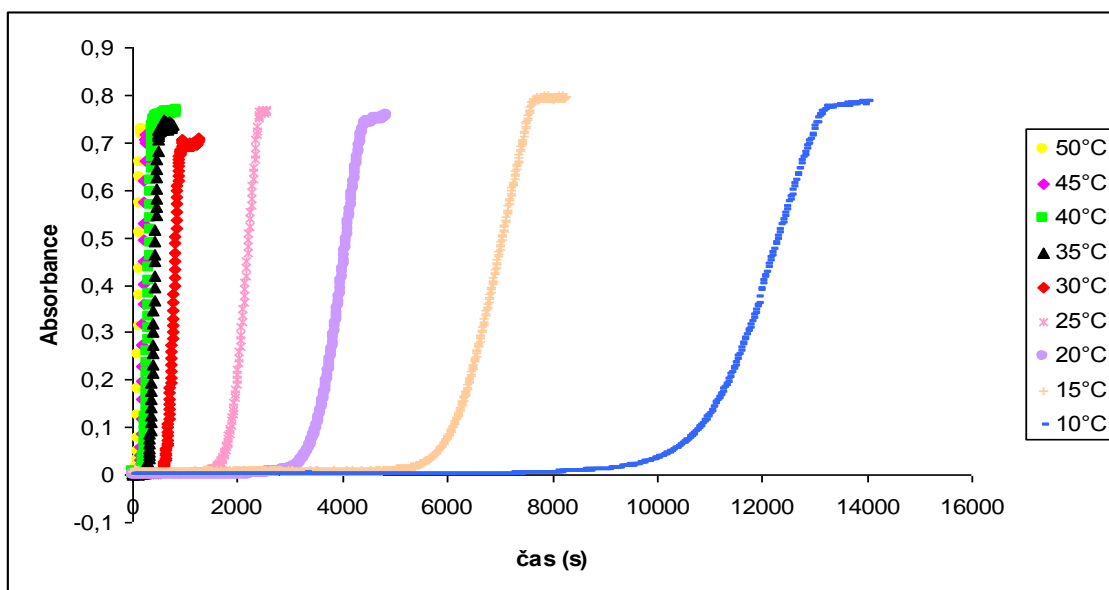
**Obr. 14:** Absorpční spektra naměřená při redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 20 °C. Celková doba měření byla 6500 sekund s intervalem 10 sekund mezi spektry.



**Obr. 15:** Absorpční spektra naměřená při redukci  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 10 °C. Celková doba měření byla 15000 sekund s intervalem 20 sekund mezi spektry.



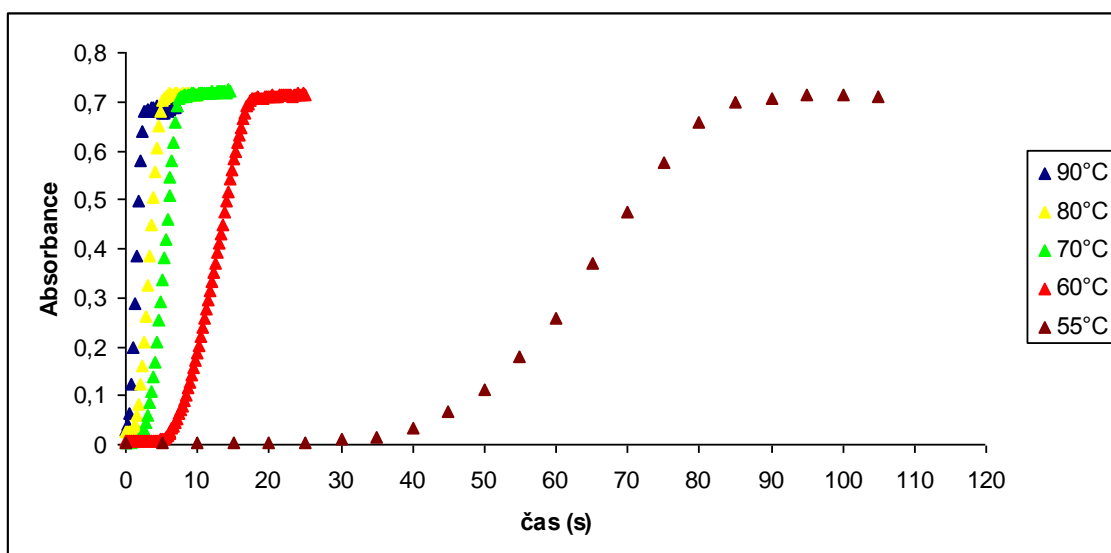
Z naměřených absorpčních spekter jsem dále analyzoval průběh reakce za dané teploty odečtem hodnoty absorbance povrchového plazmonu vznikajících nanočástic stříbra v časové závislosti a vytvořil kinetické křivky pro jednotlivé měřené teploty.



**Obr. 16: Kinetické křivky redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 10-50°C.**

Na obrázku 16 jsou jednotlivé kinetické křivky znázorňující časový průběh redukce diamminstříbrného komplexu maltosou za vzniku nanočástic stříbra při dané teplotě. Z grafu dále vyplývá, že průběh reakce měl velmi rychlý spád u vyšších teplot, kdy byl reakční čas několik sekund, naproti tomu u nízkých teplot došlo k prodloužení doby reakce až na několik hodin.

V grafu na obrázku 17 je vidět, jak krátké byly reakční doby v první fázi reakce, v tzv. indukční fázi, u vyšších teplot. Při těchto teplotách se nacházel poločas reakce v řádech jednotek až desítek sekund. Indukční doba se začala prodlužovat při teplotě 55°C, kdy došlo k znatelnému zpomalení v rychlosti reakce.



**Obr. 17: Kinetické křivky redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 55-90°C.**

Při následném zpracování získaných kinetických křivek jsem použil následující postup. Jednotlivé fáze křivky jsem proložil lineární regresí a určil směrnice v první a druhé fázi. Hodnoty směrnic v sobě odrážejí výsledné rychlosti reakce v jednotlivých fázích. Z průsečíku přímek aproximující průběh reakce jsem určil dobu trvání jednotlivých fází redukce diamminstříbrného komplexu maltosou. Hodnoty směrnic (rychlost reakce) a doby trvání jednotlivých fází jsem zanesl do tabulky 1 až 4 a následně do grafické podoby, jak uvádím na obrázcích 31 až 34.



**Tab. 1: Průměrné hodnoty směrnice 1. fáze získané studiem kinetických křivek redukce diamminstříbrného komplexu maltosou při teplotě 10-90°C.**

<b>SMĚRNICE 1. FÁZE KINETICKÉ KŘIVKY (s<sup>-1</sup>)</b>							
<b>teplota</b>	<b>exp. č. 1</b>	<b>exp. č. 2</b>	<b>exp. č. 3</b>	<b>exp. č. 4</b>	<b>exp. č. 5</b>	<b>průměr</b>	<b>směr. odchylka</b>
90°C	3,3.10 <sup>-2</sup>	4,0.10 <sup>-2</sup>	3,5.10 <sup>-2</sup>	3,4.10 <sup>-2</sup>	3,2.10 <sup>-2</sup>	<b>3,5.10<sup>-2</sup></b>	<b>3,1.10<sup>-3</sup></b>
85°C	2,5.10 <sup>-2</sup>	2,4.10 <sup>-2</sup>	2,6.10 <sup>-2</sup>	2,2.10 <sup>-2</sup>	2,5.10 <sup>-2</sup>	<b>2,4.10<sup>-2</sup></b>	<b>1,5.10<sup>-3</sup></b>
80°C	1,3.10 <sup>-2</sup>	2,1.10 <sup>-2</sup>	1,5.10 <sup>-2</sup>	1,7.10 <sup>-2</sup>	2,2.10 <sup>-2</sup>	<b>1,8.10<sup>-2</sup></b>	<b>3,8.10<sup>-3</sup></b>
75°C	1,2.10 <sup>-2</sup>	1,1.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-2</sup>	<b>1,2.10<sup>-2</sup></b>	<b>4,5.10<sup>-4</sup></b>
70°C	6,2.10 <sup>-3</sup>	6,9.10 <sup>-3</sup>	4,7.10 <sup>-3</sup>	9,9.10 <sup>-3</sup>	1,1.10 <sup>-2</sup>	<b>7,7.10<sup>-3</sup></b>	<b>2,6.10<sup>-3</sup></b>
65°C	3,3.10 <sup>-3</sup>	4,2.10 <sup>-3</sup>	3,5.10 <sup>-3</sup>	4,9.10 <sup>-3</sup>	4,1.10 <sup>-3</sup>	<b>4,0.10<sup>-3</sup></b>	<b>6,3.10<sup>-4</sup></b>
60°C	2,9.10 <sup>-3</sup>	2,6.10 <sup>-3</sup>	2,3.10 <sup>-3</sup>	2,3.10 <sup>-3</sup>	2,9.10 <sup>-3</sup>	<b>2,6.10<sup>-3</sup></b>	<b>3,0.10<sup>-4</sup></b>
55°C	1,1.10 <sup>-3</sup>	8,0.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-3</sup>	6,0.10 <sup>-4</sup>	9,0.10 <sup>-4</sup>	<b>8,8.10<sup>-4</sup></b>	<b>1,9.10<sup>-4</sup></b>
50°C	4,0.10 <sup>-4</sup>	3,0.10 <sup>-4</sup>	3,0.10 <sup>-4</sup>	4,0.10 <sup>-4</sup>	4,0.10 <sup>-4</sup>	<b>3,6.10<sup>-4</sup></b>	<b>5,5.10<sup>-5</sup></b>
45°C	4,0.10 <sup>-4</sup>	3,0.10 <sup>-4</sup>	2,0.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>	2,0.10 <sup>-4</sup>	<b>2,4.10<sup>-4</sup></b>	<b>1,1.10<sup>-4</sup></b>
40°C	9,0.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>	2,0.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>	2,0.10 <sup>-4</sup>	<b>1,4.10<sup>-4</sup></b>	<b>5,5.10<sup>-6</sup></b>
35°C	1,0.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-4</sup>	<b>1,0.10<sup>-4</sup></b>	<b>7,1.10<sup>-6</sup></b>
30°C	2,0.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	5,0.10 <sup>-5</sup>	4,0.10 <sup>-5</sup>	4,0.10 <sup>-5</sup>	<b>3,2.10<sup>-5</sup></b>	<b>1,6.10<sup>-5</sup></b>
25°C	1,0.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	2,0.10 <sup>-5</sup>	2,0.10 <sup>-5</sup>	2,0.10 <sup>-5</sup>	<b>1,6.10<sup>-5</sup></b>	<b>5,5.10<sup>-6</sup></b>
20°C	1,1.10 <sup>-5</sup>	1,1.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	<b>1,0.10<sup>-5</sup></b>	<b>5,5.10<sup>-7</sup></b>
15°C	6,0.10 <sup>-6</sup>	8,0.10 <sup>-6</sup>	9,0.10 <sup>-6</sup>	4,0.10 <sup>-6</sup>	7,0.10 <sup>-6</sup>	<b>6,8.10<sup>-6</sup></b>	<b>1,9.10<sup>-6</sup></b>
10°C	3,0.10 <sup>-6</sup>	4,0.10 <sup>-6</sup>	4,0.10 <sup>-6</sup>	3,0.10 <sup>-6</sup>	4,0.10 <sup>-6</sup>	<b>3,6.10<sup>-6</sup></b>	<b>5,5.10<sup>-7</sup></b>

**Tab. 2: Průměrné hodnoty směrnice 2. fáze získané studiem kinetických křivek redukce diamminstříbrného komplexu maltosou při teplotě 10-90°C.**

<b>SMĚRNICE 2. FÁZE KINETICKÉ KŘIVKY (s<sup>-1</sup>)</b>							
<b>teplota</b>	<b>exp. č. 1</b>	<b>exp. č. 2</b>	<b>exp. č. 3</b>	<b>exp. č. 4</b>	<b>exp. č. 5</b>	<b>průměr</b>	<b>směr. odchylka</b>
<b>90°C</b>	3,2.10 <sup>-1</sup>	3,4.10 <sup>-1</sup>	3,8.10 <sup>-1</sup>	3,4.10 <sup>-1</sup>	3,5.10 <sup>-1</sup>	<b>3,5.10<sup>-1</sup></b>	<b>2,2.10<sup>-2</sup></b>
<b>85°C</b>	2,4.10 <sup>-1</sup>	2,4.10 <sup>-1</sup>	2,5.10 <sup>-1</sup>	2,8.10 <sup>-1</sup>	2,4.10 <sup>-1</sup>	<b>2,5.10<sup>-1</sup></b>	<b>1,7.10<sup>-2</sup></b>
<b>80°C</b>	1,8.10 <sup>-1</sup>	1,8.10 <sup>-1</sup>	2,0.10 <sup>-1</sup>	1,4.10 <sup>-1</sup>	1,5.10 <sup>-1</sup>	<b>1,7.10<sup>-1</sup></b>	<b>2,4.10<sup>-2</sup></b>
<b>75°C</b>	1,2.10 <sup>-1</sup>	1,2.10 <sup>-1</sup>	9,7.10 <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>-1</sup>	1,2.10 <sup>-1</sup>	<b>1,2.10<sup>-1</sup></b>	<b>1,0.10<sup>-2</sup></b>
<b>70°C</b>	7,9.10 <sup>-2</sup>	8,5.10 <sup>-2</sup>	7,2.10 <sup>-2</sup>	8,2.10 <sup>-2</sup>	8,1.10 <sup>-2</sup>	<b>8,0.10<sup>-2</sup></b>	<b>4,9.10<sup>-3</sup></b>
<b>65°C</b>	6,4.10 <sup>-2</sup>	6,5.10 <sup>-2</sup>	6,0.10 <sup>-2</sup>	6,0.10 <sup>-2</sup>	6,1.10 <sup>-2</sup>	<b>6,2.10<sup>-2</sup></b>	<b>2,3.10<sup>-3</sup></b>
<b>60°C</b>	4,8.10 <sup>-2</sup>	4,3.10 <sup>-2</sup>	4,4.10 <sup>-2</sup>	4,3.10 <sup>-2</sup>	4,5.10 <sup>-2</sup>	<b>4,5.10<sup>-2</sup></b>	<b>2,1.10<sup>-3</sup></b>
<b>55°C</b>	1,8.10 <sup>-2</sup>	1,8.10 <sup>-2</sup>	1,8.10 <sup>-2</sup>	1,7.10 <sup>-2</sup>	2,0.10 <sup>-2</sup>	<b>1,8.10<sup>-2</sup></b>	<b>1,1.10<sup>-3</sup></b>
<b>50°C</b>	1,6.10 <sup>-2</sup>	1,4.10 <sup>-2</sup>	1,4.10 <sup>-2</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>	1,4.10 <sup>-2</sup>	<b>1,4.10<sup>-2</sup></b>	<b>1,1.10<sup>-3</sup></b>
<b>45°C</b>	7,9.10 <sup>-3</sup>	9,7.10 <sup>-3</sup>	8,3.10 <sup>-3</sup>	1,1.10 <sup>-2</sup>	1,1.10 <sup>-2</sup>	<b>9,6.10<sup>-3</sup></b>	<b>1,5.10<sup>-3</sup></b>
<b>40°C</b>	5,8.10 <sup>-3</sup>	6,1.10 <sup>-3</sup>	6,7.10 <sup>-3</sup>	5,4.10 <sup>-3</sup>	7,3.10 <sup>-3</sup>	<b>6,3.10<sup>-3</sup></b>	<b>7,5.10<sup>-4</sup></b>
<b>35°C</b>	4,6.10 <sup>-3</sup>	4,1.10 <sup>-3</sup>	5,3.10 <sup>-3</sup>	4,3.10 <sup>-3</sup>	4,4.10 <sup>-3</sup>	<b>4,5.10<sup>-3</sup></b>	<b>4,6.10<sup>-4</sup></b>
<b>30°C</b>	2,4.10 <sup>-3</sup>	2,7.10 <sup>-3</sup>	2,8.10 <sup>-3</sup>	2,9.10 <sup>-3</sup>	2,2.10 <sup>-3</sup>	<b>2,6.10<sup>-3</sup></b>	<b>2,9.10<sup>-4</sup></b>
<b>25°C</b>	1,5.10 <sup>-3</sup>	1,2.10 <sup>-3</sup>	1,3.10 <sup>-3</sup>	1,3.10 <sup>-3</sup>	1,3.10 <sup>-3</sup>	<b>1,3.10<sup>-3</sup></b>	<b>1,1.10<sup>-4</sup></b>
<b>20°C</b>	5,0.10 <sup>-4</sup>	9,0.10 <sup>-4</sup>	9,0.10 <sup>-4</sup>	8,0.10 <sup>-4</sup>	8,0.10 <sup>-4</sup>	<b>7,8.10<sup>-4</sup></b>	<b>1,6.10<sup>-4</sup></b>
<b>15°C</b>	4,0.10 <sup>-4</sup>	4,0.10 <sup>-4</sup>	6,0.10 <sup>-4</sup>	6,0.10 <sup>-4</sup>	5,0.10 <sup>-4</sup>	<b>5,0.10<sup>-4</sup></b>	<b>1,0.10<sup>-4</sup></b>
<b>10°C</b>	3,0.10 <sup>-4</sup>	2,0.10 <sup>-4</sup>	3,0.10 <sup>-4</sup>	2,0.10 <sup>-4</sup>	3,0.10 <sup>-4</sup>	<b>2,6.10<sup>-4</sup></b>	<b>5,5.10<sup>-5</sup></b>

**Tab. 3: Průměrné hodnoty doby trvání 1. fáze získané studiem kinetických křivek redukce diamminstříbrného komplexu maltosou při teplotě 10-90°C.**

<b>DOBA TRVÁNÍ 1. FÁZE KINETICKÉ KŘIVKY (s)</b>							
<b>teplota</b>	<b>exp. č. 1</b>	<b>exp. č. 2</b>	<b>exp. č. 3</b>	<b>exp. č. 4</b>	<b>exp. č. 5</b>	<b>průměr</b>	<b>směr. odchylka</b>
<b>90°C</b>	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	<b>0,5</b>	<b>0,1</b>
<b>85°C</b>	0,8	1,0	0,8	0,8	0,8	<b>0,8</b>	<b>0,1</b>
<b>80°C</b>	1,5	1,8	1,3	2,0	2,0	<b>1,7</b>	<b>0,3</b>
<b>75°C</b>	2,5	2,5	2,8	2,3	2,5	<b>2,5</b>	<b>0,2</b>
<b>70°C</b>	3,8	3,8	3,3	4,0	3,8	<b>3,7</b>	<b>0,3</b>
<b>65°C</b>	5,3	4,5	3,8	8,5	9,5	<b>6,3</b>	<b>2,5</b>
<b>60°C</b>	10,5	11,0	10,5	16,0	18,0	<b>13,2</b>	<b>3,5</b>
<b>55°C</b>	56,0	63,0	45,0	70,0	55,0	<b>57,8</b>	<b>9,4</b>
<b>50°C</b>	115,0	120,0	145,0	90,0	100,0	<b>114,0</b>	<b>21,0</b>
<b>45°C</b>	160,0	170,0	135,0	155,0	135,0	<b>151,0</b>	<b>15,6</b>
<b>40°C</b>	255,0	280,0	255,0	245,0	200,0	<b>247,0</b>	<b>29,3</b>
<b>35°C</b>	330,0	350,0	360,0	400,0	325,0	<b>353,0</b>	<b>29,9</b>
<b>30°C</b>	630,0	765,0	650,0	660,0	700,0	<b>681,0</b>	<b>53,4</b>
<b>25°C</b>	2330,0	2190,0	2030,0	1870,0	1880,0	<b>2060,0</b>	<b>199,5</b>
<b>20°C</b>	2770,0	2710,0	2700,0	3500,0	3380,0	<b>3012,0</b>	<b>394,0</b>
<b>15°C</b>	5870,0	4900,0	5710,0	4350,0	4380,0	<b>5042,0</b>	<b>719,2</b>
<b>10°C</b>	10905,0	11320,0	10880,0	11950,0	11095,0	<b>11230,0</b>	<b>439,5</b>

**Tab. 4: Průměrné hodnoty doby trvání 2. fáze získané studiem kinetických křivek redukce diamminstříbrného komplexu maltosou při teplotě 10-90°C.**

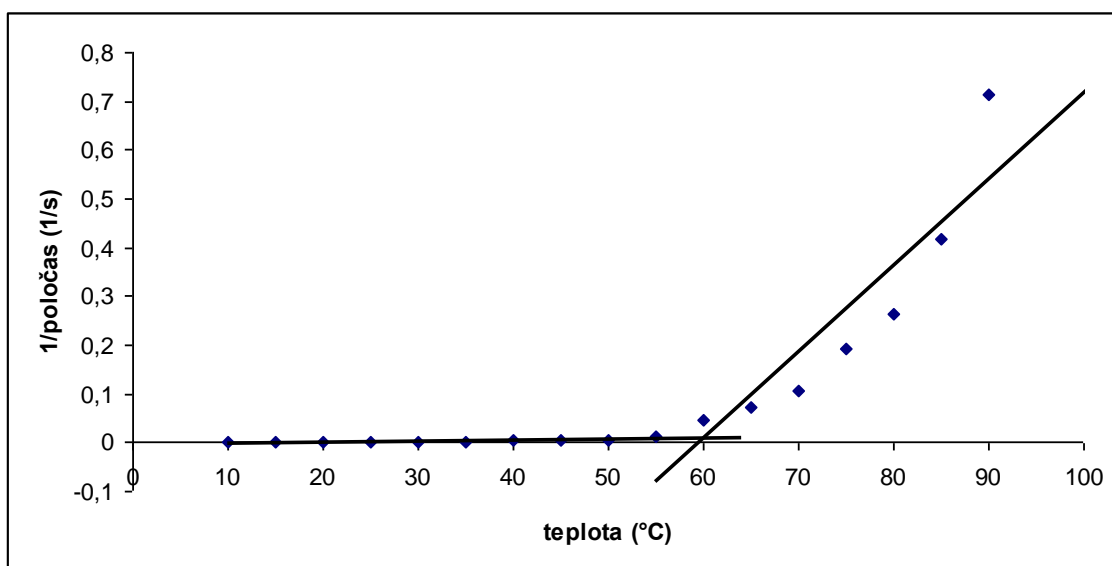
<b>DOBA TRVÁNÍ 2. FÁZE KINETICKÉ KŘIVKY (s)</b>							
<b>teplota</b>	<b>exp. č. 1</b>	<b>exp. č. 2</b>	<b>exp. č. 3</b>	<b>exp. č. 4</b>	<b>exp. č. 5</b>	<b>průměr</b>	<b>směr. odchylka</b>
<b>90°C</b>	1,8	1,8	1,6	1,8	1,8	<b>1,8</b>	<b>0,1</b>
<b>85°C</b>	2,8	2,8	2,3	2,5	3,0	<b>2,7</b>	<b>0,3</b>
<b>80°C</b>	3,5	3,5	3,5	4,0	4,0	<b>3,7</b>	<b>0,3</b>
<b>75°C</b>	5,0	5,0	5,5	5,0	4,5	<b>5,0</b>	<b>0,4</b>
<b>70°C</b>	5,5	6,0	6,5	5,5	6,0	<b>5,9</b>	<b>0,4</b>
<b>65°C</b>	8,0	8,3	8,5	9,3	7,5	<b>8,3</b>	<b>0,7</b>
<b>60°C</b>	11,0	12,0	10,5	13	15	<b>12,3</b>	<b>1,8</b>
<b>55°C</b>	30,0	34,0	37,0	40,0	42,0	<b>36,6</b>	<b>4,8</b>
<b>50°C</b>	65,0	45,0	50,0	45,0	55,0	<b>52,0</b>	<b>8,4</b>
<b>45°C</b>	70,0	80,0	70,0	75,0	85,0	<b>76,0</b>	<b>6,5</b>
<b>40°C</b>	110,0	115,0	120,0	115,0	105,0	<b>113,0</b>	<b>5,7</b>
<b>35°C</b>	135,0	145,0	145,0	165,0	125,0	<b>143,0</b>	<b>14,8</b>
<b>30°C</b>	290,0	260,0	250,0	240,0	300,0	<b>268,0</b>	<b>25,9</b>
<b>25°C</b>	470,0	500,0	560,0	540,0	510,0	<b>516,0</b>	<b>35,1</b>
<b>20°C</b>	770,0	710,0	700,0	920,0	980,0	<b>816,0</b>	<b>127,0</b>
<b>15°C</b>	1190,0	1510,0	1280,0	1090,0	1540,0	<b>1322,0</b>	<b>197,4</b>
<b>10°C</b>	2025,0	3160,0	2240,0	2630,0	2830,0	<b>2577,0</b>	<b>454,1</b>

Směrnice (rychlosti reakce) první i druhé fáze kinetické křivky mají setrvalý nárůst s rostoucí teplotou, směrnice v obou fázích začínají zlomově růst při 60°C. S klesající teplotou se prodlužovaly i doby trvání jednotlivých fází redukce amoniakálního komplexu stříbra z několika vteřin až na několik hodin.

**Tab. 5: Poločas redukce diamminstříbrného komplexu maltosou při teplotě 10-90°C.**

POLOČAS (s)							
teplota	exp. č. 1	exp. č. 2	exp. č. 3	exp. č. 4	exp. č. 5	průměr	směr. odchylka
90°C	1,5	1,5	1,5	1,3	1,0	<b>1,4</b>	<b>0,2</b>
85°C	2,3	2,3	2,3	2,0	3,0	<b>2,4</b>	<b>0,4</b>
80°C	3,3	3,5	3,0	5,0	4,3	<b>3,8</b>	<b>0,8</b>
75°C	3,3	3,3	6,0	6,5	6,8	<b>5,2</b>	<b>1,7</b>
70°C	8,0	7,0	10,0	9,0	12,5	<b>9,3</b>	<b>2,1</b>
65°C	13,0	12,3	15,0	14,0	16,0	<b>14,0</b>	<b>1,5</b>
60°C	18,5	18,5	22,5	25,5	25,5	<b>22,1</b>	<b>3,5</b>
55°C	102,0	83,0	92,0	100,0	65,0	<b>88,4</b>	<b>15,1</b>
50°C	145,0	170,0	185,0	105,0	130,0	<b>147,0</b>	<b>31,7</b>
45°C	195,0	215,0	175,0	195,0	175,0	<b>191,0</b>	<b>16,7</b>
40°C	220,0	315,0	320,0	210,0	300,0	<b>273,0</b>	<b>53,6</b>
35°C	485,0	380,0	480,0	410,0	405,0	<b>432,0</b>	<b>47,5</b>
30°C	1080,0	785,0	945,0	770,0	845,0	<b>885,0</b>	<b>128,9</b>
25°C	1440,0	1890,0	2120,0	2130,0	2090,0	<b>1934,0</b>	<b>293,0</b>
20°C	3160,0	3080,0	3060,0	3960,0	3900,0	<b>3432,0</b>	<b>456,6</b>
15°C	5630,0	6440,0	4950,0	4950,0	6840,0	<b>5762,0</b>	<b>859,9</b>
10°C	11910,0	12490,0	11960,0	12870,0	12130,0	<b>12272,0</b>	<b>404,3</b>

Další kinetický parametr, který jsem získal z kinetických křivek, byl poločas redukce  $t_{1/2}$  diamminstříbrného komplexu maltosou získaný odečtem času v polovině maxima absorpce při dané teplotě. Je zřejmé, že teplota i zde zásadně ovlivňovala průběh reakce. K prodloužení reakčního času u nižších teplot došlo u teploty 25°C, kdy se poločas reakce nacházel v řádech tisíců vteřin, ovšem při vynesení této veličiny v převrácené podobě ( $1/t_{1/2}$ ) se opět ukazuje, že k zásadní změně v průběhu reakce dochází při teplotě okolo 60°C (obrázek 18).



**Obr. 18: Převrácená hodnota poločasu redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 10-90°C.**

#### **4.2. Studium vlivu teploty na velikost a polydisperzitu připravených nanočástic stříbra**

Vedle výše uvedených kinetických parametrů jsem sledoval velikost a polydisperzitu nanočástic stříbra připravených redukcí diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě reakčního systému. Průměrné velikosti nanočástic stříbra a jejich polydisperzity jsem uvedl do tabulky 6 a 7. Naměřené hodnoty velikosti a polydisperzity nanočástic stříbra jsem stanovil metodou DLS.

**Tab. 6: Průměrné hodnoty velikosti nanočástic stříbra připravené redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou v závislosti na teplotě.**

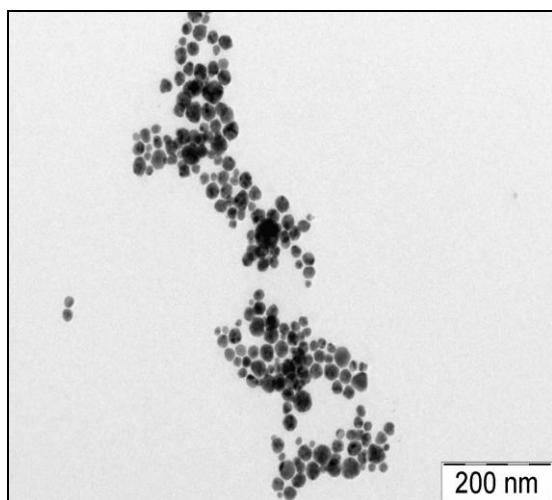
<b>VELIKOST NANOČÁSTIC STRÍBRA (nm)</b>							
<b>teplota</b>	<b>exp. č. 1</b>	<b>exp. č. 2</b>	<b>exp. č. 3</b>	<b>exp. č. 4</b>	<b>exp. č. 5</b>	<b>průměr</b>	<b>směr. odchylka</b>
<b>90°C</b>	17	24	16	18	26	<b>20</b>	<b>4,5</b>
<b>85°C</b>	18	16	24	17	19	<b>19</b>	<b>3,1</b>
<b>80°C</b>	19	23	18	16	14	<b>18</b>	<b>3,4</b>
<b>75°C</b>	21	20	18	14	16	<b>18</b>	<b>2,9</b>
<b>70°C</b>	18	13	15	18	18	<b>16</b>	<b>2,3</b>
<b>65°C</b>	14	17	19	14	8	<b>14</b>	<b>4,2</b>
<b>60°C</b>	9	12	19	13	18	<b>14</b>	<b>4,2</b>
<b>55°C</b>	15	20	17	14	11	<b>15</b>	<b>3,4</b>
<b>50°C</b>	21	22	24	23	28	<b>24</b>	<b>2,7</b>
<b>45°C</b>	23	24	26	28	26	<b>25</b>	<b>1,9</b>
<b>40°C</b>	19	21	24	28	26	<b>24</b>	<b>3,6</b>
<b>35°C</b>	23	27	26	32	25	<b>27</b>	<b>3,4</b>
<b>30°C</b>	29	27	29	31	26	<b>28</b>	<b>1,9</b>
<b>25°C</b>	32	31	34	31	33	<b>32</b>	<b>1,3</b>
<b>20°C</b>	35	34	35	32	31	<b>33</b>	<b>1,8</b>
<b>15°C</b>	39	38	40	36	39	<b>38</b>	<b>1,5</b>
<b>10°C</b>	40	41	43	42	47	<b>43</b>	<b>2,7</b>

**Tab. 7: Průměrné hodnoty polydisperzity nanočástic stříbra připravené redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou v závislosti na teplotě.**

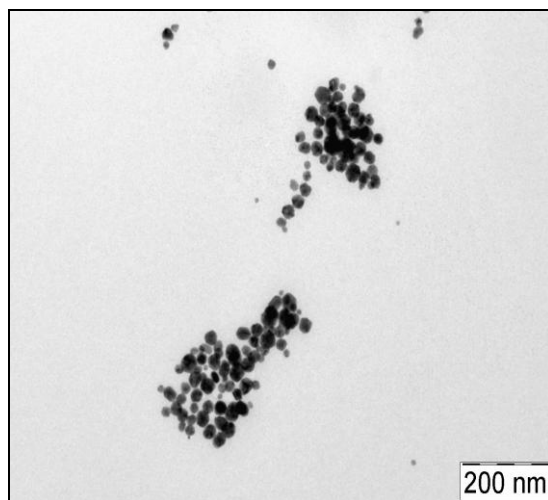
<b>POLYDISPERZITA NANOČÁSTIC STŘÍBRA</b>							
<b>teplota</b>	<b>exp. č. 1</b>	<b>exp. č. 2</b>	<b>exp. č. 3</b>	<b>exp. č. 4</b>	<b>exp. č. 5</b>	<b>průměr</b>	<b>směr. odchylka</b>
<b>90°C</b>	0,628	0,493	0,510	0,538	0,588	<b>0,551</b>	<b>0,056</b>
<b>85°C</b>	0,438	0,499	0,543	0,503	0,432	<b>0,483</b>	<b>0,047</b>
<b>80°C</b>	0,387	0,400	0,489	0,448	0,465	<b>0,438</b>	<b>0,043</b>
<b>75°C</b>	0,498	0,471	0,513	0,443	0,400	<b>0,465</b>	<b>0,045</b>
<b>70°C</b>	0,443	0,398	0,457	0,409	0,443	<b>0,430</b>	<b>0,025</b>
<b>65°C</b>	0,559	0,515	0,496	0,488	0,466	<b>0,505</b>	<b>0,035</b>
<b>60°C</b>	0,518	0,552	0,504	0,511	0,570	<b>0,531</b>	<b>0,029</b>
<b>55°C</b>	0,533	0,527	0,547	0,606	0,588	<b>0,560</b>	<b>0,035</b>
<b>50°C</b>	0,229	0,198	0,212	0,243	0,200	<b>0,216</b>	<b>0,019</b>
<b>45°C</b>	0,248	0,205	0,188	0,204	0,233	<b>0,214</b>	<b>0,023</b>
<b>40°C</b>	0,161	0,185	0,180	0,166	0,142	<b>0,167</b>	<b>0,017</b>
<b>35°C</b>	0,227	0,167	0,224	0,168	0,202	<b>0,198</b>	<b>0,029</b>
<b>30°C</b>	0,178	0,194	0,230	0,175	0,197	<b>0,195</b>	<b>0,022</b>
<b>25°C</b>	0,162	0,143	0,132	0,174	0,155	<b>0,153</b>	<b>0,016</b>
<b>20°C</b>	0,144	0,164	0,152	0,121	0,143	<b>0,145</b>	<b>0,016</b>
<b>15°C</b>	0,119	0,124	0,163	0,128	0,111	<b>0,129</b>	<b>0,020</b>
<b>10°C</b>	0,206	0,155	0,107	0,139	0,129	<b>0,147</b>	<b>0,037</b>



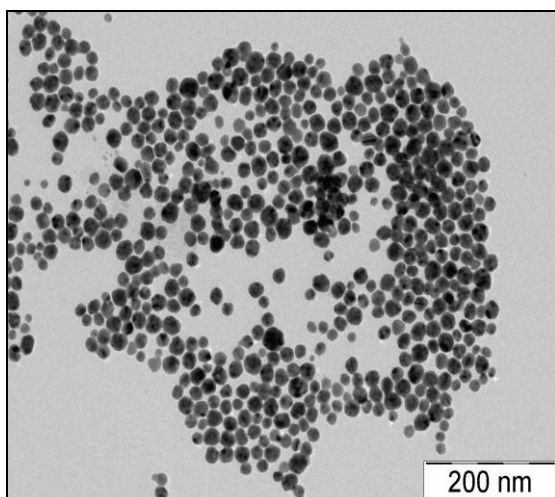
Kontrolní měření nanočástic stříbra bylo provedeno metodou transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Tímto způsobem byly charakterizovány nanočástice stříbra připravené redukcí diamminstříbrného komplexu maltosou při teplotě 10-90°C. Výsledné snímky jsem uvedl na obrázcích 19-27.



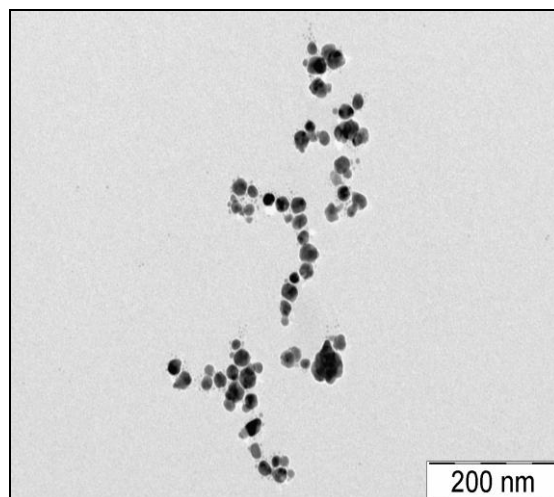
**Obr. 19: TEM při teplotě 10°C.**



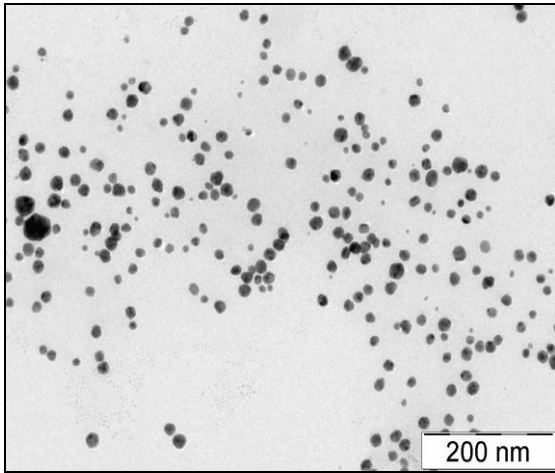
**Obr. 20: TEM při teplotě 20°C.**



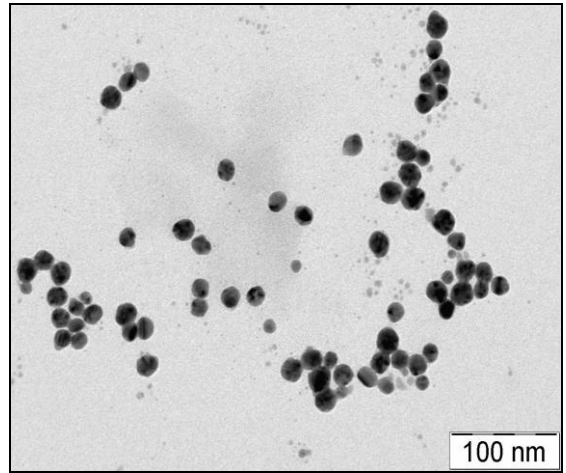
**Obr. 21: TEM při teplotě 30°C.**



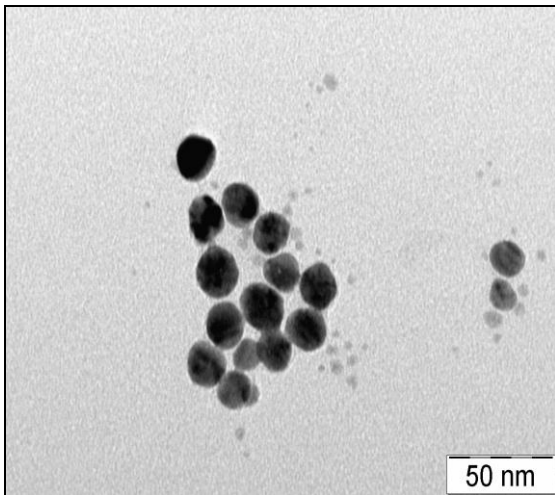
**Obr. 22: TEM při teplotě 40°C.**



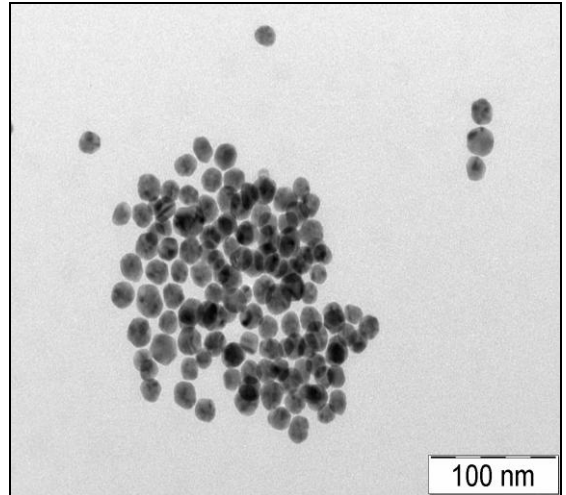
**Obr. 23: TEM při teplotě 50°C.**



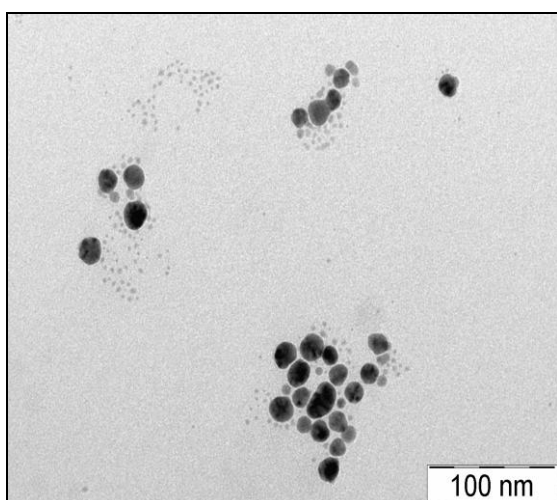
**Obr. 24: TEM při teplotě 60°C.**



**Obr. 25: TEM při teplotě 70°C.**



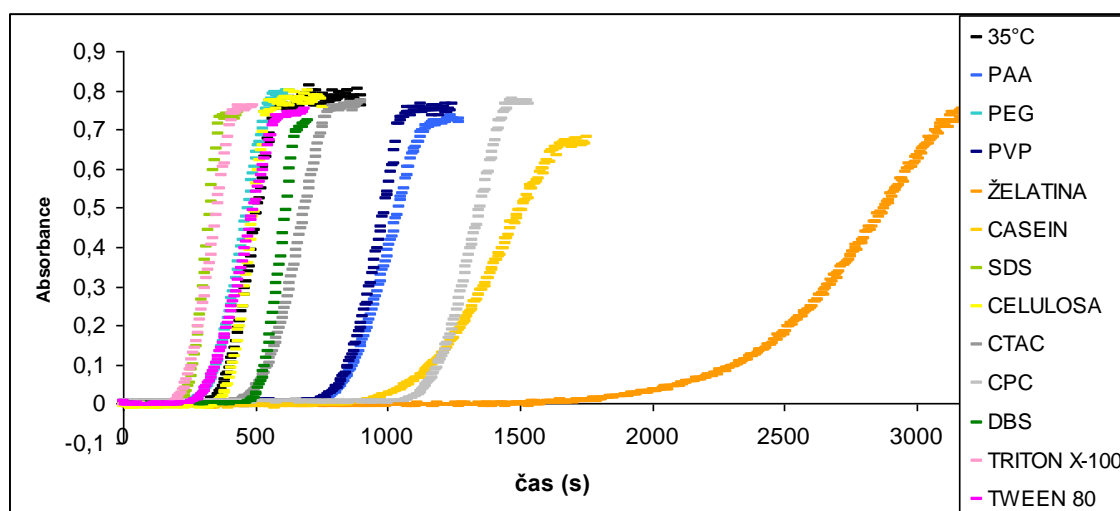
**Obr. 26: TEM při teplotě 80°C.**



Obr. 27: TEM při teplotě 90°C.

### 4.3. Studium vlivu surfaktantů a polymerů na kinetiku a velikost připravených nanočástic stříbra

V této části studie jsem pomocí spektrofotometru Specord S600 měřil kinetiku redukce diamminstříbrného komplexu maltosou po přidání různých povrchově aktivních látek a polymerů jako modifikátorů této reakce při teplotě 35°C. Výsledné kinetické křivky jsou uvedeny na obrázku 28.



Obr. 28: Kinetické křivky redukce diamminstříbrného komplexu maltosou po přidavku surfaktantů a polymerů měřené při teplotě 35°C.

Po přidavku želatiny došlo k prodloužení indukční doby kinetické křivky téměř sedminásobně v porovnání s reakcí bez přidavku modifikátoru. Naproti tomu Triton X-100 a SDS ovlivnily kinetiku redukce diamminstříbrného komplexu pozitivně (zkracují indukční periodu), jak je vidět na obrázku 28.

Z uvedených kinetických křivek jsem získal kinetické parametry jednotlivých modifikovaných reakcí a jejich průměrné hodnoty jsem uvedl v tabulce 8. Kinetické parametry v sobě zahrnují 2-3 měření s relativní chybou nepřesahující 10% pro každou látku.

**Tab. 8: Průměrné kinetické parametry kinetických křivek při redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou po přidavku modifikátoru naměřených při teplotě 35°C.**

	směrnice 1. fáze ( $\text{s}^{-1}$ )	směrnice 2. fáze ( $\text{s}^{-1}$ )	doba trvání 1. fáze (s)	doba trvání 2. fáze (s)	poločas reakce (s)
<b>redukce bez přidavku modifikátoru</b>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	353,0	143,0	432,0
<b>SDS</b>	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	242,5	110,0	300,0
<b>SBDS</b>	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	612,0	157,0	717,0
<b>CTAC</b>	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	527,5	202,5	632,5
<b>CPC</b>	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1240,0	280,0	1380,3
<b>Tween 80</b>	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	330,0	220,0	447,5
<b>Triton X-100</b>	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	255,0	133,3	333,3
<b>PEG (35000)</b>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	340,0	180,0	425,0
<b>PAA (10000)</b>	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	747,0	465,0	966,0
<b>PVP (360)</b>	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	850,0	172,5	950,0
<b>Želatina</b>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	2385,0	883,5	2765,0
<b>2-hydroxyetyl celulosa</b>	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	421,7	125,0	490,0
<b>Kasein</b>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	1520,0	707,0	1950,0

Velikost a polydisperzitu nanočástic stříbra připravených v přítomnosti modifikátorů jsem opět měřil metodou dynamického rozptylu světla. Získané hodnoty jsem umístil do tabulky 9 a 10.

**Tab. 9: Průměrné hodnoty velikosti nanočástic stříbra připravených redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou po přidavku modifikátoru naměřených při teplotě 35°C.**

<b>VELIKOST NANOČÁSTIC STRÍBRA (nm)</b>							
	<b>exp. č. 1</b>	<b>exp. č. 2</b>	<b>exp. č. 3</b>	<b>exp. č. 4</b>	<b>exp. č. 5</b>	<b>průměr</b>	<b>směr. odchylka</b>
<b>SDS</b>	23	20	29	24	21	<b>23</b>	<b>3,5</b>
<b>SBDS</b>	21	19	24	24	28	<b>23</b>	<b>3,4</b>
<b>CTAC</b>	24	18	22	19	22	<b>21</b>	<b>2,4</b>
<b>CPC</b>	25	21	25	23	24	<b>24</b>	<b>1,7</b>
<b>Tween 80</b>	25	26	27	24	24	<b>25</b>	<b>1,3</b>
<b>Triton X-100</b>	26	28	32	27	24	<b>27</b>	<b>3,0</b>
<b>PEG (35000)</b>	25	27	28	26	26	<b>26</b>	<b>1,1</b>
<b>PAA (10000)</b>	34	37	35	29	33	<b>34</b>	<b>3,0</b>
<b>PVP (360)</b>	29	32	29	28	34	<b>30</b>	<b>2,5</b>
<b>Želatina</b>	39	37	38	43	40	<b>39</b>	<b>2,3</b>
<b>2-hydroxyetyl celuloza</b>	26	23	32	28	24	<b>27</b>	<b>3,6</b>
<b>Kasein</b>	51	46	47	49	44	<b>47</b>	<b>2,7</b>

**Tab. 10: Průměrné hodnoty polydisperzity nanočástic stříbra připravených redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou po přidavku modifikátoru naměřených při teplotě 35°C.**

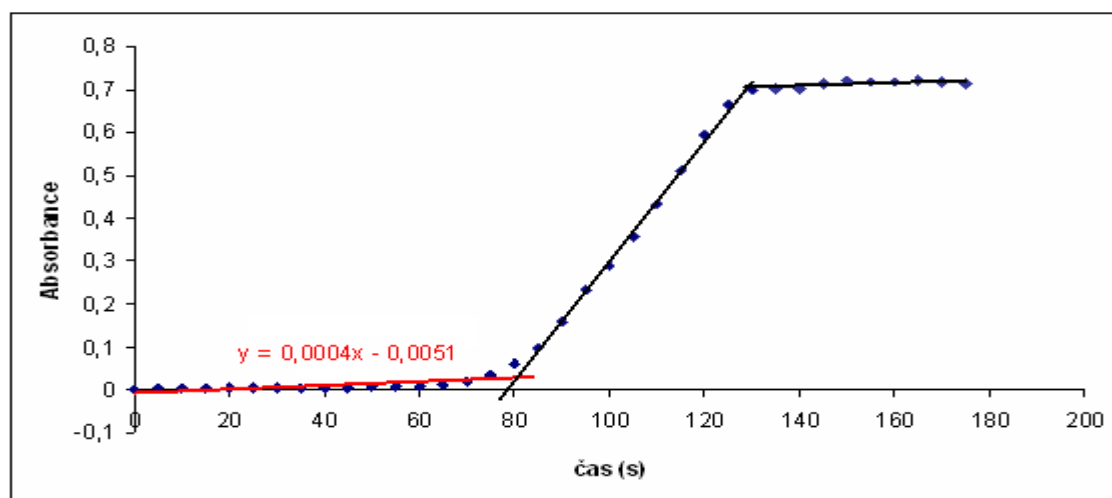
<b>POLYDISPERZITA NANOČÁSTIC STRÍBRA (nm)</b>							
	<b>exp. č. 1</b>	<b>exp. č. 2</b>	<b>exp. č. 3</b>	<b>exp. č. 4</b>	<b>exp. č. 5</b>	<b>průměr</b>	<b>směr. odchylka</b>
<b>SDS</b>	0,177	0,230	0,226	0,327	0,355	<b>0,263</b>	<b>0,075</b>
<b>SBDS</b>	0,195	0,221	0,256	0,332	0,249	<b>0,251</b>	<b>0,052</b>
<b>CTAC</b>	0,201	0,252	0,209	0,231	0,219	<b>0,222</b>	<b>0,020</b>
<b>CPC</b>	0,195	0,121	0,176	0,194	0,135	<b>0,164</b>	<b>0,034</b>
<b>Tween 80</b>	0,073	0,083	0,141	0,183	0,156	<b>0,127</b>	<b>0,048</b>
<b>Triton X-100</b>	0,162	0,135	0,057	0,080	0,108	<b>0,108</b>	<b>0,042</b>
<b>PEG (35000)</b>	0,169	0,217	0,165	0,225	0,204	<b>0,196</b>	<b>0,028</b>
<b>PAA (10000)</b>	0,168	0,236	0,171	0,198	0,212	<b>0,197</b>	<b>0,029</b>
<b>PVP (360)</b>	0,205	0,173	0,205	0,188	0,233	<b>0,201</b>	<b>0,022</b>
<b>Želatina</b>	0,100	0,159	0,111	0,133	0,154	<b>0,131</b>	<b>0,026</b>
<b>2-hydroxyetyl celuloza</b>	0,116	0,121	0,156	0,201	0,125	<b>0,144</b>	<b>0,036</b>
<b>Kasein</b>	0,075	0,120	0,134	0,188	0,120	<b>0,127</b>	<b>0,041</b>

## 5. DISKUZE

Cílem mé diplomové práce bylo sledování průběhu redukce diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě. Měřil jsem velikost a polydisperzitu připravených nanočástic stříbra v závislosti na měnící se teplotě redukčního systému. Mimo tento hlavní cíl své práce jsem studoval, jakým způsobem ovlivňují různé povrchově aktivní látky a polymery průběh redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou a přitom sledoval, zda docházelo ke změně velikosti a polydisperzité nanočástic stříbra.

### 5.1. Studium vlivu teploty na kinetiku redukce diamminstříbrného komplexu maltosou

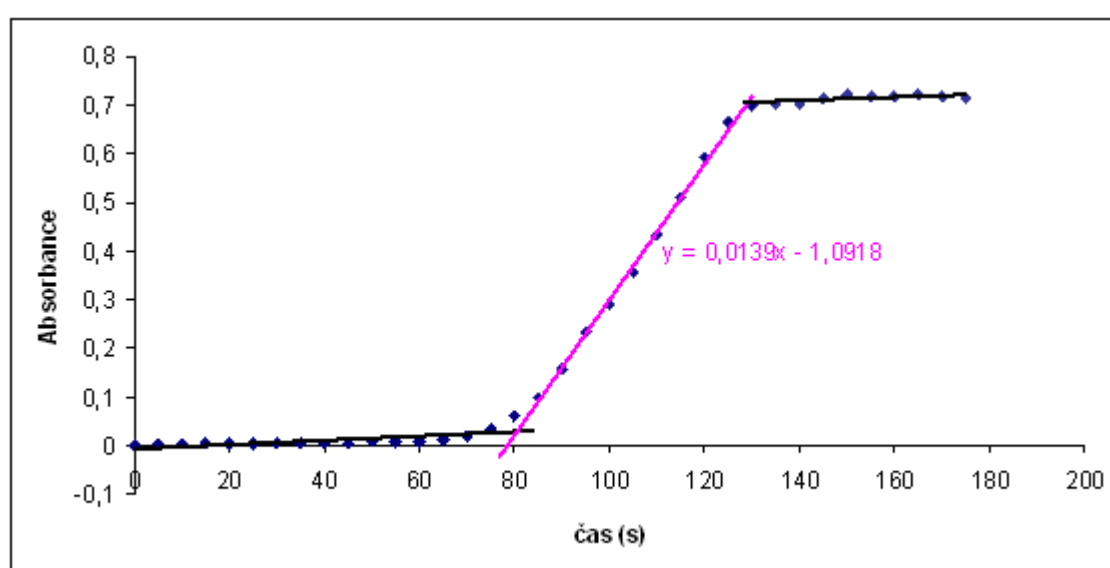
Teplota reakčního systému měla zásadní vliv na kinetiku redukce diamminstříbrného komplexu maltosou. U reakce probíhající při vysoké teplotě byla celková doba reakce několik sekund, zatímco u nízkých teplot se tato doba protáhla až na několik hodin. Průběh redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou je znázorněn kinetickou křivkou, která má 3 fáze. První fázi (indukční) uvádím na obrázku 29.



Obr. 29: Znázornění indukční fáze kinetické křivky redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě  $50^\circ\text{C}$ .

První fáze redukce amoniakálního komplexu maltosou byla charakterizována jako nejpomalejší krok v reakčním mechanismu u nižších teplot (10-55°C). V tomto kroku vznikala zárodečná centra (homogenní nukleace), ze kterých následně rostly nanočástice stříbra až do svých konečných rozměrů (heterogenní nukleace).

Po první fázi následovala fáze rychlého růstu zárodků, tzv. střední fáze, jak uvádím na obrázku 30, která měla hlavní vliv na výslednou polydisperzitu nanočástic stříbra. Tato fáze měla delšího trvání u vyšších teplot (60-90°C) v porovnání s dobou trvání první fáze.

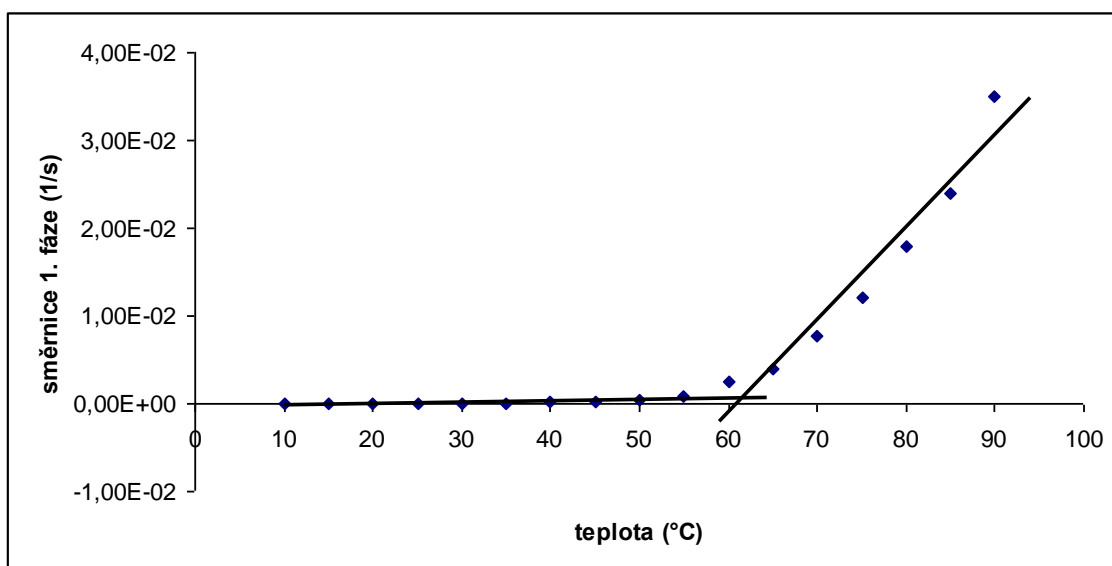


**Obr. 30: Znárodnění střední fáze kinetické křivky redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při teplotě 50°C.**

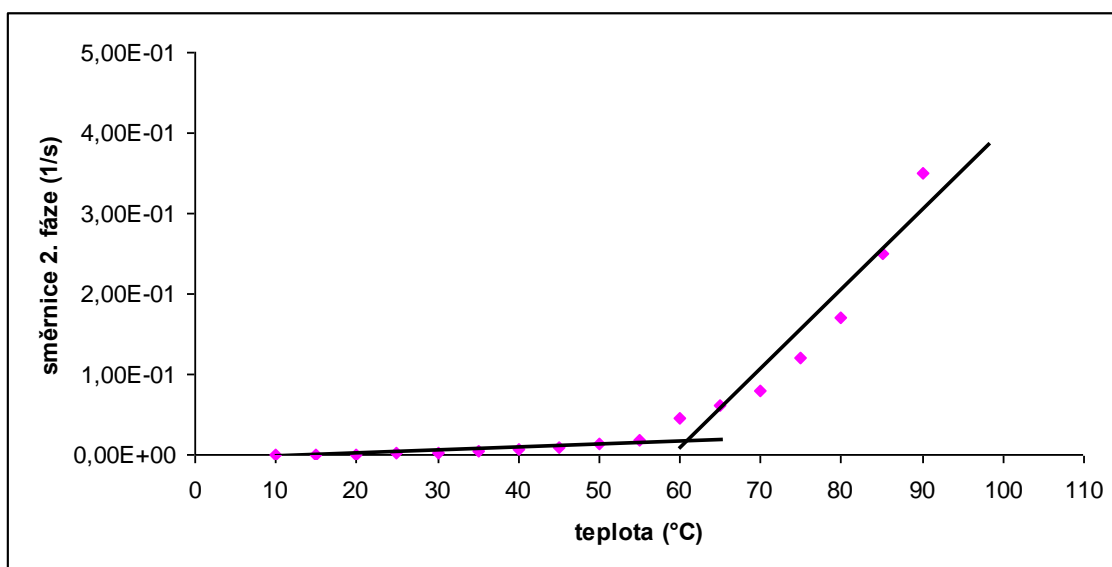
Po druhé fázi přišla na řadu poslední fáze, fáze koncová, která je z kinetického pohledu nezajímavá, a proto jsem se jejím studiem nezabýval.

Ze zjištěných kinetických parametrů jsem vytvořil graf závislosti rychlosti reakce na teplotě v jednotlivých fázích redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou, jak uvádím na obrázcích 31, 32.





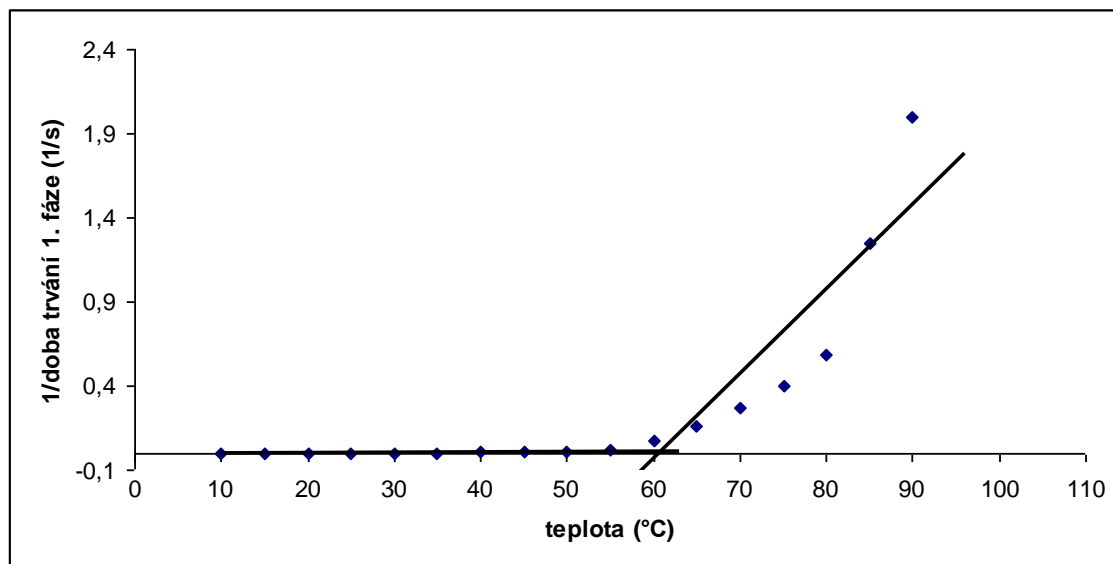
**Obr. 31: Rychlost redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou v závislosti na teplotě v první fázi kinetické křivky.**



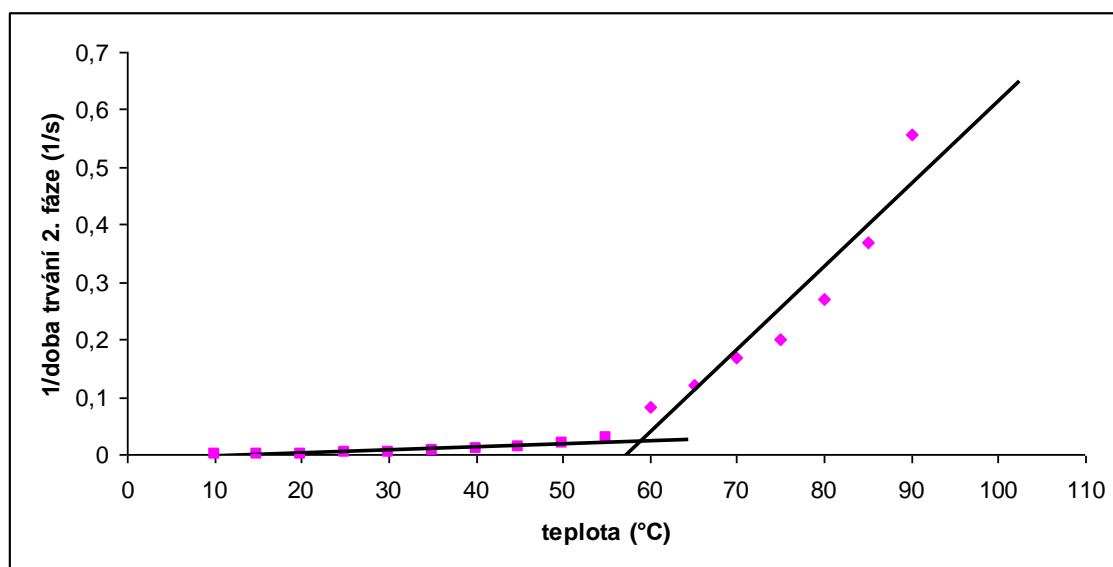
**Obr. 32: Rychlost redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou v závislosti na teplotě v druhé fázi kinetické křivky.**

Z grafu na obrázku 31 a 32 vyplývá, že při zvýšení teploty současně vzrostla i rychlost redukce amoniakálního komplexu stříbra v obou fázích kinetické křivky. Zásadní nárůst v reakční rychlosti obou fází nastal u teploty 60°C, která se ukázala jako zlomová.

S rostoucí teplotou se zkracovala i doba trvání první a druhé fáze kinetické křivky (obr. 33 a 34). Při teplotě 60°C došlo k výraznému zkrácení průběhu reakce, což se projevilo na zvýšení rychlosti v obou fázích redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou, jak je vidět na předchozích obrázcích 31 a 32.

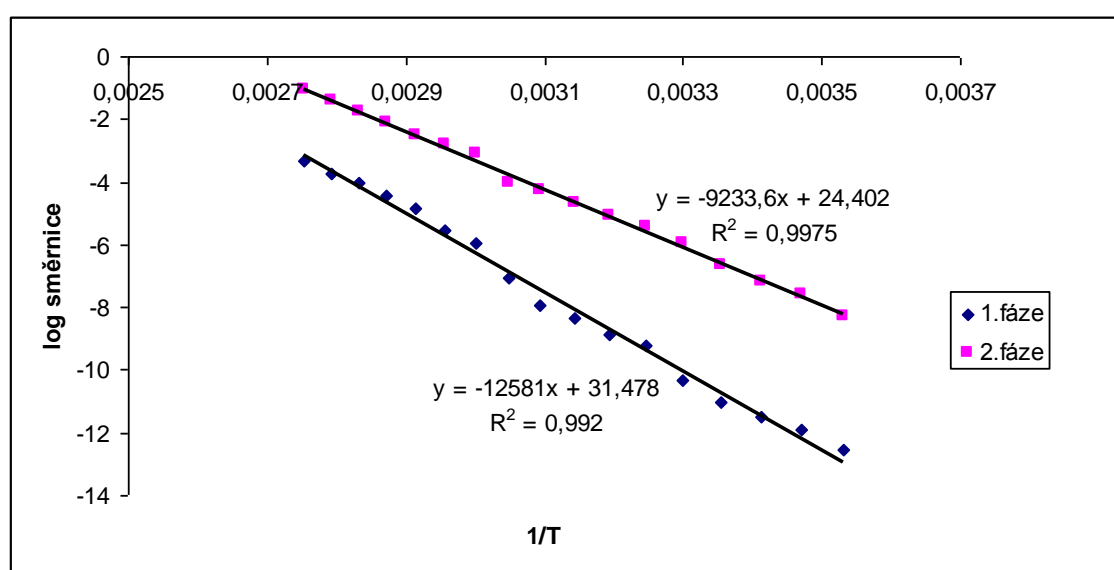


**Obr. 33: Převrácená hodnota doby trvání první fáze redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou v závislosti na teplotě.**



**Obr. 34: Převrácená hodnota doby trvání druhé fáze redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou v závislosti na teplotě.**

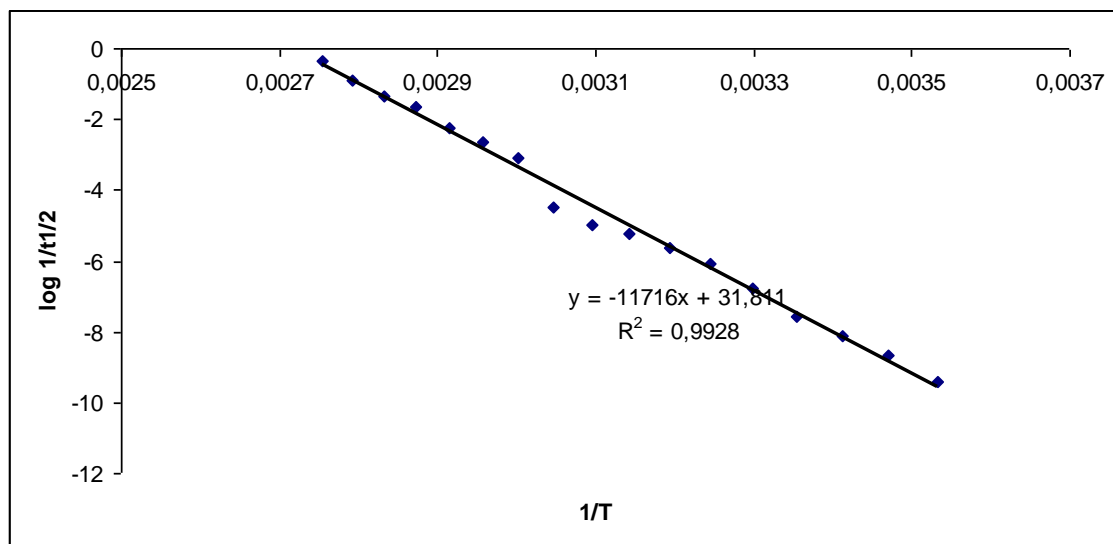
Jelikož je má diplomová práce zaměřena na studium rychlosti redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou v závislosti na teplotě reakčního systému, podrobil jsem zjištěné kinetické parametry studiu podle klasické Arrheniovy teorie reakční rychlosti. Grafem Arrheniovy teorie reakční rychlosti v souřadném systému logaritmu rychlostní konstanty proti převrácené hodnotě termodynamické teploty je přímka se směrnicí  $-E_A/R$ . Během měření jsem však nemohl zjistit přesnou hodnotu rychlostní konstanty pro studované teploty, proto jsem do grafu vynesl logaritmus reakční rychlosti určenou ze směrnic lineárních regresí obou fází proti převrácené hodnotě termodynamické teploty ( $K^{-1}$ ), jak ilustruje obrázek 35.



**Obr. 35: Závislost logaritmu reakční rychlosti redukce  $[Ag(NH_3)_2]^+$  maltosou na teplotě.**

Z Arrheniova grafu je jasně vidět, že obě dvě fáze redukce diamminstříbrného komplexu maltosou byly různě závislé na teplotě. První fáze redukce probíhala s vysokou hodnotou aktivační energie ( $-12\,581$  J/mol) spojenou s tvorbou zárodků. Ve druhé fázi redukce pak tyto zárodky katalyzovaly další průběh reakce, čímž snižovaly hodnotu aktivační energie ( $-9\,234$  J/mol) a docházelo k nárůstu v rychlosti reakce. Obě dvě fáze redukce amoniakálního komplexu stříbra evidentně probíhaly různým mechanismem. První fáze probíhala homogenním a druhá fáze heterogenním autokatalytickým mechanismem. Na grafu je pozorovatelný nárůst reakční rychlosti v obou fázích u teploty  $60^\circ C$ , při níž došlo ke zkrácení indukční a prodloužení střední fáze kinetické křivky. Pro potvrzení změny rychlosti u teploty  $60^\circ C$  jsem vytvořil

Arrheniův graf převrácené hodnoty logaritmu poločasu redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou proti převrácené hodnotě termodynamické teploty. (obrázek 36).



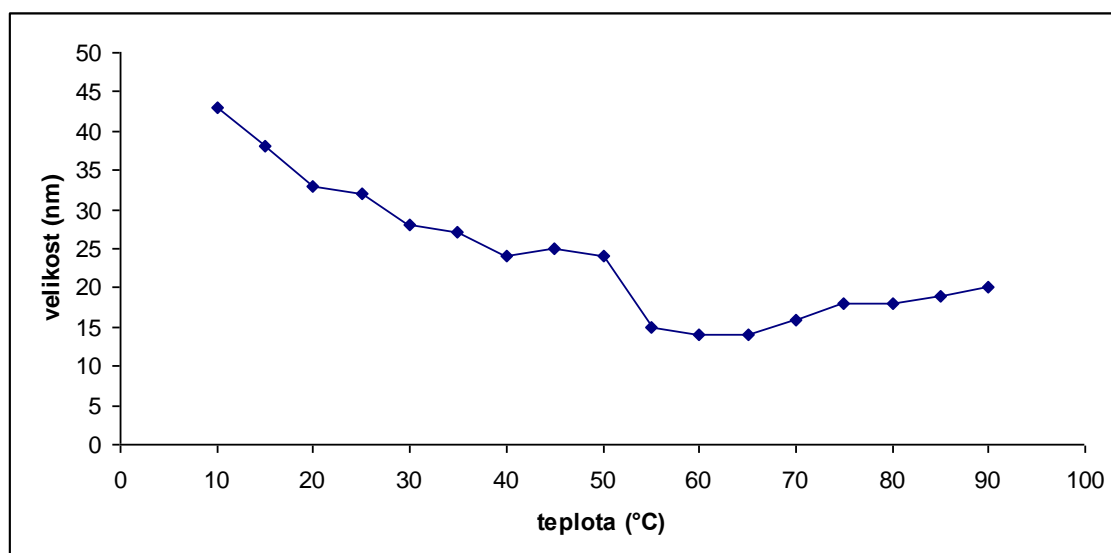
**Obr. 36: Závislost logaritmu převrácené hodnoty poločasu redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou na teplotě.**

Poločas reakce v sobě zahrnuje první i druhou fázi kinetické křivky redukce stříbrné soli maltosou a opět je vidět skokovou změnu na přímce Arrheniova grafu reakce při teplotě 60°C, což se shoduje s grafem 35.

Tato teplota byla zlomová také pro velikost a polydisperzitu připravených nanočástic stříbra uváděné v kapitole 5.2.

## **5.2. Studium vlivu teploty na velikost a polydisperzitu připravených nanočástic stříbra**

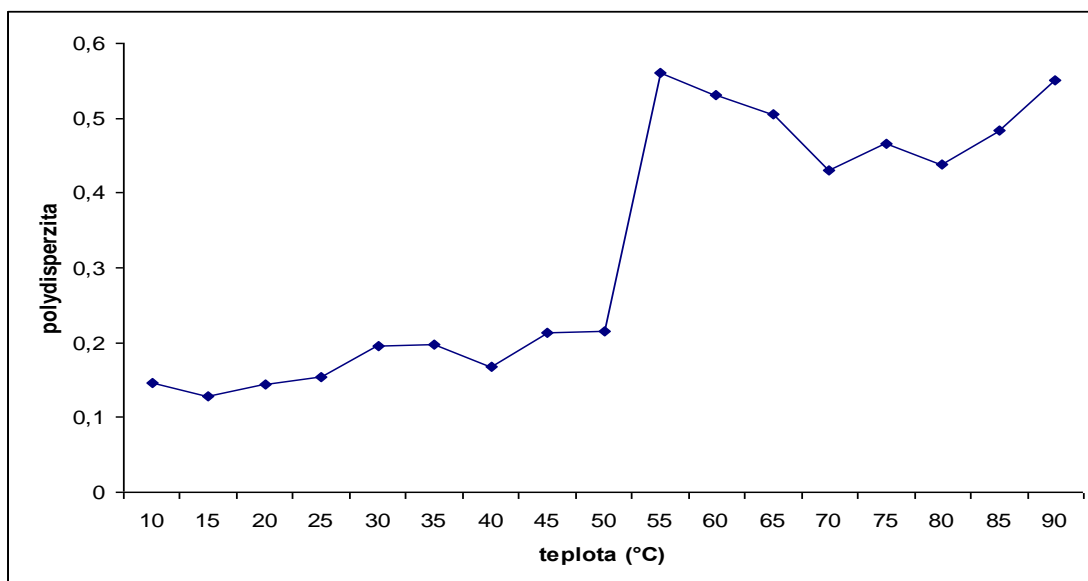
Velikost nanočástic stříbra i jejich polydisperzitu jsem měřil metodou dynamického rozptylu světla na přístroji Zeta Plus. Grafickou podobu průměrných hodnot velikosti částic v závislosti na teplotě reakčního systému jsem umístil na obrázek 37.



**Obr. 37: Průměrné velikosti nanočástic stříbra připravené při teplotě 10-90°C redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou.**

S klesající teplotou rostla průměrná velikost stříbrných nanočástic s maximální velikostí 43 nm při teplotě 10°C. U teploty 60°C bylo dosaženo minima průměrné velikosti částic 14 nm. Velikostní propad se ukázal u teploty 55°C. U vyšších teplot (55-90°C) průměrná velikost stříbrných nanočástic nepřekročila hranici 20 nm. Příčinou mohlo být zrychlení reakce v indukční fázi, kdy vznikalo velké množství zárodků, které díky svému počtu a omezenému množství stříbra dorůstaly do malých rozměrů. Nárůst velikosti při teplotě 70-90°C mohl být způsoben zánikem vznikajících zárodečných center, které se vlivem vysoké teploty termicky destabilizovaly. Je to však pouze domněnka, která by musela být podložena dalšími experimenty, obtížně realizovatelnými při tak vysokých teplotách.

Průměrné hodnoty polydisperzity nanočástic stříbra připravených při teplotě 10-90°C jsem graficky vyjádřil na obrázku 38.



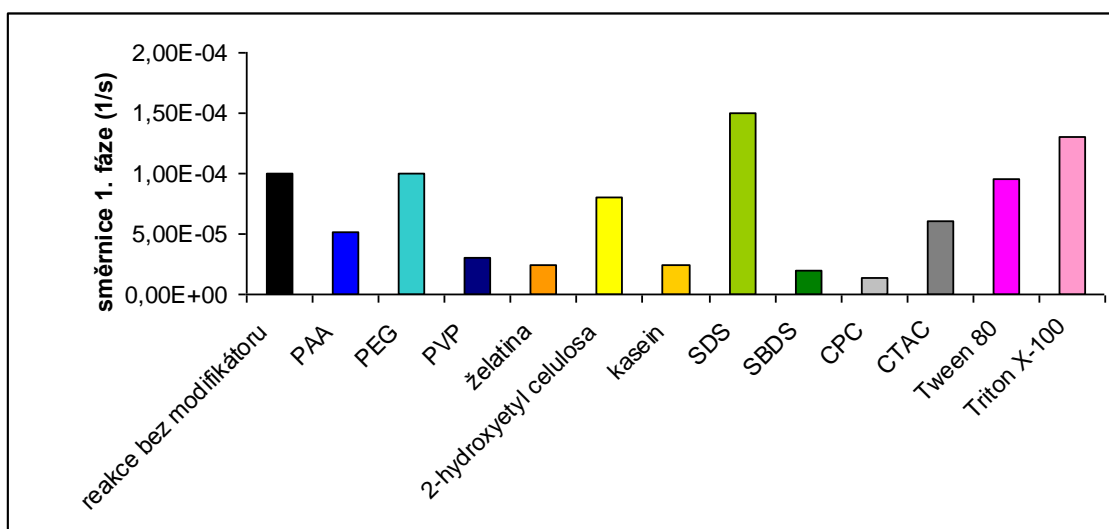
**Obr. 38: Průměrné hodnoty polydisperzity nanočástic stříbra připravené redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou při reakční teplotě 10-90°C.**

V grafu polydisperzity stříbrných nanočástic bylo dosaženo minima hodnoty při teplotě 15°C. Průměrná hodnota polydisperzity byla 0,129. Velký skok nastal u teploty 55°C, při níž polydisperzita čtyřnásobně vzrostla. Od tohoto maxima se hodnoty polydisperzity i nadále pohybovaly ve vyšších hodnotách s rostoucí teplotou. Důvodem byl vznik dalších zárodků nejen v první fázi, ale i v dalších fázích redukce amoniakálního komplexu stříbra, které později nedorůstaly do rozměrů jako dříve vytvořené zárodky a polydisperzita tak vzrostla. Tento fakt prokázaly i snímky z transmisního elektronového mikroskopu.

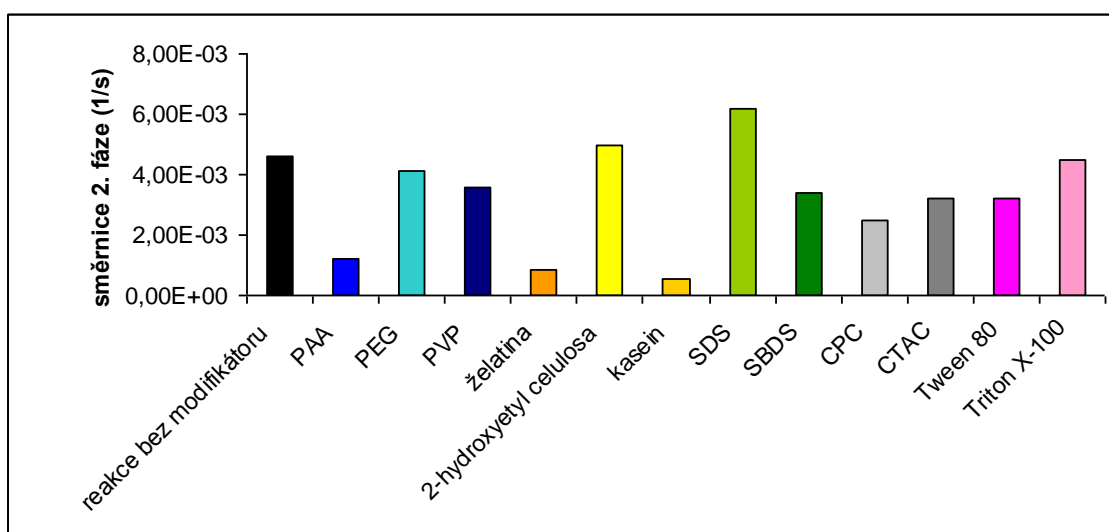
### **5.3. Studium vlivu surfaktantů a polymerů na kinetiku a velikost připravených nanočástic stříbra**

V této diskuzní části se budu věnovat tomu, jaký vliv měly surfaktanty a polymery na rychlost redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou a zda se během přípravy nanočástic stříbra měnila jejich velikost.

Rychlost reakce v první fázi byla nejvíce zpomalována při použití přírodních polymerů (želatina, kasein), dále pak při použití CPC a SBDS, jak jsem zaznamenal na obrázku 39. Zrychlující účinek naopak vykazovalo použití SDS a Triton X-100.

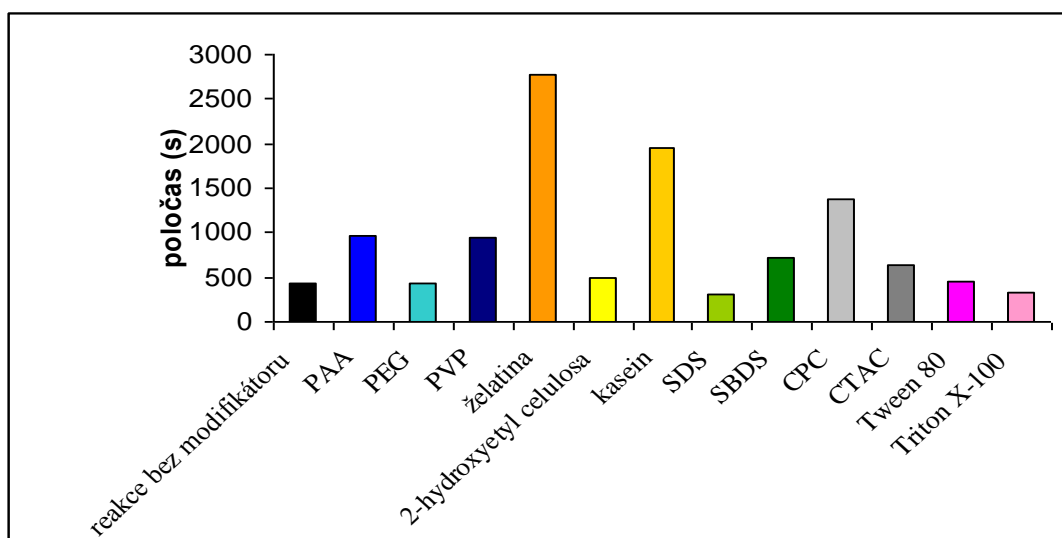


**Obr. 39:** Rychlost redukce diamminstříbrného komplexu maltosou v první fázi po přidavku polymerů a surfaktantů jako modifikátorů této reakce naměřené při teplotě 35°C.



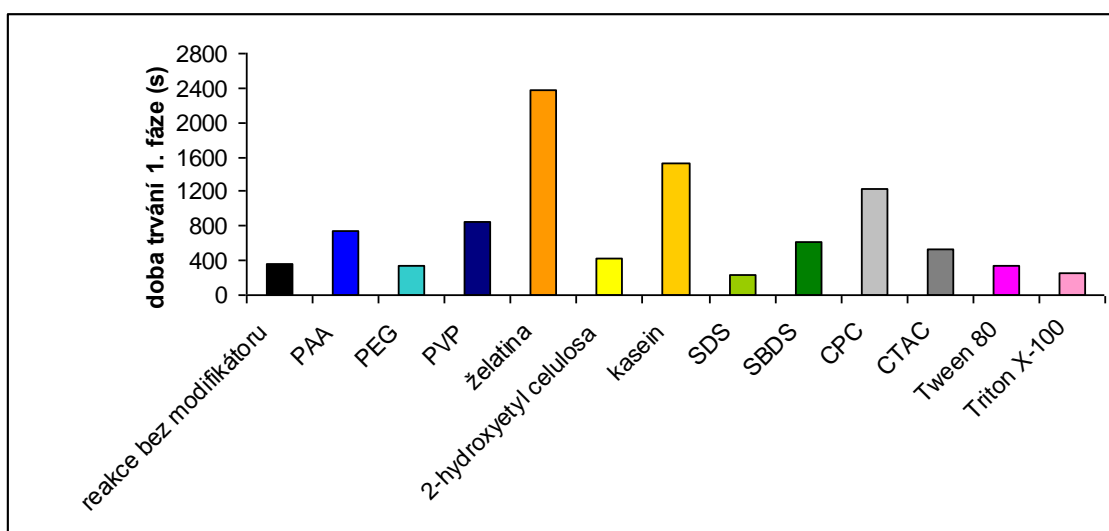
**Obr. 40:** Rychlost redukce diamminstříbrného komplexu maltosou ve druhé fázi po přidavku polymerů a surfaktantů jako modifikátorů této reakce naměřené při teplotě 35°C.

Na obrázku 40 je zajímavé, že zpomalení rychlosti reakce i ve druhé fázi docházelo hlavně u želatiny, kaseinu a kyseliny polyakrylové. Reakční systémy s ostatními látkami již byly silněji ovlivňovány katalytickými účinky vznikajících nanočástic stříbra a reakce ve druhé fázi již nenavázala na zpomalení v první fázi.



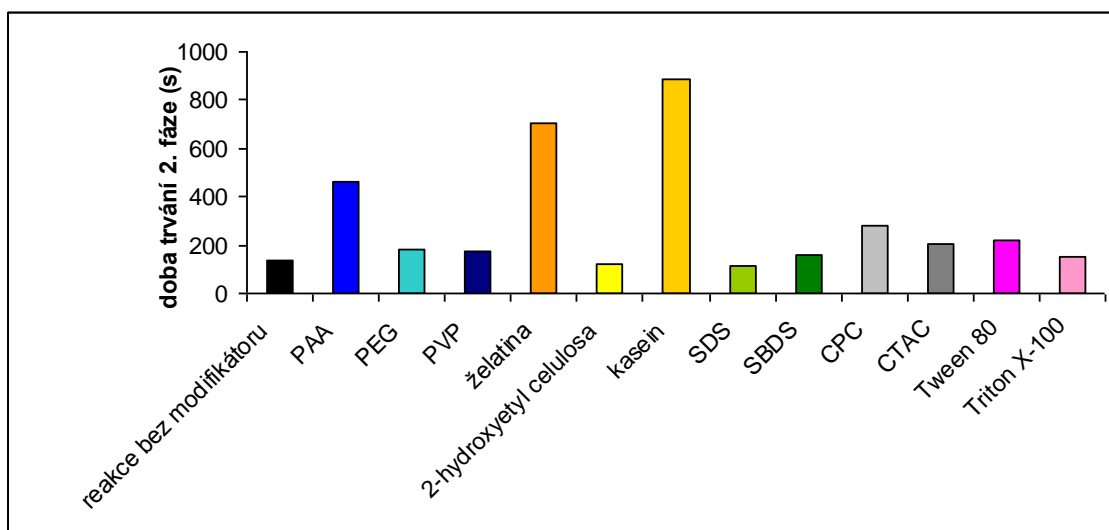
**Obr. 41: Poločas redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou po přidavku surfaktantů a polymerů naměřený při teplotě 35°C.**

Poločasy reakce jednotlivých modifikátorů jasně ukazují na souvislost s předchozími grafy, v nichž byla reakce nejvíce zpomalena v obou fázích redukce při použití přírodních polymerů želatiny a kaseinu, které negativně ovlivnily průběh redukce diamminstříbrného komplexu maltosou při teplotě 35°C. Naopak pozitivní vliv na rychlost reakce měly surfaktanty Triton X-100 a SDS, což vyplývá i z doby trvání jednotlivých fází kinetické křivky zobrazené na obrázcích 42 a 43.



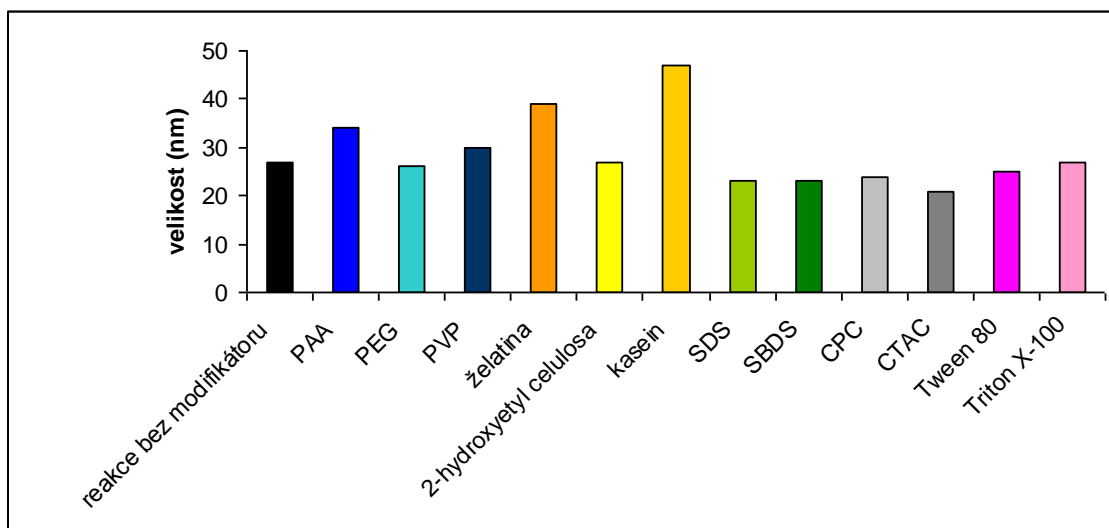
**Obr. 42: Doba trvání první fáze kinetické křivky redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou po přidavku surfaktantů a polymerů jako modifikátorů této reakce naměřené při 35°C.**





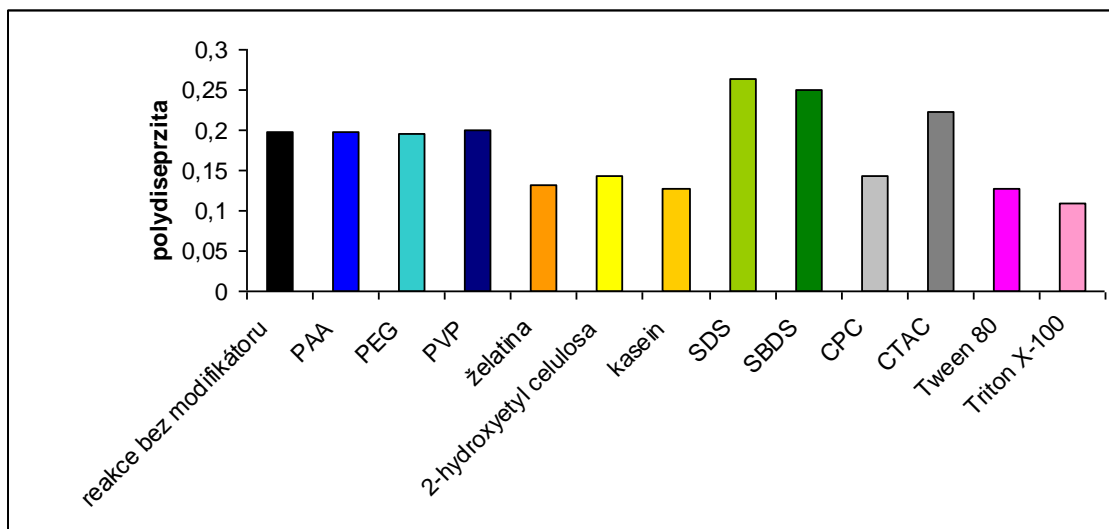
**Obr. 43:** Doba trvání druhé fáze kinetické křivky redukce  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  maltosou po přidavku surfaktantů a polymerů jako modifikátorů této reakce naměřené při  $35^\circ\text{C}$ .

Po ukončení měření jsem vzniklé částice stříbra opět studoval metodou dynamického rozptylu světla a průměrné hodnoty velikosti a polydisperzity umístil do grafu na obrázku 44 (velikost) a 45 (polydisperzita).



**Obr. 44:** Průměrné hodnoty velikostí nanočástic stříbra po redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  v prostředí surfaktantů a polymerů při teplotě  $35^\circ\text{C}$ .

Z výsledků je průkazné, že nejnižších velikostí bylo dosaženo při použití želatiny a kaseinu, tedy látek, které se nejvíce zpomalovaly průběh reakce. Ostatní naměřené hodnoty se pohybují okolo 25 nm. Polydisperzita vykazovala maximum u SDS a SBDS, naopak minima polydisperzity bylo dosaženo u želatiny a kaseinu.



**Obr. 45: Průměrné hodnoty polydisperzity nanočástic stříbra po redukcí  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  v prostředí surfaktantů a polymerů při teplotě 35°C.**

## 6. Závěr

V rámci diplomové práce jsem studoval průběh redukce amoniakálního komplexu stříbra maltosou v závislosti na měnící se teplotě redukčního systému od 10-90°C. Přitom vznikaly nanočástice stříbra, které jsem charakterizoval pomocí DLS a transmisního elektronového mikroskopu. Další experiment, který jsem provedl, bylo studium rychlosti redukce amoniakálního komplexu stříbra ovlivněné přidavkem povrchově aktivních látek a polymerů při teplotě 35°C. Sledoval jsem změny velikosti a polydisperzity připravených nanočástic stříbra pro každý typ reakce.

V hlavním cíli práce jsem sledoval vliv teploty na kinetiku redukce diamminstříbrného komplexu maltosou. Kinetické křivky získané na základě spektrofotometrického měření rychlosti průběhu reakce ukázaly, že rychlost reakce byla výrazně zpomalena při nízkých teplotách, zejména pak v indukční fázi, která měla na celkovou rychlost reakce největší vliv. S růstem teploty docházelo k postupnému zrychlení reakce v obou fázích redukce amoniakálního komplexu maltosou. Jednotlivé fáze kinetických křivek jsem následně proložil lineární regresí a směrnice přímky (rychlost reakce) každé fáze jsem studoval podle klasické Arrheniovy teorie reakční rychlosti. Z výsledků jasně vyplývá, že obě fáze byly různě energeticky závislé na teplotě. První fáze (indukční) probíhala s vysokou hodnotou aktivační energie ( $-12581 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) potřebnou pro vznik zárodků stříbrných částic, druhá fáze již byla katalyzovaná vytvořenými zárodky částic stříbra, a proto reakce probíhala s nižší hodnotou aktivační energie ( $-9237 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). U teploty 60°C došlo k výraznému nárůstu reakční rychlosti v obou fázích redukce amoniakálního komplexu stříbra, což bylo hlavně zapříčiněno zkrácením indukční fáze. Mechanismus reakce se během reakce velmi pravděpodobně měnil. První fáze redukce diamminstříbrného komplexu maltosou byla řízena homogenním mechanismem, zatímco druhou fází ovlivnil heterogenní autokatalytický mechanismus.

Při studiu velikosti a polydisperzity nanočástic stříbra připravených redukcí diamminstříbrného komplexu maltosou v závislosti na teplotě se ukázalo, že nejnižších velikostí dosahovaly stříbrné nanočástice vyredukované při vyšších teplotách (60 a 65°C), kdy se jejich velikost pohybovala pod hranicí 20 nm. Nejnižší hodnoty polydisperzity vykazovaly nanočástice stříbra připravené při teplotě 15°C.

V další části práce jsem sledoval, jakým způsobem dojde k ovlivnění průběhu redukce diamminstříbrného komplexu maltosou po přidání různých povrchově aktivních látek a polymerů a zda se změní velikost či polydisperzita připravených částic. Měření jsem prováděl při teplotě reakční směsi 35°C. Z výsledných údajů jsem zjistil, že průběh reakce byl ovlivněn negativně, tedy zpomalen, při použití přírodních polymerních látek želatiny a kaseinu, a to v obou fázích kinetické křivky téměř šestinásobně v porovnání s reakcí bez modifikátoru. Opačný účinek nastal při použití surfaktantů SDS a Triton X-100, kdy došlo k nárůstu reakční rychlosti. Rychlost reakce měla vliv i na velikost a polydisperzitu stříbrných nanočástic. Nejvyšších hodnot polydisperzity a nejnižších hodnot velikosti nanočástic stříbra jsem zaznamenal po přidavku želatiny a kaseinu, tedy polymerů, které nejvíce zpomalovaly obě dvě fáze redukce amoniakálního komplexu maltosou při teplotě 35°C

## 7. Literatura

1. L. Kvítek, A. Panáček, J. Soukupová, M. Kolář, R. Večeřová, R. Pucek, M. Holecová, R. Zbořil, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5825, 2008.
2. J. Soukupová, L. Kvítek, A. Panáček, T. Nevěčná, R. Zbořil, *Material Chemistry and Physics* **111**, 77-81, 2008.
3. L. Kvítek, A. Panáček, *Základy koloidní chemie*, Univerzita Palackého, Přírodovědecká fakulta, 2007.
4. R. Brdička, *Základy fyzikální chemie*, Academia Praha, 1977.
5. Ščukin E. D., Percov A. V., Amelinová E. A., *Koloidní chemie*, Academia Praha, 1990.
6. J. Pouchlý, *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, VŠCHT, Praha, 2008.
7. R. Pucek, Disertační práce, PřF UP Olomouc, 2004.
8. B. Klimeš, J. Pachner, E. Říman, K. Sedláček, J. Tichý, *Základy fyziky*, Academia Praha, 1962.
9. S. Schneider; P. Halbig; H. Grau; U. Nickel: *Photochemistry and Photobiology* **60**, 605-610, 1994.
10. L. Kvítek, R. Novotný, P. Pikal, *Chemické Listy* **92**, 431, 1998.
11. A. Irshad, G. Aparna, A. Jahangeer, A. Tokeer, *Materials Letters* **65**, 520, 2011.
12. G. Guzmán, J. Dille, S. Godet, *Engineering and Technology* **43**, 358-362, 2008.
13. D. G. Angelescu, M. Vasilescu, R. Somoghi, D. Donescu, V. S. Teodorescu, *Colloids and Surfaces A* **366**, 155-162, 2010.
14. M. Cai, J. Chen, J. Zhou, *Applied Surface Science* **226**, 422-426, 2004.
15. Z. Yang, H. Qian, H. Chen, J. N. Anker, *Journal of Colloid and Interface Science* **352**, 285-291, 2010.
16. P. Prema, R. Raju, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **14**, 842-847, 2009.
17. R. Abarques, R. Gradess, J. C. Ferrer, K. Abderrafi, J. L. Valdés, J. M. Pastor, *New Journal of chemistry* **33**, 913-917, 2009.

18. L. Kvítek, P. Fichna, P. Píkal, R. Novotný, *Chemica* **37**, 81-87, 1998.
19. R. Patakfalvi, S. Papp, I. Dékány, *Journal of Nanoparticle Research* **9**, 353-364, 2007.
20. Z. Shervani, Y. Ikushima, M. Sato, H. Kawanami, Y. Hakuta, T. Yokohama, T. Nagase, H. Kuneida, K. Aramaki, *Colloid and Polymer Science* **286**, 403-410, 2008.
21. I. Sondi, D. V. Goia, E. Matijević, *Journal of Colloid and Interface Science* **260**, 75-81, 2003.
22. K. S. Chou, Y. S. Lai, *Materials Chemistry and Physics* **83**, 82-88, 2004.
23. A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, K. Sharma, T. Nevěčná, R. Zbořil, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 16248-16253, 2006.
24. S. K. Mehta, S. Chaudhary, M. Gradzielski, *Journal of Colloid and Interface Science* **343**, 447-453, 2010.
25. Z. Tan, H. Abe, M. Naito, S. Ohara, *Journal of Colloid and Interface Science* **348**, 289-292, 2010.
26. Y. Hu, J. Ge, D. Lim, T. Zhang, Y. Yin, *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 1524-1529, 2008.
27. X. C. Jiang, W. M. Chen, C. Y. Chen, S. X. Xiong, A. B. Yu, *Nanoscale Research Letters* **6**, 1-9, 2011.
28. H. S. Park, H. S. Park, M. S. Gong, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **31**, 2875-2580, 2010.
29. I. Maliszewska, Z. Sadowski, *Journal of Physics: Conference Series* **146**, 1-6, 2009.
30. J. C. Jungers a kol., *Chemická kinetika*, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1963.
31. J. E. Germain, *Heterogenní katalýza*, SNTL, Praha, 1962.
32. G. M. Pančenkov, B. P. Lebeděv, *Chemická kinetika a katalýza*, SNTL, Praha, 1964.

33. L. Bartovská, *Chemická kinetika* [online]. Praha : VŠCHT Praha, 2008 [cit. 2011-05-18]. Dostupné z WWW: <<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/Kin-teorie/6-KatalyzovaneReakce.pdf>>.
34. S. R. Logan, *Fundamentals of Chemical Kinetics*, Addison Wesley Longman, London 1996.
35. *Reactions kinetics by vallance ebook free download* [online]. 2010 [cit. 2011-05-18]. <http://www.ebookfree-download.com/ebook/introduction-to-microprocessors-and-microcontrollers.php>.  
Dostupné z WWW: <<http://vallance.chem.ox.ac.uk/pdfs/KineticsAtSurfaces.pdf>>.
36. K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience* [online], John Wiley and Sons, Chichester, 2008 [cit. 2011-05-09], s. 183-184.  
Dostupné z WWW:  
<http://books.google.cz/books?id=8hGz8HnebEIC&printsec=copyright#v=onepage&q&f=false>.
37. R. J. Baxter, P. Hu, *Journal of Chemical Physics* **116**, 4379-4380, 2002.