

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE**



**STUDIUM KATALYTICKÉ AKTIVITY NANOČÁSTIC**

**STŘÍBRA**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Autor:	Karolína Simkovičová
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční

Olomouc 2019

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci s názvem „Studium katalytické aktivity nanočástic stříbra“ vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. Veškeré informační zdroje a literární prameny použité k vypracování této práce jsou uvedeny v seznamu literatury, který je součástí této práce. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách.

V Olomouci dne 25. 4. 2019

.....

Karolína Simkovičová

### **Poděkování**

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení práce, čas a rady, které mi věnoval během vypracovávání této práce. Dále bych chtěla poděkovat doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, PhD. i celé mikroskopické skupině RCPTM za zhotovení snímků na transmisním elektronovém mikroskopu. Mé poděkování patří též Mgr. Lucii Hochvaldové za přínosnou konzultaci experimentů. V neposlední řadě bych ráda poděkovala paní laborantce paní Karle Slavičkové za ochotu a trpělivost.

## **Bibliografická identifikace**

<b>Autor:</b>	Karolína Simkovičová
<b>Název práce:</b>	Studium katalytické aktivity nanočástic stříbra
<b>Typ práce:</b>	Bakalářská
<b>Pracoviště:</b>	Katedra fyzikální chemie
<b>Vedoucí práce:</b>	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
<b>Rok obhajoby:</b>	2019
<b>Abstrakt:</b>	<p>Cílem této bakalářské práce bylo studium katalytické aktivity nanočástic stříbra. Nanočástice stříbra byly připraveny vyredukováním z diaminstříbrného komplexu tetrahydridoboritanem sodným. Syntéza byla prováděna v přítomnosti ethanolu a stabilizační látky za snížené teploty. Tyto nanočástice pak byly zvětšovány ve čtyřech růstových krocích. Připravené nanočástice byly charakterizované UV-VIS spektroskopií, metodou DLS a TEM mikroskopií. Studium katalytické aktivity nanočástic stříbra byla sledována na modelové reakci 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným.</p>
<b>Klíčová slova:</b>	nanočástice stříbra, heterogenní katalýza, řízená syntéza
<b>Počet stran:</b>	50
<b>Jazyk:</b>	Český

## **Bibliographical identification**

**Author:** Karolína Simkovičová

**Title:** The study of silver nanoparticles' catalytic activity

**Type of thesis:** Bachelor

**Department:** Department of Physical Chemistry

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

**Year of presentation:** 2019

**Abstract:** The purpose of this paper is to study catalytic activity of silver nanoparticles. Silver nanoparticles were prepared by reduction of diamminesilver(I) complex cation by sodium borohydride. The synthesis was performed in ethanol and in the presence of stabilising agent at lowered temperature. These nanoparticles were then grown using four step process. Prepared nanoparticles were characterised by UV-Vis spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM). The study of silver nanoparticles' catalytic activity was performed using a model reaction of reduction of nitrophenol by sodium borohydride.

**Key words:** silver nanoparticles, heterogeneous catalysis, seeded growth

**Number of pages:** 50

**Language:** Czech

# Obsah

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část .....	9
2.1 Koloidní soustavy.....	9
2.1.1 Klasifikace koloidních soustav.....	11
2.2 Fyzikální vlastnosti koloidních soustav .....	13
2.2.1 Elektrické vlastnosti .....	13
2.2.2 Kinetické vlastnosti .....	14
2.2.3 Optické vlastnosti.....	16
2.3 Stabilita koloidních soustav.....	18
2.4 Charakterizace koloidních soustav .....	20
2.4.1 UV-VIS spektroskopie.....	20
2.4.2 DLS.....	21
2.4.3 Elektronová mikroskopie .....	22
2.5 Nanočástice stříbra .....	23
2.5.1 Aplikace nanočástic stříbra.....	23
2.5.2 Příprava nanočástic stříbra .....	25
3. Experimentální část.....	27
3.1 Chemikálie .....	27
3.2 Přístrojové vybavení.....	27
3.3 Postup přípravy nanočástic stříbra.....	29
3.4 Vícekroková příprava nanočástic stříbra .....	30
3.5 Kinetický experiment .....	31
4. Výsledky a diskuze.....	33
4.1 Charakterizace nanočástic stříbra .....	34
4.2 Katalytická aktivita nanočástic stříbra.....	39
5. Závěr.....	44
6. Summary .....	45
Reference.....	46

# 1. Úvod

Stříbro je známé již od starověku pro své antibakteriální a optické vlastnosti. Egypťané, Řekové, Římané i Fénicičané používali tento kov v nádobách pro uchování vody a potravin, aby nedošlo ke kontaminaci bakteriemi. Kolem roku 400 před naším letopočtem, Hippokrates používal stříbro a jeho sloučeniny k podpoře hojení ran a k prevenci infekce<sup>1</sup>. Z té doby jsou dochované také takzvané Lykurgovy poháry<sup>2</sup>, představující jeden z významných úspěchů starověkého sklářského průmyslu. Tento pohár, zobrazující mytologickou scénu smrti thráckého krále Lykurga, je vyrobený ze skla s rozptýlenými nanočásticemi stříbra a zlata, tím tak získal schopnost měnit barvu podle úhlu osvětlení. Stříbro se také využívalo jako plátidlo, ve šperkařském průmyslu má dlouhou a bohatou historii, ve fotografickém průmyslu se díky jejich citlivosti na světlo používají sloučeniny stříbra při výrobě fotografického filmu a papíru.

Studium nanomateriálů se začalo formovat už se založením oboru koloidní chemie před více než sto lety. Za otce tohoto oboru je považován Thomas Graham a největší průkopníci byli Francesco Selmi a Michael Faraday. Velkým přínosem pro tento obor během devatenáctého a dvacátého století byly práce Wilhelma Ostwalda, Alberta Einsteina, Theodora Svedberga, Jamese Maxwella, Mariana Smoluchowkého, Borise Derjagina nebo Rayleigha.<sup>3</sup>

Základy moderním nanotechnologiím položil ve své přednášce na setkání Americké Fyzikální Společnosti v roce 1959 Richard Feynmann<sup>4</sup>. V přednášce předložil svou myšlenku o manipulaci hmoty na atomární úrovni. Prvé praktické aplikace se objevily až v 80. letech 20. století. Obor nanotechnologie využívá poznatků jak z kvantové fyziky, tak i chemického inženýrství nebo molekulární biologie a studuje praktické použití nanomateriálů, jejich mimořádné vlastnosti a strukturu.

Dnes jsou nanočástice a nanotechnologie využívány v širokém rozsahu oborů. Nanočástice stříbra jsou využívány zejména v oblastech, kde se uplatňuje jejich antibakteriální aktivita, například jako filtry pro dezinfekci vody, funkcionalizují se jimi chirurgické nástroje, jako jsou jehly, nitě nebo tracheostomické kanyly<sup>5</sup>. Další jejich unikátní vlastnosti se využívají v elektronice<sup>6</sup>, biosensorech<sup>7</sup> nebo v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii<sup>8</sup>.

Vedle již zmíněných vlastností nanočástice stříbra vykazují rovněž vysokou katalytickou aktivitu zejména v oblasti oxidačně redukčních reakcí. Tato práce se proto bude zabývat katalytickými vlastnostmi nanočástic stříbra, které se odvíjí jak od jejich velikosti tak i morfologie. Nejčastější metoda přípravy nanočástic stříbra je redukce stříbrné soli z roztoku. Velikost a tvar nanočástic mohou být ovlivněny výběrem redukčního činidla nebo stabilizačního činidla. Na kvalitu připravených nanočástic mají také velký vliv podmínky reakce, nejčastěji se studuje vliv reakční teploty, vliv pH reakce, nebo vliv poměru reaktantů.

Z hlediska řízení velikosti částic je často používaná vícekroková syntéza, kdy velmi malé primární částice jsou v dalším reakčním kroku zvětšovány přidáním dalších stříbrných iontů, které jsou vyredukovány na těchto tzv. „seed“ částicích za pomoci slabého redukčního činidla. Tato metoda byla zvolena i zde s cílem přípravy široké velikostní řady částic tak, aby mohl být vyhodnocen vliv velikosti nanočástic na jejich katalytickou aktivitu.



## 2. Teoretická část

### 2.1 Koloidní soustavy

Koloidní soustavy jsou jedním ze tří základních typů disperzních soustav. Jednoduché disperzní soustavy obsahují většinou dvě složky – disperzní fázi (podíl), což jsou malé částice plynu, kapaliny nebo pevné látky a spojitou část disperze, ve které je rozptýlena disperzní fáze, nazývanou disperzní prostředí.<sup>9-12</sup>

Disperze mohou být podle fází, které obsahují rozděleny na homogenní a heterogenní soustavy. U heterogenních soustav existuje mezi dvěma fázemi (disperzním prostředím a disperzní fází) fázové rozhraní, které může být rozlišeno okem nebo mikroskopem. Homogenní soustavy jsou tvořeny opět dvěma složkami, obsahuje však jen jednu fázi. Disperzní fáze je ale tvořena tak malými částicemi, že u nich již nelze fázové rozhraní ani disperzní fázi opticky rozlišit. Rozptýlené částice u homogenní disperze mohou být ionty, molekuly nebo atomy.<sup>9-11</sup>

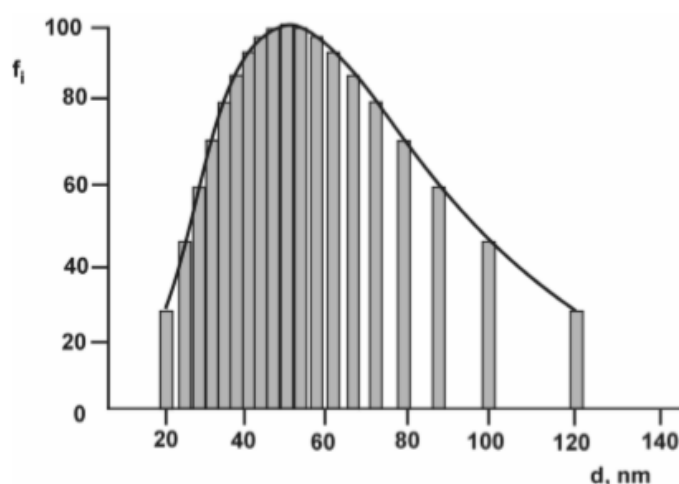
Disperzní soustavy mohou být tříděny na základě různých parametrů a jednou základní veličinou používanou při popisu velikosti částic soustav je tzv. stupeň disperzity. Ten vyjadřuje jemnost rozptýlení disperzní fáze a lze jej získat převrácením hodnoty průměrné velikosti izometrické částice. Čím menší jsou částice v disperzní soustavě, tím vyšší je stupeň disperzity. Podle různosti velikosti částic se disperzní soustavy rozdělují na monodisperzní a polydisperzní. U monodisperzních soustav mají všechny částice disperzní fáze stejnou velikost, u polydisperzních mají různou velikost. Podle tvaru rozptýlené fáze se potom rozlišují na homodisperzní a heterodisperzní.<sup>9,11</sup>

Podle velikosti částic se dají disperze rozdělit na analytické disperze (pravé roztoky), které obsahují částice do velikosti přibližně 1 nm a jsou termodynamicky stálé; hrubé disperze, obsahující částice nad 1 000 nm, které jsou termodynamicky nestálé; a koloidní soustavy. Koloidní disperze zahrnují oblast mezi těmito dvěma systémy. Jsou to takové disperze, ve kterých jsou obsaženy částice velikosti od 1 do 1 000 nm, nejedná se ovšem o ostré hranice. Někdy se však udává jako horní hranice i 0,5 nebo 0,2  $\mu\text{m}$ . Mohou to být jak pravé roztoky vysokomolekulárních látek tak i nano nebo mikrodisperze dalších látek. Koloidy mohou být termodynamicky stálé i nestálé, jelikož v nich probíhají různé děje s cílem snížení celkové volné energie soustavy a může tak dojít k rozpadu nebo agregaci částic. Na

rozdíl od analytických disperzí mohou být filtrovány, ale jenom přes jemné filtry (ultrafiltrace).<sup>9,11-13</sup>

Koloidní soustavy jsou významné díky tomu, že vykazují celou řadu unikátních fyzikálně chemických vlastností vycházejících z malého rozměru koloidních částic. Jednou z typických vlastností koloidů je chaotický Brownův pohyb. Koloidy vykazují pomalou difúzi v důsledku malé intenzity tepelného pohybu oproti analytickým disperzím. Se zvyšujícím se stupněm disperzity stoupá i osmotický tlak, který je přesto stále menší než u analytických disperzí. S klesající velikostí částice roste podíl molekul na povrchu částice oproti molekulám uvnitř, a tak roste i plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím v porovnání s vlastním objemem disperzní fáze. Povrchové jevy vyplývající z této obrovské plochy povrchu se projevují například při adsorpci. Dalšími specifickými vlastnostmi koloidů jsou optické jevy, vznikající při interakci částic nanometrických rozměrů s elektromagnetickým zářením. Na povrchu nanočástic dochází k rozptylu světla, dále světlo může být absorbováno nebo může probíhat luminiscence.<sup>9,11,12</sup>

Nejčastěji se setkáváme s polydisperzními koloidními soustavami. Parametry používané při vyhodnocování takových systémů jsou velikost částic, plocha jejich povrchu, jejich objem nebo hmotnost. K popisu zastoupení různě velkých částic v takových soustavách se používá distribuční (rozdělovací) funkce. Vyjádřením distribuční funkce je distribuční křivka (Obr. 1).



Obrázek 1: Distribuční křivka koloidní soustavy obsahující 19 frakcí částic podle velikosti<sup>11</sup>

Existuje několik možností pro vyjádření distribučních funkcí, nejvhodnější pro popis polydisperzního koloidního systému je asymetrická lognormální distribuční funkce  $f$  popsána rovnicí (1), ve které  $d_i$  je velikost částic,  $d_g$  je geometrický průměr velikosti částice v soustavě a  $\sigma_g$  je směrodatná odchylka.<sup>11</sup>

$$f_i(\ln d_i) = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} e^{\left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln d_i - \ln \bar{d}_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right]} \quad (1)$$

Některé vlastnosti koloidních soustav závisí také na jejich tvaru. Rozlišují se na izometrické částice, které mají stejné rozměry ve všech třech směrech a anizometrické, u kterých jsou jeden nebo dva rozměry mnohem větší než ostatní. Takové tvary jsou například laminární (destičky nebo lamely) a fibrilární (tyčinky).<sup>9-11</sup>

### 2.1.1 Klasifikace koloidních soustav

Koloidní soustavy lze rozdělit do několika skupin podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí, které je tvoří. Takto se koloidy dají rozdělit do celkem osmi skupin znázorněných v tabulce 1. Plynné fáze v plynném prostředí netvoří koloidy. Obecné označení koloidů jsou aerosoly a podle disperzního prostředí se přidává předpona: aero- pro koloidy s plynným disperzním prostředím a lyo- pro koloidy s kapalným disperzním prostředím.<sup>11,12</sup>

Tabulka 1: Rozdělení koloidních soustav podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	Název
Plynné	Plynný	-
	Kapalný	Aerosoly, mlha
	Pevný	Aerosoly, dým
Kapalné	Plynný	Pěny
	Kapalný	Lyosoly, emulze
	Pevný	Lyosoly
Pevné	Plynný	Tuhé pěny
	Kapalný	Tuhé pěny
	Pevný	Tuhé soly

### **Lyofobní koloidní soustava**

Další rozdělení koloidních soustav je možné podle vymezenosti fázového rozhraní u soustav s kapalným disperzním prostředím a pevnou disperzní fází. Fázové rozhraní se nachází na přechodu disperzní fáze a disperzního prostředí. Lyofobní koloidní soustavy jsou označovány takové soustavy, které mají ostře vymezené fázové rozhraní. Proto je také označujeme za fázové koloidy. U nich neprobíhá žádná molekulární interakce fáze s prostředím a vlastnosti se mění skokově. Přípravují se kondenzačními metodami: chemickou cestou různými srážecími, redukčně-oxidačními reakcemi nebo hydrolýzou solí, fyzikální cestou založenou na různé rozpustnosti látek anebo dispergačními metodami – rozptýlení hrubých disperzí ultrazvukem, kulovými mlýny, elektrickým rozprašováním nebo laserovou ablací. Laserová ablace probíhá soustředěním koherentního svazku elektromagnetického záření na částici a tím odtavením menší částice. Nejsou termodynamicky stabilní, snadno koagulují a nemohou vzniknout samovolně bez dodání energie. Kvůli neschopnosti vrátit se po destabilizaci zpět do koloidního stavu, jsou označovány jako ireverzibilní (nevratné) koloidy. Takové koloidní soustavy tvoří zejména částice anorganických látek.<sup>11–13</sup>

### **Lyofilní koloidní soustava**

Pokud je fázové rozhraní široké a vlastnosti disperzní fáze se mění pozvolna k vlastnostem disperzního prostředí, mluvíme o lyofilních koloidních soustavách. Nazývají se také molekulární koloidy nebo koloidní roztoky, protože dochází k molekulárním interakcím disperzní fáze a disperzního prostředí, adhezivní síly mezi molekulami fází nacházejícími se na fázovém rozhraní převažují nad kohezními silami mezi molekulami jedné fáze. Vznikají rozpouštěním makromolekulárních látek, jako jsou bílkoviny nebo polymery (polystyren, polyvinylchlorid, škrob) ve vhodném kapalném prostředí. Po destabilizaci je možné je vrátit do koloidního stavu, proto nesou označení reverzibilní koloidy. Lze je použít jako ochranné koloidy pro stabilizaci lyofobních koloidů.<sup>9,11–13</sup>

## 2.2 Fyzikální vlastnosti koloidních soustav

Koloidní soustavy vykazují specifické vlastnosti, z nichž některé byly zmíněny v předchozí kapitole a nyní budou popsány podrobněji. Tato práce se soustřeďuje na nanočástice, a nanočástice se řadí mezi koloidní soustavy, proto je vhodné tyto specifické vlastnosti zdůraznit. Důležité je zmínit, že vlastnosti velice úzce souvisí s velikostí, tvarem a velikostní distribucí částic obsažených v koloidu<sup>14</sup>. Z vlastností koloidního systému lze také odvodit i jeho stabilitu.

### 2.2.1 Elektrické vlastnosti

Na povrchu částic vzniká elektrický náboj buď ionizací povrchových molekul, nebo adsorpcí iontů. Podíl na náboji částice má také pH koloidní soustavy. Soustava se snaží elektrický náboj vyrovnat tím, že opačně nabitě molekuly rozpouštědla se nahromadí na rozhraní disperzní fáze a disperzního podílu. Takové uspořádání nabitých částic se nazývá elektrická dvojvrstva.<sup>9,11</sup>

V teorii popsal elektrickou dvojvrstvu poprvé v roce 1879 Helmholtz. Podle něj, náboj částice je zcela vykompenzován nábojem opačně nabitých částic roztoku. Tato představa, není zcela přesná a nebere v potaz rušení díky tepelnému pohybu. Byla doplněna později Gouyem a Chapmanem, podle kterých je na povrchu částice adsorbovaná jen určitá část protiiontů v tzv. vnitřní (kompaktní) vrstvě a zbytek vázaných elektrostatickými silami tvoří vnější (difúzní) vrstvu. Gouy-Chapmanova se ale nedá aplikovat na systémy s vysokou koncentrací a nepočítá se skutečnými rozměry částic. Sternova teorie elektrické dvojvrstvy je kombinací těchto dvou předchozích a zahrnuje i skutečné rozměry iontů i jejich specifické interakce. Kompaktní vrstvu elektrické dvojvrstvy tvoří vrstva adsorbovaných iontů na povrchu částice a tzv. Sternovou vrstvou, obsahující protiionty vázané adsorpčními silami a částečně kompenzující náboj částice. Pohyb Sternovy vrstvy je těsně spojený s pohybem částice. Difúzní vrstvu pak ve větší vzdálenosti odděleným pohybovým rozhraním tvoří další protiionty, které jsou k částici přitahovány elektrostatickými silami a nepohybují se společně s částicí.<sup>11</sup>

Potenciál v oblasti tzv. pohybového rozhraní se nazývá  $\zeta$ -potenciál. Hodnota  $\zeta$ -potenciálu závisí na iontové síle roztoku, specifické adsorpci iontů a koncentraci elektrolytu. Snížení elektrického potenciálu vede k destabilizaci koloidní soustavy.  $\zeta$ -potenciál je

zodpovědný za elektrokinetické jevy, kdy se elektricky nabitě částice pohybující v disperzním prostředí pod vlivem vnějšího elektrického pole.<sup>11</sup>

### **Elektroforéza**

Mezi elektrokinetické jevy patří elektroforéza, elektroosmóza, sedimentační potenciál a potenciál proudění. Elektroforéza se využívá jako analytická metoda dělení nabitých částic na základě jejich různé pohyblivosti ve stejnosměrném elektrickém poli. Částice se pohybují v prostředí elektrolytu směrem k opačně nabitě elektrodě. Elektroforéza může být použita k dělení biomakromolekul, jako jsou bílkoviny nebo DNA.<sup>11</sup>

### **Elektroosmóza**

Pokud je disperzní fáze tvořená kapalinou a disperzní prostředí pevnou látkou nepohyblivou ve vnějším elektrickém poli, dojde k jevu, který se nazývá elektroosmóza. Tento jev typicky probíhá v kapilárách naplněných roztokem elektrolytu. Na povrchu kapiláry vzniká ionizací Si-OH záporný náboj, který přitahuje kladné ionty z roztoku elektrolytu. Kladné ionty s sebou strhávají i záporné ionty z roztoku, a kapilárou migrují ke katodě. Elektroosmóza se využívá ve stavebnictví k vysoušení betonů a zdiva.<sup>11</sup>

## **2.2.2 Kinetické vlastnosti**

Částice koloidního systému se pohybují neuspořádaně v systému působením tepelných vlivů. Vzájemné srážky částic a částice s molekulami rozpouštědla ovlivňují celkovou rychlost a směr jejich pohybu. Podle kinetické teorie ideálního plynu, kterou je možno uplatnit i na koloidní soustavy, jsou fyzikální molekuly takové částice, které dokáží konat tepelný pohyb, tedy to mohou být jak pravé analytické disperze, tak lyofobní, lyofilní koloidy a suspenze.<sup>9,11</sup>

Tepelný pohyb částic je popsán střední kinetickou energií, střední rychlostí a středním posuvem. Rychlost tepelného pohybu je především závislá na velikosti částic a na teplotě prostředí. Makroskopické projevy tepelného pohybu částic jsou Brownův pohyb, sedimentace, difúze nebo osmóza.<sup>9,11,12</sup>

### **Brownův pohyb**

Brownův pohyb je chaotický pohyb částic disperzní fáze, který je způsobený nárazy molekul rozpouštědla. Intenzita Brownova pohybu závisí na teplotě a na velikosti částic, čím

menší jsou částice, tím intenzivněji se pohybují. Částice nad 5  $\mu\text{m}$  Brownův pohyb nevykazují, protože nárazů molekul rozpouštědla je úměrně více a síly se vyroší. Stabilita koloidního systému je do jisté míry závislá na Brownově pohybu částic.<sup>9,11</sup>

### Difúze

Difúze stejně jako sedimentace je projevem usměrněného Brownova pohybu. Jestli je v různých částech soustavy rozdíl chemických potenciálů (neboli koncentrační gradient) disperzní fáze, probíhá pohyb částic z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací. Snahou systému je vyrovnat koncentrace v celém systému a dosáhnout rovnováhy. Přesun hmoty ve směru difúze popisuje 1. Fickův zákon<sup>11</sup> (2), ve kterém je  $dn/dt$  změna látkového množství difundující látky v čase,  $S$  plocha kolmá ke směru difúze,  $D$  difúzní koeficient a  $dc/dx$  koncentrační gradient. 1. Fickův zákon platí pouze pro stacionární difúzi.

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

V roce 1908 odvodil Albert Einstein závislost difúzního koeficientu  $D$  na koeficientu tření  $B$ , Boltzmannově konstantě  $k_B$  a termodynamické teplotě  $T$  (3).

$$D = \frac{k_B T}{B} \quad (3)$$

Pro koeficient tření pak podle Stokesovy rovnice (4) vyplývá, že je přímo úměrný viskozitě prostředí  $\eta$  a poloměru kulové částice  $r$ .

$$B = 6\pi\eta r \quad (4)$$

Difúze je tudíž závislá i na odporu disperzního prostředí. Vlivem difúze urazí částice v daném čase chaotickým pohybem určitou vzdálenost. Ta se nazývá střední posuv částice.<sup>9,11-13</sup>

### Sedimentace

Sedimentace je pohyb částic koloidní soustavy vlivem působení gravitační nebo odstředivé síly. Částice se pohybují směrem působení síly, a pokud je silové působení dostatečné, mohou se usazovat na dně a na stěnách nádoby. Rychlost sedimentace je závislá na velikosti, hustotě a tvaru částic a viskozitě prostředí. Částice menší než 100 nm jsou

kineticky stálé, tzn., jsou schopné se udržet bez sedimentace v celém objemu disperzního prostředí vlivem Brownova pohybu; tento jev závislý na poměru rychlosti difúze a sedimentace.<sup>11,13</sup>

### Osmóza

Posledním kinetickým jevem, který nastává v koloidních soustavách, je osmóza. Jde o děj, kdy se částice disperzního prostředí pohybují přes polopropustnou membránu z oblasti soustavy, kde je menší koncentrace disperzního podílu do oblasti s koncentrací větší. Osmóza tedy probíhá opačným směrem než difúze. Osmotický tlak vzniká v roztoku, do kterého pronikají molekuly rozpouštědla a je hlavní hnací silou tohoto jevu a popisuje ho van't Hoffova rovnice (5), ve které je  $\pi$  osmotický tlak,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $c$  je molární koncentrace a  $T$  je termodynamická teplota.<sup>11</sup>

$$\pi = cRT \quad (5)$$

Osmotický tlak je možné měřit na protitlaku, který je nutno vynaložit, aby se zabránilo přesunu molekul rozpouštědla přes membránu. Osmotický tlak závisí taktéž na velikosti částic a na jejich koncentraci. Osmózy je často využíváno pro separaci koloidů od nízkomolekulárních látek.<sup>11</sup>

### 2.2.3 Optické vlastnosti

Částice koloidního systému obsahují částice, které jsou velikostí menší anebo srovnatelné s vlnovou délkou viditelného světla. Průchodem elektromagnetického záření koloidem dochází ke dvěma optickým jevům – absorpce a rozptyl. Tyto jevy mají vliv na snížení intenzity záření při průchodu systémem a mohou probíhat i současně, nebo podle charakteru koloidní soustavy a vlnové délce použitého elektromagnetického paprsku jeden jev převládá.<sup>11,15</sup>

#### Absorpce

Prvním optickým jevem je absorpce. Při průchodu elektromagnetického záření vzorkem dochází k pohlcení kvanta záření a tím ke zvýšení vnitřní energie systému. Energie pohlceného záření je použito ke změně energetických stavů vazebných nebo valenčních elektronů. Tento děj popisuje Lambert-Beerův zákon (6), kde  $A$  je absorpance, která udává, jaké množství světla bylo pohlceno částicemi,  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření,  $I$  je intenzita



prošlého záření,  $\varepsilon$  je molární absorpční koeficient, charakteristický pro danou látku,  $c$  je molární koncentrace látky a  $d$  je tloušťka vrstvy vzorku – obvykle se pro měření používají kvety velikosti 1 cm.<sup>11</sup>

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (6)$$

Absorpce záření je u koloidních soustav závislá nejen na chemické povaze částic ale i na jejich velikosti. Zpravidla se absorpční spektra se snižující velikostí částic posouvají ke kratším vlnovým délkám. Takové chování je typické zejména pro soustavy obsahující nanočástice elektricky vodivých kovů, jako jsou například zlato, stříbro nebo měď.<sup>11</sup>

### Rozptyl

Druhý optický jev probíhající v koloidních soustavách je rozptyl záření. Při dopadu kvanta záření na povrch částice koloidu je záření náhodným směrem pohlceno a následně vyzářeno bez změny vlnové délky. Tento složitý jev společně s odrazem, lomem, ohybem a interferencí světla na povrchu koloidní částice popsal poprvé kvalitativně John Tyndall, podle kterého nese název efekt, kdy po průchodu paprsku disperzním prostředím vzniká kužel světla.<sup>9,11,13</sup>

Rozptyl světla na částicích koloidu teoreticky poprvé popsal anglický fyzik lord Rayleigh v roce 1871. Tato teorie ale platí jen pro částice, které jsou svými rozměry desetinové než vlnová délka světla, jsou nevodivé a izotropní. Rayleighův rozptyl je elastický a vychází z elektrické polarizovatelnosti částic. Světlo indukuje elektrický dipól na částici a způsobuje, že náboje oscilují se stejnou frekvencí jako použitý světelný paprsek. Částice se stane malým zdrojem záření, které vnímáme jako rozptýlené záření.<sup>11,12,16</sup>

Pokud se jako zdroj elektromagnetického záření použije zdroj koherentního záření (laser), dochází k interferenci záření a ke kolísání intenzity rozptýleného záření okolo průměrné hodnoty v čase. Tento jev se nazývá dynamický rozptyl světla a na jeho principu pracuje dnes spousta přístrojů k charakterizaci koloidních částic.<sup>11,17</sup>

## 2.3 Stabilita koloidních soustav

V důsledku existence fázového rozhraní existují koloidní soustavy ve stavu metastability se zvýšenou povrchovou energií. K přechodu do stavu s nižší energií je potřeba tzv. aktivační energie, která je nutná k překonání energetické bariéry vedoucí ke spojování částic a tím k poklesu povrchové energie. Je nutné proto vytvořit dostatečně vysokou energetickou bariéru, aby nedocházelo k agregaci částic.<sup>11,18</sup>

Agregace je obecný pojem a zahrnuje koagulaci a flokulaci. Koagulace nastává, když jsou částice koloidu blízko u sebe a převažují u nich přitažlivé síly. Koagulát nelze převést zpět do koloidu. Pokud jsou částice od sebe v takové vzdálenosti, kdy převažují odpudivé mezimolekulární síly, koloid je stabilní, protože energie soustavy odpovídá energetické bariéře proti spojování částic. Někdy dochází k sekundárnímu spojování částic – flokulaci. Flokuláty jsou poutané slabými mezimolekulárními silami a lze je snadno převést zpět na koloid. Přitažlivé síly jsou způsobené van der Waalsovskými interakcemi a naopak odpudivé jsou výsledkem nejčastěji elektrostatických repulzí, které mají delší působení než van Der Waalsovy síly. Výslednice přitažlivých a odpudivých sil se nazývá křivka interakční energie.<sup>11,19</sup>

Zvláštním případem koagulace je koagulace elektrostaticky stabilizovaných koloidních soustav (stabilizované elektrickou dvojvrstvou) pomocí elektrolytů. Teorie byla vypracována v roce 1940 ruskými vědci Borisem Děrjaguinem a Levem Landauem a nezávisle na nich nizozemskými chemiky Evertem Verweyem a Theodoorem Overbeekem – podle jejich iniciálů nese teorie název DLVO teorie. Principem teorie je, že přidáním elektrolytu do elektrostaticky stabilního koloidního systému dochází ke stlačení elektrické dvojvrstvy. Tím dojde ke snížení hodnoty zeta potenciálu a po dosažení kritické koncentrace elektrolytu, tzv. koagulační práh, částice mohou koagulovat. Tento typ koagulace se nazývá koncentrační koagulace. Druhým typem je neutralizační koagulace a ta probíhá za pomoci adsorpčních jevů. Ke snížení elektrického potenciálu dojde adsorpcí protiiontů na povrch částice a to vede ke snížení velikosti repulzních sil a částice koagulují.<sup>10,11,17,20</sup>

Koloidní soustavy mohou být stabilizovány mnoha způsoby. Jednou cestou je stabilizace pomocí lyofilních koloidů, které procesem adsorpce vytváří stérickou zábranu vytvořením ochranné vrstvy na povrchu částic proti agregaci. K tomuto je možné použít i povrchově, aktivní látky, které se hromadí na fázovém rozhraní a mohou způsobit zvýšení stérické zábrany nebo pomoci náboje stabilizovat částici. Druhou možností je vytvořením náboje na

povrchu částice - stejně nabitě částice se budou odpuzovat. Síly, které působí mezi dvěma nabitými částicemi popisuje Coulombův zákon (7):

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (7)$$

kde  $q$  je náboj částice,  $\epsilon_0$  relativní permitivita vakua,  $\epsilon_r$  relativní permitivita prostředí a  $r$  je vzdálenost mezi částicemi.<sup>11,21</sup>

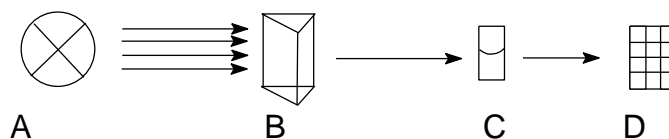
## 2.4 Charakterizace koloidních soustav

Nanočástice vykazují díky svým malým rozměrům zajímavé vlastnosti, které jsou typické pro koloidní soustavy. Protože mají nanočástice rozměry, které jsou menší než vlnová délka viditelného světla, nelze pro jejich studium použít klasické optické charakterizační techniky. Velkým pokrokem byl vývoj skenovacího tunelového mikroskopu. Ve Švýcarském IBM v roce 1981 pánové Gerd Binnig a Heinrich Rohrer vynalezli přístroj, který umožňuje sledovat jednotlivé atomy na povrchu vzorku.<sup>22</sup>

V dnešní době se k charakterizaci koloidních soustav, resp. nanočástic, používá celá řada technik. Mezi spektrální metody, které se používají, patří UV-VIS nebo Ramanova spektroskopie, můžou se používat i rentgenové (RTG) difrakční metody. Dále se používá měření dynamického rozptylu světla (DLS). Mikroskopické techniky, které se používají pro charakterizaci koloidů, jsou transmisní elektronová mikroskopie (TEM), řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM). V následujících kapitolách budou popsány jen metody používané při vypracování této práce. Všechny metody nám dají ale jen část informace, je proto vhodné techniky kombinovat a získat tak úplnější popis systému.<sup>10,23,24</sup>

### 2.4.1 UV/VIS spektroskopie

Princip UV/VIS spektroskopie spočívá v absorpci určité oblasti elektromagnetického záření vzorkem. Pro tuto metodu se používá nejčastěji záření o vlnové délce 200 – 800 nm. Zdrojem elektromagnetického záření bývají halogenové a deuteriové výbojky. Přístroj se skládá ze zdroje záření, monochromátoru a detektoru.<sup>25</sup>



Obrázek 2: Schématické zobrazení jednopaprskového spektrofotometru se zdrojem záření (A), monochromátorem (B), vzorkem v kyvetě (C) a detektorem (D)

Paprsek elektromagnetického záření prochází vzorkem, kde se část absorbuje a část prochází vzorkem a dopadá na detektor. Spektrum je vyjádřeno absorbancí v závislosti na vlnové délce světla. Absorpce záření se řídí podle Lambert-Beerova zákona (6), s rostoucí šířkou květy a koncentrací vzorku roste absorbance.<sup>11,25</sup> Absorbance  $A$  je záporný dekadický logaritmus podíl intenzity záření, které prošlo vzorkem  $I$  a intenzity výchozího záření  $I_0$ . Tento podíl vyjadřuje veličina transmitance  $T$  (8).<sup>25</sup>

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (8)$$

Absorbance nanočástic je závislá na jejich velikosti, ale také na tvaru. U kovových nanočástic dochází k absorpci záření vlivem rezonance vodivostních elektronů (rezonance povrchového plasmonu).<sup>26</sup> U nanočástic stříbra dochází při jejich zvětšující se velikosti k posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám.

## 2.4.2 Dynamický rozptyl světla (DLS)

V metodách dynamického rozptylu světla je měřená intenzita záření, které bylo rozptýlené na částicích vzorku v závislosti na čase. U částic podléhajících Brownovu pohybu jsou patrné fluktuace intenzity kolem průměrné hodnoty. Toho se využívá při výpočtu velikosti částic. K charakterizaci se používá zdroj koherentního záření (laser), po dopadu na částici koloidu dochází k rozptylu a interferenci záření, které je analyzováno detektorem. Detektor může být v soustavě umístěný v blízkosti vzorku kolmo nebo pod úhlem  $175^\circ$  k dopadajícímu paprsku. Výhodou této metody je, že k charakterizaci stačí jen malé množství vzorku, je rychlá a nedestruktivní. Touto metodou lze ale detekovat velikostní třídy částic, které se od sebe velikostně liší alespoň o 50%. Může tedy zaznamenat jen největší částice v dané frakci, proto je vhodné doplnit charakterizaci i jinou metodou.<sup>10,17,27</sup>

Výpočet velikosti částic je založený na zjištění korelační funkce intenzity rozptýleného světla. Korelace závisí na velikosti částic a také na jejich pohybu, čím menší jsou částice, tím rychleji se pohybují a tím rychleji intenzita záření klesá. Z korelace je software přístroje schopný přibližně vypočítat distribuci částic v disperzi podle objemu, velikosti i počtu na základě Einsteinovy rovnice pro difuzní koeficient vyjádřený pro studované částice.<sup>17,19</sup>

### 2.4.3 Elektronová mikroskopie

Termín „elektronový mikroskop“ byl poprvé použit v roce 1932 fyzikem Ernestem Ruskou a elektroinženýrem Maxem Knollem.<sup>28</sup> Elektronová mikroskopie se konstrukcí podobá optické, na rozdíl od ní ale používá proud urychlených elektronů jako zdroj osvětlení. Je možné tak zobrazit i objekty, které jsou v řádech nanometrů. Dnešní transmisní elektronové mikroskopy dokáží rozlišit objekty menší než  $0,5\mu\text{m}$ .<sup>29</sup>

Principem této metody je interakce elektronu se vzorkem a prošlé (TEM) nebo odražené (SEM) elektrony se detekují a vyhodnocují. TEM se skládá z elektronového děla, které zajišťuje koherentní paprsek elektronů. Zdrojem elektronů bývá wolframové vlákno, hrot tvořený krystalem  $\text{LaB}_6$  nebo autoemisní katoda. Elektrony jsou urychleny vysokým napětím až stovky kV. Celý systém musí být udržovaný ve vakuu, aby nedošlo k interakci elektronů s molekulami vzduchu a aby se vzorek nekontaminoval.<sup>28,30</sup>

Signály vznikající při interakci elektronu se vzorkem (Augerovy elektrony, RTG záření, zpětně ozařené elektrony, sekundární elektrony, rozptýlené elektrony, ...) se používají k zobrazení vzorku resp. jeho chemického složení. V konstrukci mikroskopu se nachází fluorescenční stínítko pokryté vrstvou ZnS, které převádí elektrony na světlo a vznikající obraz je zaznamenán CCD kamerou nebo fotografickým filmem.<sup>30</sup>

Rozdíl mezi SEM a TEM je v informacích, které produkují. U SEM se obraz vytváří z elektronů, které byly zpětně odražené nebo rozptýlené, dává tak informace o povrchu a jeho složení. Detektor se nachází z boku nebo nad vzorkem. TEM používá elektrony prošlé vzorkem pro vytvoření obrazu a poskytuje informace o vnitřní struktuře vzorku.<sup>31</sup> Dalším rozdílem je úprava vzorku. U TEM musí být vzorek velmi tenký, až průsvitný, pro vhodný průchod elektronů. Na rozdíl tomu u SEM postačí, když vzorek je suchý a vodivý (toho může být docíleno nanesením vrstvy uhlíku).<sup>30</sup>

## 2.5 Nanočástice stříbra

Stříbro je známé jako ušlechtilý stříbrolesklý kov a pro svou výbornou elektrickou vodivost je využíván v elektrotechnickém průmyslu a pro svou estetickou stránku je hojně používán ve šperkařství. Sloučeniny stříbra jsou důležité pro fotografický průmysl. Stříbro je dobře opracovatelné, kujné a tažné.

Nanočástice stříbra v disperzi se vyznačují nažloutlou barvou a vykazují specifické vlastnosti, které jsou typické pro koloidní částice. Nanočástice kovů patří do skupiny lyofobních koloidních soustav. Fyzikálně-chemické vlastnosti nanočástic se zásadně liší se změnou velikosti, která je úzce závislá na metodě přípravy, takto lze ovlivnit použití nanočástic stříbra v praxi.<sup>32</sup>

### 2.5.1 Aplikace nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra zažily od roku 1990 prudký vzestup v produktech běžné potřeby. Přidávají se do automobilových barev a laků, opalovacích krémů, bělicích zubních past, oblečení – zejména sportovních ponožek, funkčních oděvů a spodního prádla – nebo do plastových nádob pro uchování potravin a nápojů. Mohou být využívány v mnoha odvětvích průmyslu pro své charakteristické optické, elektrické, antibakteriální nebo katalytické vlastnosti.

Optické vlastnosti nanočástic stříbra souvisí s jevem povrchové plasmonové resonance, ke které dochází vlivem oscilace vodivostních elektronů způsobené absorpcí dopadajícího elektromagnetického záření o vhodné vlnové délce. Vlnová délka, která odpovídá absorpčnímu maximu je závislá na velikosti nanočástic i jejich morfologii. Díky tomuto jevu jsou tedy nanočástice schopné absorbovat určitou část elektromagnetického spektra a rozptýlit a lokálně zesílit elektromagnetické pole. Existence tohoto jevu je využitelná v celé řadě biologických a chemických sensorů a v různých optických filtrech.<sup>33,34</sup>

Pro optické vlastnosti se používají (stejně tak jako nanočástice dalších kovů)<sup>8,35</sup> v povrchu zesílené Ramanově spektroskopii (SERS). Tato velmi citlivá spektroskopická metoda patřící mezi vibrační spektroskopie byla objevena Fleischmannem v roce 1974<sup>36</sup>. V SERS dochází k interakci elektromagnetického záření s povrchovým plasmonem nanočástic kovů, na které byly adsorbované analyzované molekuly. Takto lze dosáhnout

zesílení spektrálního signálu až o deset řádů a tím i dosáhnout detekce i jednotlivých molekul adsorbovaných na nanočástici stříbra.<sup>8,37</sup>

Nanočástice stříbra našly využití pro své antibakteriální vlastnosti, které jsou známé již od starověku, jako například filtry pro dezinfekci vody, funkcionalizují se jimi chirurgické nástroje, jako jsou jehly, nitě nebo tracheostomické kanyly.<sup>5</sup> Tyto využití jsou velmi atraktivní vzhledem k tomu, že bakterie si dokáží vyvinout resistenci vůči antibiotikům, což přináší závažný problém pro lékařství.<sup>38</sup> Bylo prokázáno, že nanočástice stříbra jsou velmi účinné vůči i tak odolným bakteriím jako je zlatý stafylokok a to už při koncentraci 0,2 µg/ml<sup>39</sup>, a zároveň nejsou příliš toxické pro lidské buňky. Mechanismus jejich antimikrobiální aktivity není ještě zcela objasněn, proto je tento problém předmětem mnoha studií v dnešní době.

Další využití nanočástic je v informačních technologiích díky své unikátní vodivosti. Stabilizované nanočástice stříbra je možné použít jako pigment v inkoustových tiskárnách.<sup>40</sup> Nanočástice musí být dostatečně stabilizované a musí být zajištěna jejich přilnavost na různých povrchy. Vytiskované nanočástice mohou být použité pro tvorbu 2D a 3D mikroelektromechanických systémů (MEMS)<sup>41</sup> pro využití v celé řadě oborů od automobilového průmyslu, přes medicínu až po robotiku<sup>42</sup>.

Vlastností, kterou se zabývá tahle bakalářská práce je katalytická aktivita nanočástic stříbra. Tato vlastnost se odvíjí jak od jejich velikosti tak i morfologie, případně i vlivem samotného povrchu nanočástic, například jejich funkcionalizace nebo povrchové defekty.<sup>43</sup> Krystalová mřížka (tvar) nanočástic ovlivňující katalytickou aktivitu nanočástic stříbra jak je možné uvést v případě katalýzy oxidace styrenu. Nanočástice stříbra tvaru krychlíček urychlují reakci více než 14krát oproti nanočásticím tvaru zkrácené pyramidy a až 4krát více než téměř sférické nanočástice<sup>44</sup>. Nanočástice stříbra velikosti kolem 3 nm byly použity pro katalýzu oxidace ethenu na etylenoxid a jejich katalytická aktivita se dokonce ještě zvýšila přidáním iontů alkalických kovů do reakční směsi.<sup>45</sup>

Katalytická aktivita nanočástic stříbra je dobře sledovatelná na jednoduchých reakcích jako je redukce thiazinového barviva methylenové modře nebo para-nitrofenolu pomocí tetrahydridoboritanu sodného. Redukci methylenové modře je možné popsat pomocí Langmuir-Hinshelwoodova modelu katalytické reakce, tedy že oba reaktanty jsou adsorbované na povrchu nanočástice, kde dochází k přenosu elektronů a rychlé redukci.



Studium nanočástic stříbra velikostí 28 až 77 nm na této modelové reakci toto tvrzení potvrdilo<sup>46</sup>.

## 2.5.2 Příprava nanočástic stříbra

Příprava nanočástic stříbra má obrovský vliv na jejich velikost a tvar. Nejčastější metoda přípravy nanočástic stříbra je redukcí stříbrné soli z roztoku a morfologie nanočástic může být ovlivněna výběrem redukčního činidla<sup>39</sup> nebo stabilizačního činidla<sup>46</sup>. Na kvalitu připravených nanočástic mají také velký vliv podmínky reakce, nejčastěji se studuje vliv reakční teploty<sup>47</sup>, vliv pH reakce<sup>39</sup>, nebo vliv poměru reaktantů<sup>48</sup>.

Při přípravě disperze nanočástic se využívají dvě hlavní metody: dispergační a kondenzační. Metody přípravy lze také rozdělit na fyzikální, chemické a biologické. Fyzikální metody jsou obvykle sice jednoduché na provedení, zato jsou nákladné a často nelze ovlivnit ani velikosti částic. Biologické metody (například jsou to mikrobiální inkubace nebo redukce extrakty z rostlin nebo hub) jsou v dnešní době rozvíjené, protože bývají šetrné k životnímu prostředí a nanočástice se pak mohou bezpečněji použít v medicíně. Jsou dnes dobře reprodukovatelné, nenákladné s vysokým výtěžkem, ale pomalé a pracné. Chemické metody přípravy jsou jednoduché a efektivní.<sup>9,11</sup>

Dispergační metody jsou takové, kdy se mechanickým (mlýny), tepelným nebo chemickým působením naruší struktura objemového materiálu a připraví se menší částice. Touto metodou je složitější vytvořit přímo nanočástice a je obtížné kontrolovat velikost a tvar vznikajících částic, ale lze připravit prekurzory pro jejich snadnější přípravu. Příkladem dispergační metody je laserová ablace, ve které je na prekurzor fokusován paprsek pulzního laseru. Dochází k lokálnímu přehřátí vzorku až nad 1300 K, což vede k odtržení částic v povrchu vzorku. Rozklad prekurzoru je možné dále provést pomocí tepla, ultrazvukem, UV nebo gama zářením.<sup>49</sup>

Kondenzačními metodami mohou vznikat částice už definovaných tvarů a velikostí a postupuje se tak, že se jednotlivé atomy skládají do větších celků působením fyzikálních nebo chemických dějů. Při přípravě nanočástic je možné využít různých chemických dějů, jako jsou oxidačně-redukční, srážecí nebo hydrolytické.<sup>9,11,50</sup>

Nejčastěji se se setkáváme s chemickou redukcí stříbrných sloučenin, protože existuje řada možností jak připravit nanočástice různých tvarů a velikostí. Jako výchozí sloučenina se

běžně používá dusičnan stříbrný, který se může převést na kationt diaminstříbrný přidávkem amoniaku. Výběr redukčního činidla ovlivňuje velikosti výsledných nanočástic, stejně jako použití stabilizačního činidla. Jako redukční činidla lze použít redukující cukry, kyselinu askorbovou, citrát sodný nebo tetrahydridoboritan sodný ( $\text{NaBH}_4$ ). V syntéze je možné použití citrátu sodného jako stabilizačního činidla a vzniklé nanočástice je možné ovlivnit použitou reakční teplotou<sup>47,51</sup>.

**Redukující cukry** se používají v Tollensově procesu syntézy nanočástic, kde se stříbro redukuje z diaminstříbrného komplexu. Menší nanočástice jsou vytvářeny silnějšími redukujícími cukry, jako jsou aldosity. Ketosy jsou obecně slabší redukční činidla.<sup>50,52</sup>

Při použití **tetrahydridoboritanu sodného**, který je velmi silné redukční činidlo, pro redukcí stříbra z roztoku dusičnanu sodného, se vytváří více kritických zárodků pro růst nanočástic, což vede ke tvorbě malých částic.<sup>50</sup> Takto je možné připravit nanočástice o velikostech 2 – 50 nm. Při této metodě je vhodné použití ledově chladného roztoku tetrahydridoboritanu sodného, protože teplota značně ovlivňuje průběh této reakce.<sup>53</sup> Tato metoda byla provedena pro přípravu nanočástic stříbra pro využití v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii.

Redukcí **citrátem sodným**, které je mnohem slabší redukční činidlo, byly získány nanočástice s širokou velikostní distribucí.<sup>54</sup> Tato reakce probíhá dodáním tepla, směs se přivede k varu a tím je zahájen proces nukleace. Přidání vodného roztoku amoniaku v průběhu reakce se vytvoří komplex diaminstříbrný a to brání vzniku více kritických zárodků, což vede k menší polydisperzitě vzniklé disperze nanočástic. Citrát sodný zároveň slouží jako stabilizační činidlo a nanočástice jsou stabilní několik měsíců.<sup>55</sup> Bylo prokázáno, že polyakrylová kyselina svými dlouhými řetězci ovlivňuje nejen počáteční vznik zárodečných center ale také i další růst nanočástic během syntézy.<sup>46</sup>

### 3. Experimentální část

V této kapitole bude popsána příprava výchozího vzorku nanočástic stříbra, vícekroková syntéza nanočástic stříbra a následně bude studována katalytická aktivita připravených nanočástic na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu. Důraz bude kladen na vliv velikosti nanočástic stříbra na rychlost reakce.

#### 3.1 Chemikálie

Pro přípravu disperze nanočástic stříbra byly použity následující chemikálie. Dusičnan stříbrný  $\text{AgNO}_3$  ( $\geq 99,0\%$ , Sigma-Aldrich), tetrahydridoboritan sodný  $\text{NaBH}_4$  ( $\geq 98\%$  Sigma-Aldrich), amoniak  $\text{NH}_3$  (28-30% vodný roztok, Sigma-Aldrich), kyselina polyakrylová ( $M = 1200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 45% vodný roztok, Sigma-Aldrich) a ethanol (95% denaturovaný methanolem, Tereos TTD, a. s.).

Pro vícekrokovou syntézu pak byly navíc použity následující chemikálie. Citrát sodný (dihydrát, 99%, Lach-Ner), kyselina citronová (bezvodá, 99,9%, Penta) a kyselina askorbová (99,5%, Penta).

Ke studiu katalytické aktivity byly použity následující chemikálie: tetrahydridoboritan sodný  $\text{NaBH}_4$  ( $\geq 98\%$  Sigma-Aldrich), 4-nitrofenol (99%, Chemapol). Ve všech krocích uvedených experimentů byla použita demineralizovaná voda připravená pomocí přístroje AQUAL 29 (Merci) o čistotě  $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.2 Přístrojové vybavení

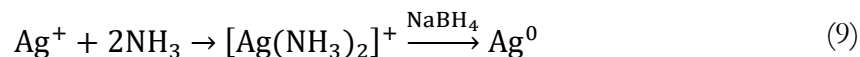
Nanočástice stříbra byly charakterizovány za využití následujících přístrojů a dalšího laboratorního vybavení. Chemikálie byly váženy na analytických vahách (AND MH 120, Japonsko). Pro dávkování reaktantů byly použity poloautomatické pipety (Vitrum) a jednorázové pipetovací nástavce (Eppendorf). Syntéza byla prováděna v termostatu MaXircu CL-8 (Witeg, Německo). K odstředění větších částic při charakterizaci a přechodu do kroku zvětšování byla použita centrifuga (Eppendorf Centrifuge 5702) na 20 minut při 4 400 otáčkách za minutu. Nanočástice stříbra byly připravovány za neustálého míchání na elektromagnetické míchačce MR 1 000 (Heildolph Instruments).

UV-Vis spektra připravených koloidů byla zaznamenána na spektrofotometru Specord S 600 (Analytic Jena AG, Německo). Pomocí tohoto přístroje byla také studována kinetika modelové katalytické reakce. Velikost a polydisperzita syntetizovaných nanočástic stříbra byla měřena pomocí přístroje Zetasizer Nano ZS (Malvern, Spojené království).

Velikost, morfologie a polydisperzita nanočástic byla taky zjištěna ze snímků pořízených transmisním elektronovým mikroskopem JEL 2010 (Jeol, Japonsko). Snímky uvedené v této bakalářské práci pořídil doc. RNDr. Aleš Panáček, PhD. a Mgr. Jana Stráská.

### 3.3 Postup přípravy nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra byly připraveny redukcí diaminstříbrného komplexu za snížené teploty (-5°C) pomocí tetrahydridoboritanu sodného podle rovnice (9). Při přípravě byl využit upravený postup, který použila ve své bakalářské práci z roku 2017 Bártová<sup>56</sup>.



Jelikož voda při 0°C zamrzá, byl jako reakční prostředí v kryostatu použit 20% ethanol (V/V) ve vodě. Jako stabilizační činidlo byl do reakční směsi přidán 1% (m/m) roztok kyseliny polyakrylové ( $M_r = 1\ 200$ ) ve vodě. Zásobní roztoky reaktantů jsou uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2: Zásobní roztoky pro přípravu nanočástic stříbra při teplotě -5°C

Zásobní roztok	Navážka/Objem	Celkový objem [ml]	Koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^3$ ]
AgNO <sub>3</sub>	0,085 g	100	0,005
NH <sub>3</sub> OH	0,325 ml	100	0,025 (v 50% V/V ethanolickém roztoku)
NaBH <sub>4</sub>	0,019 g	100	0,005

Do kádinky umístěné v kryostatu bylo postupně pipetováno 5 ml vodného roztoku AgNO<sub>3</sub>, 5 ml ethanolického roztoku NH<sub>3</sub> a 2,5 ml vodného roztoku kyseliny polyakrylové. Dále bylo do kádinky přidáno 5 ml ethanolu (95%) a 6,5 ml vody a reakční směs byla poté vychlazena na -5°C. Po vytemperování byl přikapán 1 ml ledově chladného roztoku NaBH<sub>4</sub>, který byl pro přípravě ponechán minimálně 20 minut ustálit. Rychlost přikapávání byla přibližně 0,2 ml/min a reakční směs byla po celou dobu míchána vnějším míchadlem se skleněnou vrtulí. Koloid rychle změnil barvu na žluto-hnědou a byl míchán ještě dalších 10 minut po dokončení přikapávání NaBH<sub>4</sub> pro dokončení redukce. Takto připravená disperze nanočástic (AgNP1) byla použita v následujícím kroku syntézy.

Koloid byl ponechán volně na vzduchu, aby se ohřál na laboratorní teplotu a poté bylo změřeno UV-VIS spektrum při 10násobném zředění v křemenné kyvetě. Dále byl koloid charakterizován pomocí metody DLS a byly odebrány vzorky pro transmisní elektronovou mikroskopii.

### 3.4 Vícekroková příprava nanočástic stříbra

Při zvětšování se postupovalo podle upraveného postupu Zieglera a Eychmüllera<sup>57</sup>, kteří tento postup použili pro zvětšování nanočástic zlata. Jako redukční činidlo byla použita kyselina askorbová a jako sekundární redukční a stabilizační činidlo citrát sodný. Díky použití slabšího redukčního činidla se stříbro redukovalo přednostně na částicích z prvního kroku a nové zárodky byly také vytvářeny ale méně. Vzorek připravený podle postupu v předchozí kapitole (AgNP1) byl použit jako zárodečný systém pro syntézu nanočástic, které měly větší rozměry. V následujícím kroku této syntézy byl vždy použit koloid připravený v předchozím kroku.

Disperze nanočástic AgNP1 byla v centrifuze na nejvyšších otáčkách odstředována po dobu 20 minut a 4 ml takto upravené disperze byly zředěny v kádince na 20 ml (roztok Z). Byly připraveny zásobní roztoky 1-3, jejichž složení je znázorněno v tabulce 3, které byly použity pro všechny kroky syntézy.

Tabulka 3: Složení zásobních reakčních roztoků 1-3 použitých pro vícekrokovou syntézu nanočástic

	Chemikálie	Navážka [g]	Celkový objem [ml]	Koncentrace [% m/m]
<b>1</b>	AgNO <sub>3</sub>	0,1	50	0,2
<b>2</b>	Citrát sodný	0,5	50	1
	Kyselina citronová	0,025		0,05
<b>3</b>	Kyselina askorbová	0,5	50	1

V jedné kádince (A) byl 1 ml roztoku 1 doplněn vodou na 4 ml a ve druhé (B) bylo 125 µl roztoku 2 a 250 µl roztoku 3 doplněno vodou na 1,5 ml. Roztoky A a B byly po dobu 45 min pomalu přikapávány do roztoku Z za neustálého míchání. Po dokončení přikapávání byla reakční směs přivedena k varu a ponechána se vařit pod zpětným chladičem a za míchání po dobu 30 minut. Takto připravená disperze (AgNP2) byla ponechána na vzduchu vychladnout na laboratorní teplotu a poté charakterizována stejným způsobem jako disperze AgNP1.

Následovaly další tři zvětšování, ve kterých se vždy 4,5 ml nanočástic připravených v předešlém kroku zředilo do objemu 20 ml a dále se postupovalo jako při prvním zvětšování

s tím rozdílem, že roztoků 1-3 bylo použito poloviční množství. Relativní poměr objemů roztoku dusičnanu stříbrného, kyseliny askorbové a citrátu sodného byl vždy 8:2:1. Objemy reaktantů pro přípravu následujících koloidů jsou uvedeny v tabulce 4.

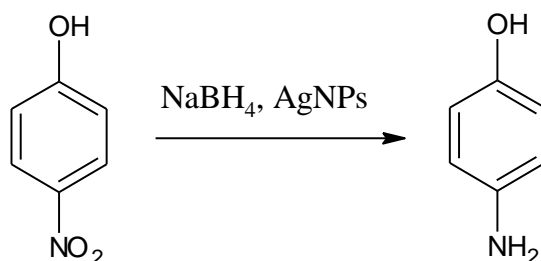
Tabulka 4: Objemy roztoků Z (koloid připravený v předchozím kroku), 1 ( $\text{AgNO}_3$ ), 2 (citrát sodný) a 3 (kyselina askorbová) ve všech čtyřech krocích syntézy.

Koloid	Z [ml]	1 [ml]	2 [ml]	3 [ml]
AgNP2	4	1	0,125	0,25
AgNP3	4,5	0,5	0,0625	0,125
AgNP4	4,5	0,5	0,0625	0,125
AgNP5	4,5	0,5	0,0625	0,125

Po skončení varu byly všechny koloidy ponechány vychladnout při laboratorní teplotě a poté byly změřeny UV-VIS spektra v plastové kyvetě při 10násobném zředění. Velikost a polydisperzita byly měřené pomocí metody DLS v plastové kyvetě bez zředění. Všechny vzorky byly odeslané na TEM a ze snímků byla odečtena velikost, polydisperzita a tvar nanočástic. Všechny naměřené parametry jsou diskutovány v kapitole *Výsledky a diskuze*.

### 3.5 Kinetický experiment

Katalytická aktivita všech pěti připravených disperzí byla studována na modelové katalytické reakci založené na redukci 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným na 4-aminofenol<sup>58</sup>. Modelovou reakci zobrazuje schéma na Obrázku 3.



Obrázek 3: Schéma modelové reakce redukce nitrofenolu na aminofenol za katalýzy nanočásticemi stříbra

Zásobní roztoky chemikálií, které byly použité během všech experimentů, jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Seznam zásobních roztoků použitých při kinetickém experimentu

Chemikálie	Navážka [g]	Celkový objem [ml]	Koncentrace [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
NaBH <sub>4</sub>	0,019	50	$10\cdot 10^{-3}$
4-nitrofenol	0,010	50	$1,5\cdot 10^{-3}$

Do plastové kyvety bylo pipetováno 90  $\mu\text{l}$  roztoku 4-nitrofenolu a 30  $\mu\text{l}$  koloidu o koncentraci  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ . Potom bylo do kyvety přidáno 1,28 ml destilované vody. Reakce byla zahájena přidáním 1,6 ml roztoku tetrahydridoboritanu sodného a kyveta byla rychle umístěna do spektrofotometru. Kinetické měření bylo provedeno za laboratorní teploty. Reakce byly ukončené během 15-30 minut, což indikovalo odbarvení dříve nažloutlého roztoku. Experimenty pro každou disperzi byly vykonávány třikrát a stejným postupem byl poté měřen kontrolní vzorek bez přítomnosti katalyzátoru.



## 4. Výsledky a diskuze

Předmětem této práce bylo studium katalytické aktivity nanočástic stříbra. Nanočástice byly připraveny redukcí tetrahydridoboritanem sodným v prostředí 20% ethanolu, které umožnilo snížit reakční teplotu na  $-5^{\circ}\text{C}$ . Vzniklé nanočástice pak byly zvětšovány postupem více krokové syntézy pomocí slabšího redukčního činidla. Připraveno bylo celkem 5 disperzí s postupně se zvětšující velikostí nanočástic. Tyto disperze byly charakterizovány řadou technik a výsledky této charakterizace jsou uvedeny v následující části této kapitoly.

Velikost nanočástic byla zjištěna pomocí metody dynamického rozptylu světla na přístroji Zeta Sizer Nano ZS a pomocí snímků z transmisního elektronového mikroskopu. Ze snímku byly sestaveny histogramy velikostní distribuce nanočástic a z nich byla poté vypočítána průměrná velikost nanočástic (10), směrodatná odchylka (11) a polydisperzita (12), kde  $x_i$  je naměřená hodnota,  $h_i$  je četnost výskytu dané hodnoty a  $N$  je počet měření.

$$\bar{d} = \frac{\sum x_i h_i}{N} \quad (10)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum h_i (x_i - \bar{d})^2} \quad (11)$$

$$P_d = \left(\frac{\sigma}{\bar{d}}\right)^2 \quad (12)$$

Dále jsou uvedené UV/VIS spektra připravených koloidů s vyznačeným absorpčním maximem.

V další části této kapitoly jsou znázorněny výsledky kinetických experimentů. Bude znázorněna časová závislost absorbance v průběhu modelové reakce katalyzované jednotlivými disperzemi. Z poklesu absorpčního píku (měřeno pro vlnovou délku 400 nm) v čase byla podle kinetiky reakce prvního řádu vypočítána rychlostní konstanta reakce katalyzované i nekatalyzované. Byla vypočítána průměrná hodnota a směrodatná odchylka a aktivitní parametr  $\kappa$  podle vzorce (13), kde  $k$  je rychlostní konstanta a  $m$  je hmotnost nanočástic stříbra

$$\kappa = \frac{k}{m} \quad (13)$$

## 4.1 Charakterizace nanočástic stříbra

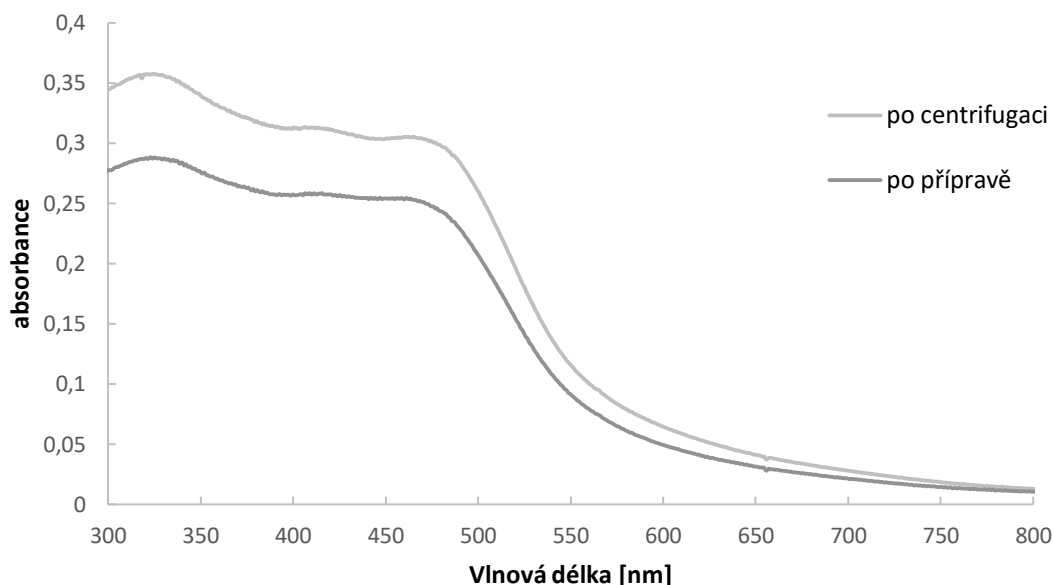
Jedním z cílů této práce bylo připravit nanočástice o dostatečně malé velikosti, aby mohly být tyto nanočástice zvětšovány a aby bylo studium katalytické aktivity důslednější z hlediska vyhodnocení závislosti katalytické aktivity na velikosti částic. Pro tento účel bylo vyzkoušeno několik různých postupů, které obměňovaly rychlost přikapávání redukčního činidla nebo který z reaktantů byl přikapáván do druhého, dále bylo vyzkoušeno použití citrátu sodného jako stabilizačního činidla a jako slabšího sekundárního redukčního činidla a přidání kyseliny polyakrylové jako stabilizačního činidla.

Nakonec byl vybrán postup dle Bártové, který se zdál jako nejvhodnější pro tento účel. V práci byla dosažena velikost nanočástic až 3,4 nm při teplotě  $-5^{\circ}\text{C}$ <sup>56</sup>. Protože stačilo dosáhnout jen teploty  $-5^{\circ}\text{C}$ , nebylo potřeba prostředí 50% (m/m) ethanolu a postačilo 20% (m/m), bylo upraveno množství vody a ethanolu přidávaného do reakční směsi. Místo 7,5 ml ethanolu bylo přidáno 5 ml a místo 4 ml vody bylo přidáno 6,5 ml. Přidávaný roztok amoniaku byl připraven v 50% ethanolu, aby bylo zachováno prostředí.

Pro řízenou syntézu byl vybrán postup pro řízenou syntézu nanočástic stříbra podle Zieglera a Eychmüllera.<sup>57</sup> Tento postup využívá k redukci kyselinu askorbovou a jako stabilizační činidlo citrát sodný. Zahříváním reakční směsi je aktivován zrací proces, který vedl ve třech krocích k produkci nanočástic zlata o velikosti až 150 nm.<sup>57</sup>

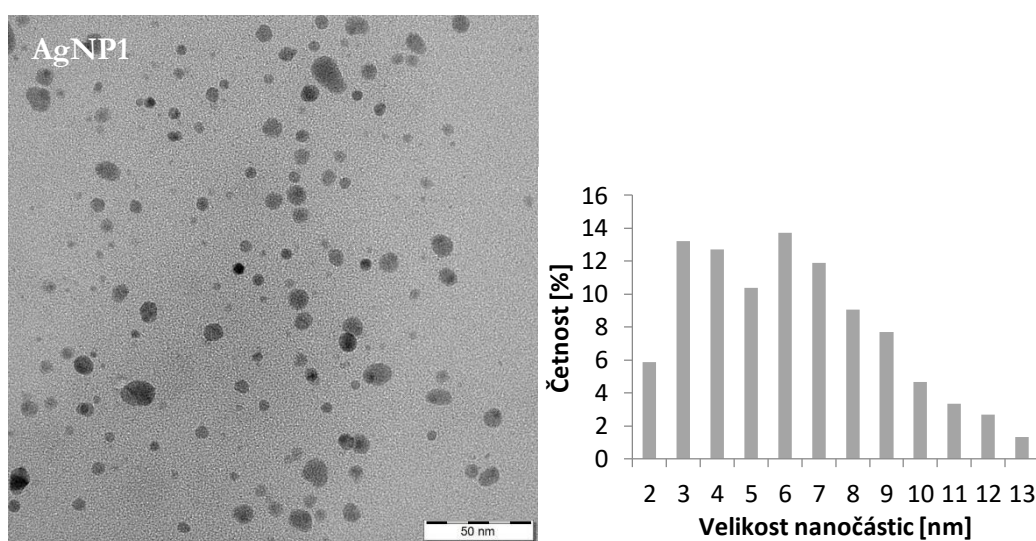
Pro tuto bakalářskou práci byl postup aplikovaný na stříbro, proto byl místo kyseliny tetrachlorozlatité použit dusičnan stříbrný o stejné koncentraci jako růstový roztok v citované práci. Dále byly upraveny množství reakčních roztoků, aby bylo produkováno co největší množství disperzí s různými velikostmi nanočástic. Poměr růstového roztoku, roztoku kyseliny askorbové a citátu sodného zůstal stále stejný – 8:2:1.

První vzorek byl připravený výše uvedeným postupem. Zaznamenaná UV/VIS spektra nevykazovala charakteristické absorpční maximum pro nanočástice stříbra (pod 400 nm), ale jsou patrné dva, v tomto případě tři, méně rozlišené píky. Jedno maximum se nachází kolem 320 nm a další v oblasti 450 nm. Druhý pík by mohl být vysvětlen přítomností agregovaných částic, nepříznivým vlivem směsného prostředí nebo částic, které nejsou sférické. Po odstředění disperze po dobu 25 minut je patrný nárůst absorbance. (Obr. 4)



Obrázek 4: UV/VIS spektra nanočástic stříbra AgNP1

S pomocí TEM snímku se bohužel nepodařilo vysvětlit zajímavý tvar UV/VIS spekter (Obr. 5), nanočástice stříbra se mají přibližně kulový tvar a velikost do 15 nm s maximem distribuce okolo 6 nm.

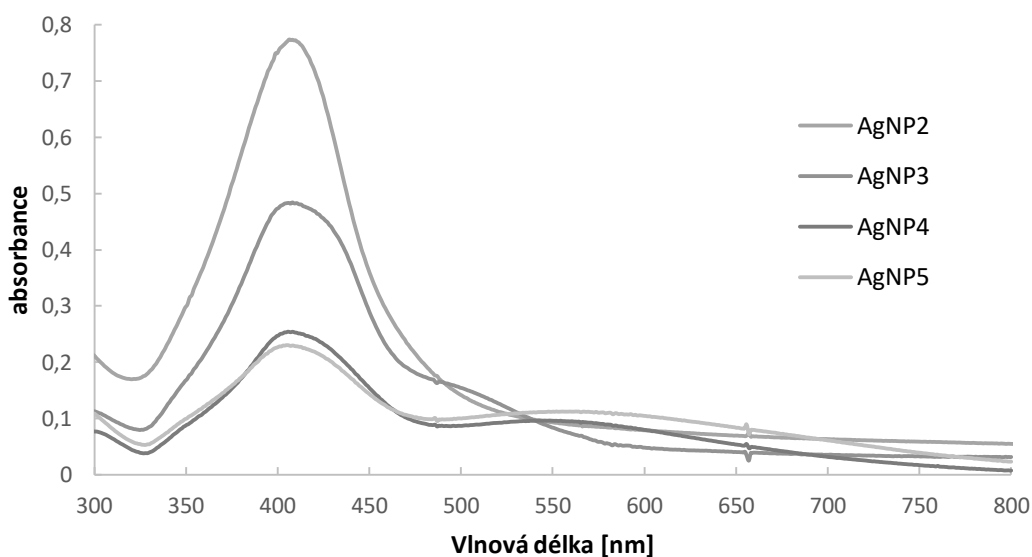


Obrázek 5: TEM snímek připravených nanočástic stříbra AgNP1 a něj určená velikostní distribuce

Z naměřených hodnot velikosti nanočástic pomocí metody DLS a vypočítaných z TEM snímku byla sestavena tabulka (Tab. 6). Obsažená je i vypočítaná odchylka od průměrné hodnoty a polydisperzita nanočástic. Tyto hodnoty byly vypočítány na základě TEM snímků podle rovnic (11, 12).

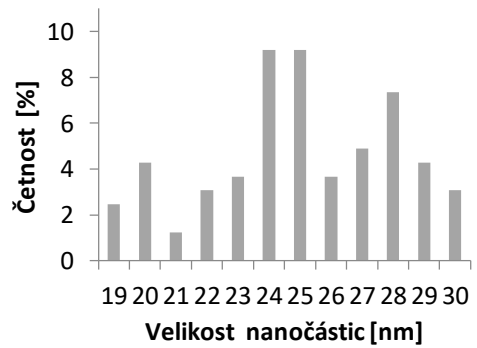
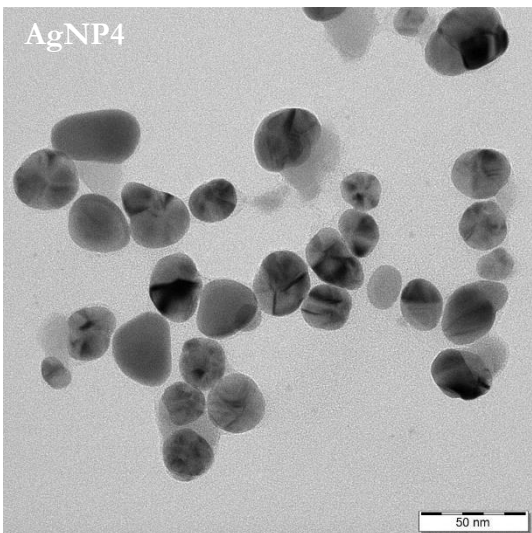
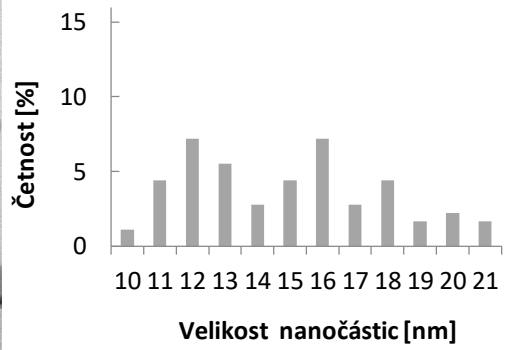
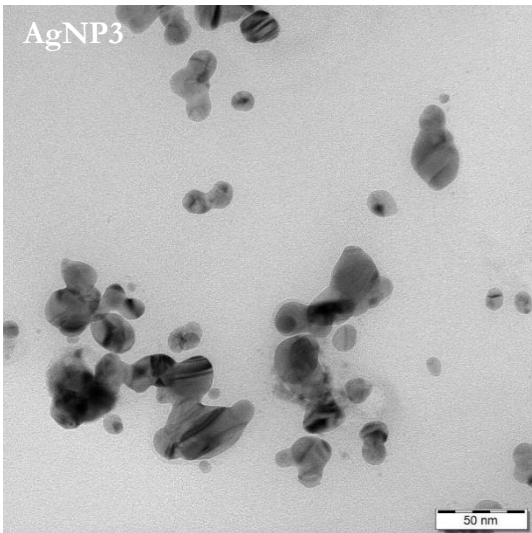
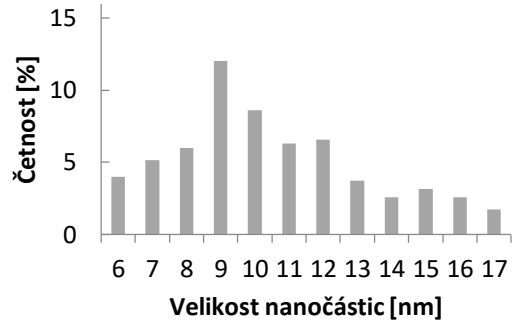
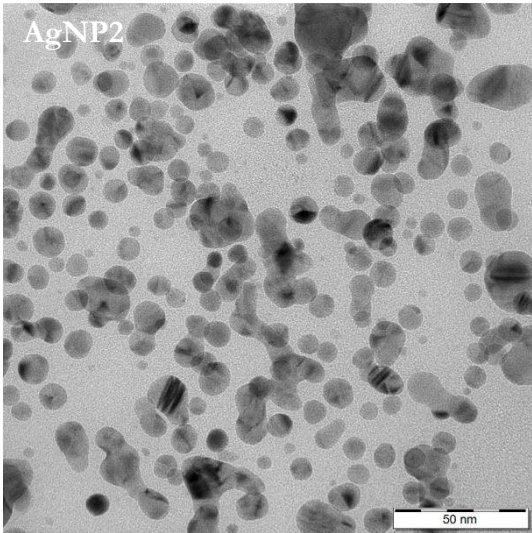
Po prvním zvětšovací koku je z UV/VIS spektra patrné, že došlo k významné změně ve složení disperze, v morfologii nebo velikosti nanočástic. Nanočástice stříbra zvětšené

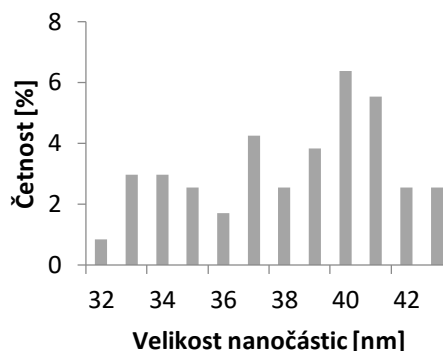
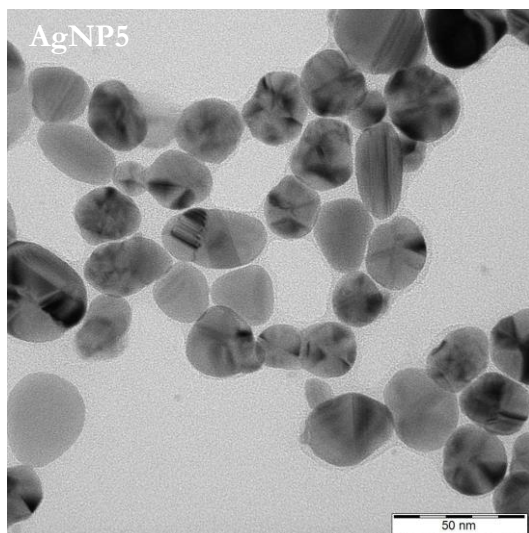
v prvním kroku řízené syntézy vykazují již typické absorpční maximum povrchového plasmonu nanočástic stříbra v oblasti 400 nm. Třetí vzorek disperze, připravené v druhém kroku řízené syntézy vykazuje další posun absorpčního maxima k červené oblasti. UV/VIS spektrum zobrazuje tento posun (ze 406,5 nm k 408 nm) a také i vytvoření sekundárního píku v oblasti 500 nm, který naznačuje vytvoření dalších velikostních tříd nanočástic. Disperze AgNP4 a AgNP5 vykazují značný pokles absorbance v oblasti absorpčního maxima. (Obr. 6)



Obrázek 6: UV/VIS spektra nanočástic stříbra AgNP2

Na snímcích z transmisního elektronového mikroskopu je potvrzený růst nanočástic. Je patrná i agregace některých nanočástic na snímcích disperze AgNP2 a AgNP3. Taktéž je zde zřejmý vznik více velikostních tříd na snímku disperze AgNP3. Disperze zvětšované ve třetím a čtvrtém kroku řízené syntézy - AgNP4 a AgNP5 se zdají mnohem více uniformní a stabilnější než předchozí. Z TEM snímků byly vytvořené histogram velikostních distribucí, které jsou uvedené vedle obrázků. (Obr. 7-10)





Obrázek 7-10: TEM snímky připravených nanočástic stříbra AgNP2, AgNP3, AgNP4 a AgNP5 a nich určená velikostní distribuce

V tabulce 6 jsou uvedeny získané hodnoty absorpčního maxima pomocí UV/VIS spektroskopie, velikosti nanočástic a polydisperzity získané pomocí metody DLS a vypočtené z TEM snímku pro disperze připravené ve čtyřech krocích řízené syntézy nanočástic stříbra - AgNP2, AgNP3, AgNP4 a AgNP5.

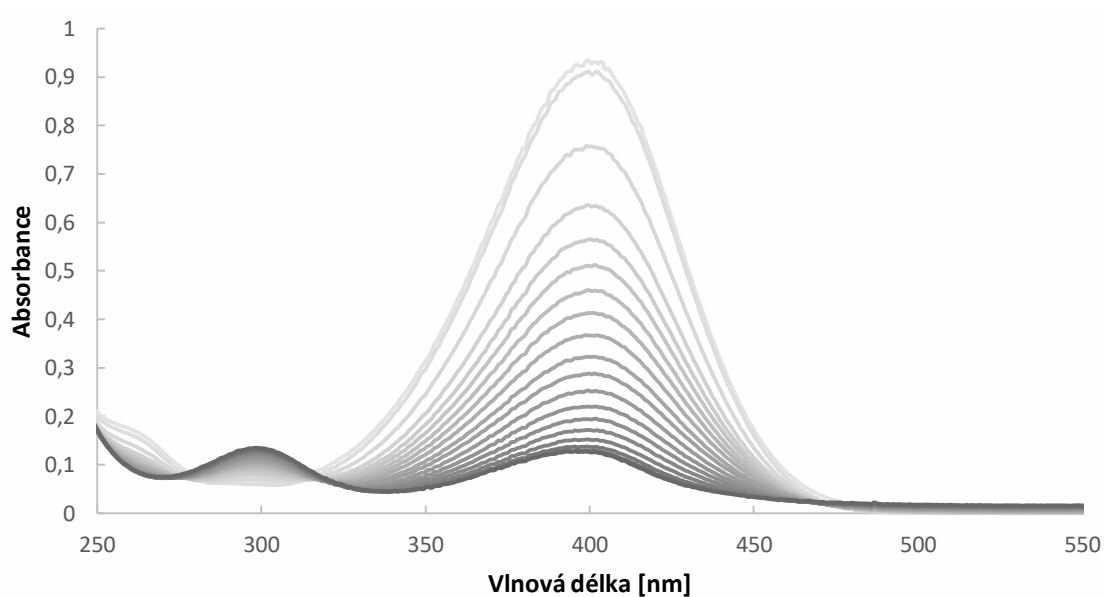
Tabulka 6: Absorpční maxima píku určených pomocí UV/VIS spektroskopie, velikost nanočástic stříbra AgNP1-AgNP5 získaných pomocí TEM snímků a metodou DLS

	Absorpční maximum [nm]	Velikost částic (TEM) [nm]	Polydisperzita (TEM)	Velikost částic (DLS) [nm]	Polydisperzita (DLS)
AgNP1	323; 415; 464	$5,96 \pm 3,09$	0,268	1,674	0,782
AgNP2	406,5	$10,77 \pm 7,73$	0,516	11,44	0,575
AgNP3	408	$21,8 \pm 14,23$	0,426	15,3	0,186
AgNP4	405	$24,39 \pm 9,04$	0,137	27,2	0,550
AgNP5	405,5	$41,43 \pm 19,62$	0,224	42,3	0,596

## 4.2 Katalytická aktivita nanočástic stříbra

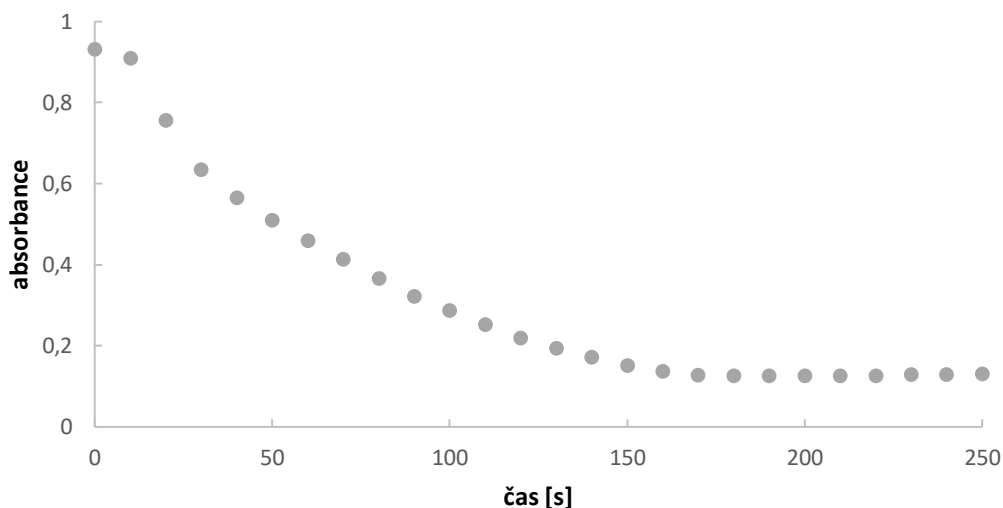
Po přípravě nanočástic stříbra byla studována jejich katalytická aktivita. Experimenty byly provedeny pro všechny připravené disperze a probíhaly podle postupu popsaného v Praktické části, redukcí 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným. Během každého experimentu, který trval 20 minut, byl sledován pokles absorbance v absorpčním maximu 4-nitrofenolu ( $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 18\,300 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>59</sup>. Z UV/VIS spekter je možné sledovat i narůstající pík v oblasti 300 nm, který odpovídá narůstající koncentraci vznikajícího 4-aminofenolu v reakční směsi v kyvetě.

Ukázka změny absorbance během průběhu reakce je znázorněna na obrázku 8. Jde o redukcí 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným katalyzovanou nanočásticemi stříbra připravenými v prvním kroku řízené syntézy podle Zieglera a Eychmüllera – AgNP2. Záznamy v případě ostatních reakcí vypadaly obdobně. Konec reakce byl indikován opticky odbarvením reakční směsi a nárůstem absorpčního píku při vlnové délce 300 nm.



Obrázek 8: Graf časově závislé změny absorbance na vlnové délce pro redukcí 4-nitrofenolu katalyzované AgNP2

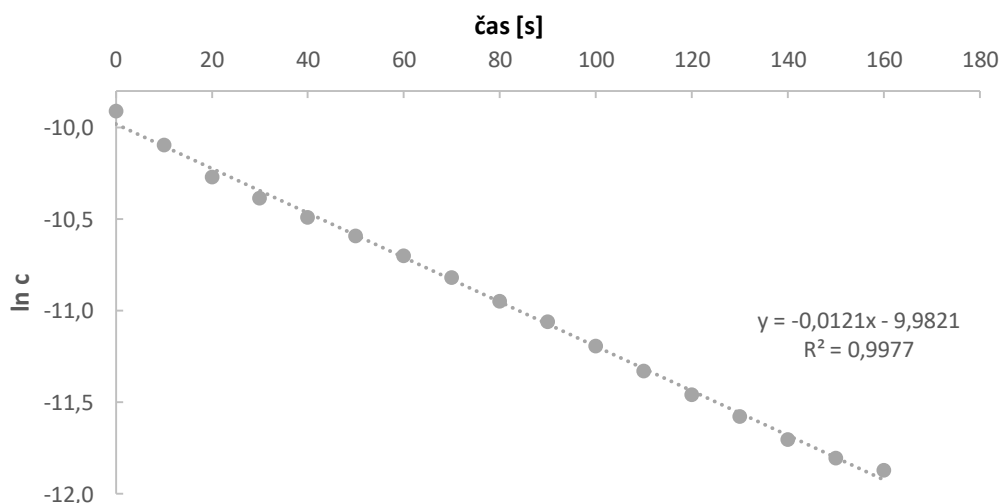
K vyhodnocení kinetického experimentu byl nejprve sestrojen graf absorbance jako funkce času (Obr. 9) při vlnové délce 400 nm. Znázorněný je opět ukázkový graf pro katalýzu pomocí AgNP2. Data pro obrázek 9 byla získána z dat obrázku 8.



Obrázek 9: Graf změny absorbance 4-nitrofenolu během kinetického experimentu při vlnové délce 400 nm

Dále byl sestrojen graf závislosti logaritmu koncentrace 4-nitrofenolu na čase reakce (Obr. 10). Na obrázku je opět jen ukázkový graf závislosti z hodnot pro reakci katalyzovanou AgNP2. Pro lineární regresi se pracovalo pouze s hodnotami absorbance po uplynutí indukční periody na začátku reakce až do okamžiku jejího ukončení. Koncentrace 4-nitrofenolu byla vypočítána s pomocí Lambert-Beerova zákona (6), jelikož absorbance je přímo úměrná koncentraci a měření probíhalo v 1 cm kyvetě.

$$A = \epsilon cd \quad (6)$$



Obrázek 10: Graf časové závislosti logaritmu koncentrace 4-nitrofenolu pro reakci katalyzovanou AgNP2



Kinetická křivka (Obr. 10) byla vyhodnocena podle kinetiky prvního řádu, rychlostní konstanta byla odečtena z rovnice lineární regrese (14), která se rovná směrnici přímky.

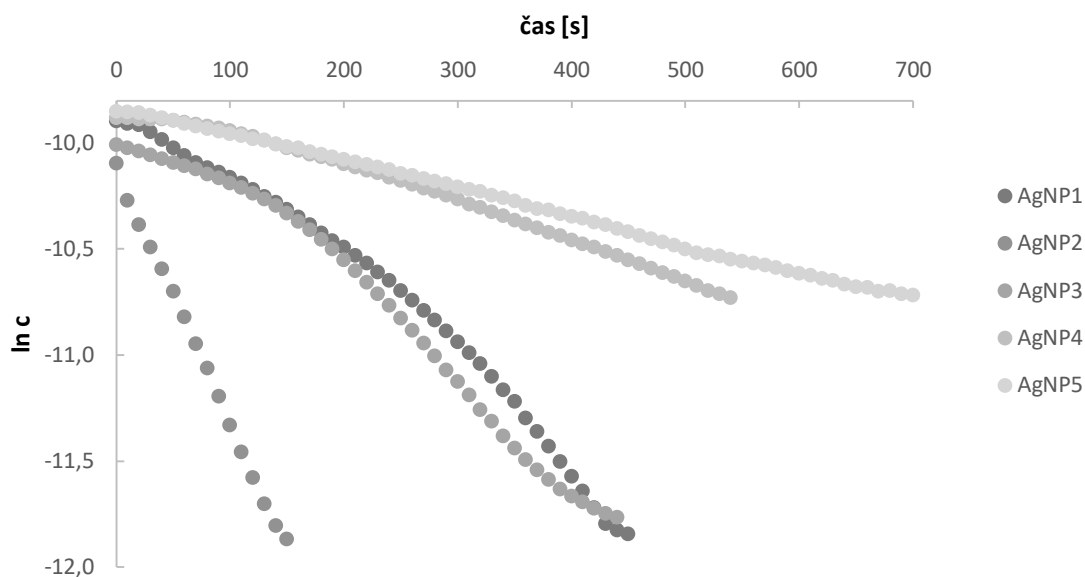
$$\ln c_A = \ln c_0 - kt \quad (14)$$

V systému, který neobsahoval nanočástice stříbra reakce probíhala, ale mnohem pomaleji. Průměrná hodnota rychlostní konstanty ze tří experimentů je uvedena v tabulce 8. Z hodnot byla vypočítána i směrodatná odchylka podle rovnice (11). V tabulce 7 jsou zobrazené i průměrné hodnoty velikosti nanočástic, které byly získané z analýzy snímků z transmisní elektronové mikroskopie.

Tabulka 7: Průměrná hodnota rychlostní konstanty modelové reakce redukce 4-nitrofenolu tetrahydridboritanem sodným s a bez přítomnosti nanočástic stříbra jako katalyzátoru vypočítané ze změny absorbance v čase a směrodatná odchylka

	Velikost částic (TEM) [nm]	Rychlostní konstanta [s <sup>-1</sup> ]	Směrodatná odchylka
<b>AgNP1</b>	5,96 ± 3,09	0,00317	0,00077
<b>AgNP2</b>	10,77 ± 7,73	0,01380	0,00190
<b>AgNP3</b>	21,8 ± 14,23	0,00283	0,00097
<b>AgNP4</b>	24,39 ± 9,04	0,00107	0,00042
<b>AgNP5</b>	41,43 ± 19,62	0,00118	0,00017
<b>blank</b>	-	0,00037	0,00006

Rychlostní konstanta je úměrná rychlosti reakce a odráží katalytickou aktivitu nanočástic. Z tabulky 8 vyplývá, že nejlepší katalyzátory jsou nanočástice v disperzi AgNP2, tedy nanočástice připravené v prvním kroku řízené syntézy a s rostoucí velikostí nanočástic klesala i rychlost reakce, kterou katalyzovaly. Disperze AgNP1 obsahuje menší nanočástice, proto je zajímavé, že jejich katalytická aktivita není tak velká. Katalytická aktivita nanočástic menších než 5 nm pravděpodobně není závislá na jejich velikosti. Kinetické křivky reakce katalyzované nanočásticemi stříbra jsou znázorněné v grafu na obrázku 11.



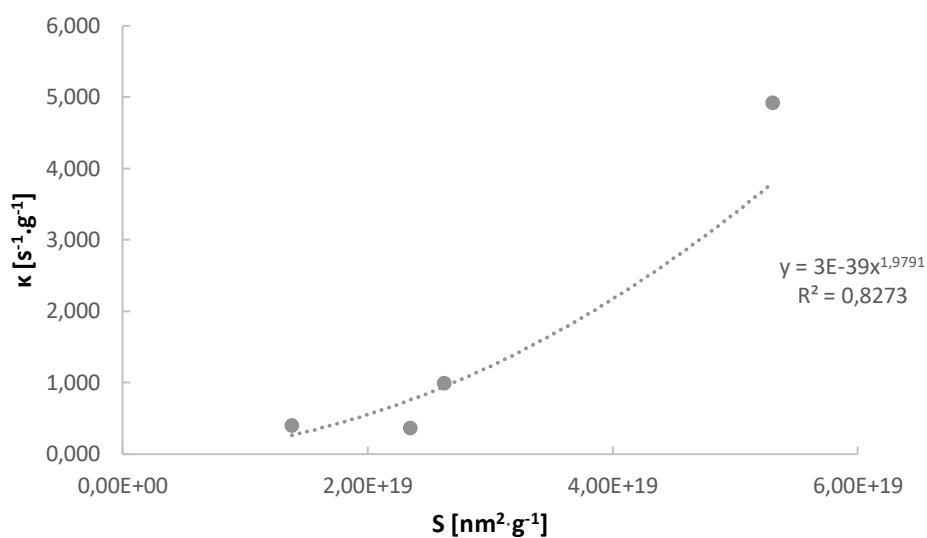
Obrázek 11: kinetické křivky redukce 4-nitrofenolu katalyzované nanočásticemi stříbra

Další porovnání katalytické aktivity nanočástic stříbra bylo realizované pomocí aktivního parametru  $\kappa$  (rovnice 13). Pro tento výpočet byla zjištěna hmotnost nanočástic  $m$  obsažených v disperzi pomocí molární hmotnosti stříbra ( $M_r = 107,87$ ). Dále byl vypočtený povrch  $S_0$ , objem  $V_0$  a hmotnost  $m_0$  jedné nanočástice pomocí hustoty stříbra ( $\rho = 10,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Z hodnoty  $m_0$  byl vypočtený počet nanočástic v systému  $N$  a nakonec i celkový povrch všech nanočástic v systému  $S_N$  a celkový povrch vztážený na hmotnost nanočástic v systému  $S_m$ . Všechny tyto hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Vypočítané parametry pro jednotlivé disperze nanočástic stříbra

	$m$ [mg]	$V_0$ [nm <sup>3</sup> ]	$S_0$ [nm <sup>2</sup> ]	$m_0$ [·10 <sup>-18</sup> g]	$N$ [·10 <sup>12</sup> ]	$S_N$ [m <sup>2</sup> ]	$S_m$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ [s <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
AgNP1	2,70	110,85	111,59	1,16	2327,5 8	0,2586	95,88	1,18
AgNP2	2,81	654,10	364,40	6,87	408,47	0,1488	53,06	4,92
AgNP3	2,86	5424,60	1493,01	56,96	50,20	0,0749	26,21	0,99
AgNP4	2,91	7596,86	1868,85	79,76	36,52	0,0683	23,43	0,38
AgNP5	2,97	37234,32	5392,37	390,96	7,59	0,0409	13,79	0,40

Porovnání aktivitních parametrů  $\kappa$  v závislosti na velikosti nanočástic stříbra je znázorněné na obrázku 12. Protože pro AgNP1 probíhá nejspíš jiný mechanismus reakce a navíc byly připraveny jinou metodou, byla hodnota aktivitního parametru této disperze vyřazena. Získaná závislost ukazuje na mechanismus podle Langmuira-Hinshelwooda, tedy, že nejprve dochází k adsorpci tetrahydridoboritanového iontu a nitrofenolu na povrch katalyzátoru a potom dochází k předání elektronů a redukce nitrofenolu na aminofenol. Z L-H modelu plyne, že rychlostní konstanta je závislá na povrchu částic  $k = f(S^2)$  resp.  $k = f(d^{-2})$ .<sup>58,60</sup>



Obrázek 12: Graf závislost aktivitního parametru disperzí AgNP2 - AgNP5 na ploše povrchu nanočástic vztahované na jejich hmotnost

## 5. Závěr

Cílem této práce bylo studium závislosti katalytické aktivity nanočástic stříbra na jejich velikosti. Nanočástice stříbra byly pro účely této práce připraveny redukcí diaminstříbrného komplexu pomocí tetrahydridoboritanu sodného za teploty  $-5^{\circ}\text{C}$  a v přítomnosti stabilizující látky kyseliny polyakrylové o molekulové hmotnosti 1 200. Dále byly připravené nanočástice zvětšovány vícekrokovou syntézou z původních nanočástic velikosti  $6 \pm 3$  nm ve čtyřech zvětšovacích krocích až na velikost  $41 \pm 20$  nm.

Připravené nanočástice byly charakterizovány typickými technikami UV/VIS spektroskopie, transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS). Obě metody syntézy vedly ke vzniku kulovitých nanočástic, v disperzích je však možné pozorovat vznik i nanočástic jiných tvarů, které mohly vzniknout nestejnou redukcí na povrchu již vzniklých zárodků. Během zvětšování byl patrný i nárůst polydisperzity připravených nanočástic, což může být vysvětleno agregací vzniklých nanočástic do větších celků a vznikem nových zárodečných center během zvětšovacího procesu.

Katalytická aktivita připravených nanočástic byla studována na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným. Experimenty byly vykonávány v plastové kyvetě (3 ml) a během celého průběhu reakce byla měřena absorpční spektra UV/VIS spektroskopii. Z průběhu spekter byl vypočten pokles absorpčního píku při 400 nm a byly vypočtené rychlostní konstanty a aktivní parametry.

Experimenty potvrdily, že rychlost modelové reakce se s narůstající plochou povrchu katalyzátoru zvyšovala. Výjimkou byly nanočástice disperze AgNP1, které přestože měly rozměry kolem 6 nm a největší specifický povrch (teoreticky  $95,99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), nevykazovaly katalytickou aktivitu vyšší než nanočástice disperze AgNP2 o velikosti 11 nm a teoretické specifické ploše povrchu  $53,06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Nanočástice AgNP2 se prokázaly jako nejlepší katalyzátor.

Z provedených experimentů není přesně jasné vysvětlení tohoto jevu. V literatuře je však naznačeno, že katalýza na povrchu nanočástic menších než 5 nm probíhá jiným mechanismem než Langmuir-Hinshelwoodovým. Autorka proto doufá, že tato bakalářská práce inspiruje další výzkum v této zajímavé oblasti.

## 6. Summary

The aim of this thesis is a study of catalytic activity of silver nanoparticles. Silver nanoparticles were prepared via reduction of diamminesilver(I) complex by sodium borohydride at temperature  $-5^{\circ}\text{C}$  in the presence of polyacrylic acid, with molecular weight 1 200, as a stabilizing agent. These "seed" nanoparticles were grown using four step process, the size of original nanoparticles  $6 \pm 3$  nm in diameter was grown by this process up to the size of  $41 \pm 20$  nm in diameter.

Prepared nanoparticles were characterized using typical techniques such as UV/VIS spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and with the help of dynamic light scattering method (DLS). Both synthesis methods lead to formation of spherical nanoparticles, however, there are observable nanoparticles with different shapes in the dispersion which could be the result of nonuniform reduction on the surface of already produced seeds. During the growth process, a surge of polydispersity of the prepared dispersions was observed, this could be explained as an aggregation of some produced nanoparticles into bigger objects and the creation of new seeds during a growth step.

The catalytic activity of the prepared nanoparticles was studied on a model reaction, reduction of 4-nitrophenole by sodium borohydride. Experiments were executed in plastic cuvette (3 ml) and the whole process was monitored by using UV/VIS spectroscopy to measure absorption spectra. From these spectra, a decrease of absorption peak at 400 nm was read and used to calculate rate constants and activity parameters.

Experiments proved that a rate of the model reaction increased with specific area of the catalyst. The exception was dispersion AgNP1 with nanoparticles' size around 6 nm in diameter and the largest specific area (theoretically  $95.99 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), which showed worse catalytic activity than nanoparticles in dispersion AgNP2 with sizes 11 nm in diameter and theoretical specific area  $53.06 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Nanoparticle AgNP2 were established as the best catalyst of all five prepared in this study.

Performed experiments didn't offer a clear explanation of this phenomenon. Literature hinted, however, that catalysis on a surface of nanoparticles smaller than 5 nm is running by other than Langmuir-Hinshelwood mechanism. The author hopes that this thesis will inspire a further research of this interesting problem.

## Reference

1. Alexander, J. W. History of the Medical Use of Silver. *Surg Inf (Larchmt)*. (2009), **10**(3), 289–292.
2. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. & Higgitt, C. The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. *Gold Bull*. 2007, **40**, 270–277.
3. Jirgensons, B., Straumanis, M. E., Hutchison, A. W. *A Short Textbook of Colloid Chemistry*. Elsevier. 1962.
4. Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Caltech's Engi Sci*. 1960, **23**(5), 22–36.
5. Prabhu, S., Poulouse, E. K. Silver Nanoparticles: Mechanism of Antimicrobial Action, Synthesis, Medical Applications, and Toxicity Effects. *Int Nano Lett*. 2012, **2**(1) [online].
6. Chen, D., Qiao, X., Qiu, X., Chen, J. Synthesis and Electrical Properties of Uniform Silver Nanoparticles for Electronic Applications. *J Mater Sci*. 2009, **44**(4), 1076–1081.
7. Sotiriou, G. A., Pratsinis, S. E. Engineering Nanosilver As an Antibacterial, Biosensor And Bioimaging Material. *Curr Opin Chem Eng*. 2011, **1**, 3–10.
8. Le Ru, E. C., Blackie, E., Meyer, M., Etchegoint, P. G. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *J Phys Chem C*, 2007, **111**, 13794–13803.
9. Bartovská, L., Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vydavatelství VŠCHT. 2005.
10. Takeo, M. *Disperse Systems*. Wiley-VCH. 1999.
11. Kvítek, L., Panáček, A. *Základy koloidní chemie*. Univerzita Palackého v Olomouci. 2007.
12. Komers, K. *Základy koloidní chemie*. Univerzita Pardubice, 1996.
13. Pouchlý, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vydavatelství VŠCHT. 2008.

14. Norde, W. *Colloids and Interfaces in Life Sciences*. CRC Press. 2003.
15. Novák, J. *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz*. Vydavatelství VŠCHT. 2016.
16. Nave, R. Blue Sky and Rayleigh Scattering. *HyperPhysics - Georgia State University* (2016).  
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/blusky.html>. (8.4.2019)
17. Kralchevsky, P. A., Danov, K. D., Denkov, N. D. Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry, 2nd*. CRC Press, 2002.
18. Augustyn, A. *et al.* Activation Energy. *Encyclopedia Britannica*  
<https://www.britannica.com/science/activation-energy>. (8.4.2019)
19. Matijević, E. Principles of Colloid and Surface Chemistry, *J Colloid Interface Sci*, 1979, **70**(2), 399
20. Adair, J. H., Suvaci, E., Sindel, J. Surface and Colloid Chemistry. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd*. Elsevier 2001
21. Kvítek, L., Pucek, R., Panáček, A., Soukupová, J. Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace. *NanoCon*. 2009.
22. Binnig, G., Rohrer, H. Scanning Tunetting Microscopy, *Surf Sci*. 1985, **152-153**, 17-26.
23. Joshi, M., Bhattacharyya, A., Ali, S. W. Characterization Techniques for Nanotechnology Applications in Textiles. *Indian J Fibre Text Res*. 2008, **30**(3), 304-317.
24. van Blaaderen, A., Vrij, A. Synthesis and Characterization of Colloidal Dispersions of Fluorescent, Monodisperse Silica Spheres. *Langmuir*. 1992, **8**(12), 2921-2931.
25. Perkampus, H.-H. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer. 1992.
26. Willets, K. A., Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu Rev Phys Chem*. 2007, **58**, 267-297
27. Comparison of Particle Sizing Methods. *CPS Instruments Europe*.  
[http://www.cpsinstruments.eu/pdf/Compare\\_Sizing\\_Methods.pdf](http://www.cpsinstruments.eu/pdf/Compare_Sizing_Methods.pdf). (9.4.2019)
28. Williams, D. B., Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer. 2009.

29. Transmission Electron Microscopes (TEM). *JEOL USA*.  
<https://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Transmission-Electron-Microscopes-TEM>.  
 (9.4.2019)
30. Amelinckx, S., Van Dyck, D., Van Landuyt, J., Van Tendeloo, G. *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. Wiley-VCH. 2007.
31. Nanakoidis, A. SEM and TEM: What's the Difference?, *Thermo Fischer Scientific*.  
<https://blog.phenom-world.com/sem-tem-difference>. (9.4.2019)
32. Agnihotri, S., Mukherji, S., Mukherji, S. Size-controlled Silver Nanoparticles Synthesized Over the Range 5-100 nm Using the Same Protocol and their Antibacterial Efficacy. *RSC Adv.* 2014, **4**, 3974-3983.
33. Caro, C., Castillo, P. M., Klippstein, R., Pozo, D., Zaderecko, A. P. Silver Nanoparticles: Sensing and Imaging Applications. *Silver Nanoparticles*. IntechOpen. 2010.
34. Lee, K-S., El-Sayed, M. A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J Phys Chem B*. 2006, **110**(39), 18220-19225.
35. Herrera, G., Padilla, A., Hernandez-Rivera, S. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation. *Nanomaterials*. 2013, **3**(1), 158-172.
36. Fleischmann, M., Hendra, P. J., McQuillan, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem Phys Lett*. 1974, **26**(2), 163-166.
37. Blackie, E. J., Le Ru, E. C., Etchegoin, P. G. Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nonresonant Molecules. *J Am Chem Soc*. 2009, **131**(40), 14466-14472.
38. Lambert, P. A. Bacterial Resistance to Antibiotics: Modified Target Sites. *Adv Drug Deliv Rev*, 2005, **57**(10), 1471-1485.
39. Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., Sharma, V. K., Nevečná, T., Zbořil, R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis,



- Characterization, and Their Antibacterial Activity. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(33), 16248–16253.
40. Magdassi, S., Bassa, A., Vinetsky, Y., Kamyshny, A. Silver Nanoparticles as Pigments for Water-Based Ink-Jet Inks. *Chem Mater*. 2003, **15**(11), 2208-2217.
  41. Fuller, S. B., Wilhelm, E. J., Jacobson, J. M. Ink-jet Printed Nanoparticle Microelectromechanical Systems. *J Microelectromechanical Syst.* 2002, **11**(1), 54-60.
  42. MEMS - díl 1. - Co to je a jak to vypadá? *Vývoj.HW.cz*.  
<https://vyvoj.hw.cz/clanek/2006111901>. (24.4.2019)
  43. Jana, S. Advances in Nanoscale Alloys and Intermetallics: Low Temperature Solution Chemistry Synthesis and Application in Catalysis. *Dalton Trans.* 2015, **44**(43), 18692-18717.
  44. Xu, R., Wang, D., Zhang, J., Li, Y. Shape-Dependent Catalytic Activity of Silver Nanoparticles for the Oxidation of Styrene. *Chem - An Asian J.* 2006, **1**(6), 888-893.
  45. Shiraishi, Y., Toshima, N. Colloidal Silver Catalysts for Oxidation of Ethylene. *J Mol Catal A Chem.* 1999, **141**(1-3), 187-192.
  46. Panáček, A., Pucek, R., Hrbáč, J., Nevečná, T., Šteffková, J., Zbořil, R., Kvítek, L. Polyacrylate-Assisted Size Control of Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity. *Chem Mater*. 2014, **26**(3), 1332–1339.
  47. Kvítek, L., Bártová, A., Pucek, R., Panáček, A., Soukupová, J., Zbořil, R. Low Temperature Synthesis of Silver Nanoparticles. *NanoCon*. 2018.
  48. Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M. Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N,N-Dimethylformamide. *Langmuir*. 1999, **15**(4), 948–951.
  49. Abou El-Nour, K. M. M., Eftaiha, A., Al-Warthan, A., Ammar, R. A. A. Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles. *Arab J Chem*. 2010, **3**(3), 135-140.
  50. Kvítek, L., Pucek, R., Panáček, A., Novotný, R., Hrbáč, J., Zbořil, R. The Influence of Complexing Agent Concentration on Particle Size in the Process of SERS Active Silver Colloid Synthesis. *J Mater Chem*. 2005, **15**(10), 1099-1105.

51. Shirtcliffe, N., Nickel, U., Schneider, S. Reproducible Preparation of Silver Sols with Small Particle Size Using Borohydride Reduction: For Use as Nuclei for Preparation of Larger Particles. *J Colloid Interface Sci.* 1999, **211**(1), 122-129.
52. Yin, Y., Li, Z., Zhong, Z., Gates, B., Xia, Y., Venkateswaran, S. Synthesis and Characterization of Stable Aqueous Dispersions of Silver Nanoparticles Through the Tollens Process. *J Mater Chem.* 2002, **12**(3), 522-527.
53. Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Albrecht, M. G. Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength. *J Chem Soc Faraday Trans 2.* 1979, **75**, 790-798.
54. Lee, P. C., Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *J Phys Chem.* 1982, **86**(17), 3391-3395.
55. Gorup, L. F., Longo, E., Leite, E. R., Camargo, E. R. Moderating Effect of Ammonia on Particle Growth and Stability of Quasi-Monodisperse Silver Nanoparticles Synthesized by the Turkevich Method. *J Colloid Interface Sci.* 2011, **360**(2), 355-358.
56. Bártová, A. *Studium přípravy nanočástic stříbra za snížené teploty* (Bakalářská práce). Univerzita Palackého v Olomouci, 2017.
57. Ziegler, C., Eychmüller, A. Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15-300 nm. *J Phys Chem C.* 2011, **115**, 4502-4506.
58. Suchomel, P., Kvítek, L., Pucek, R., Panáček, A., Halder, A., Vajda, Š., Zbořil, R. Simple Size-Controlled Synthesis of Au Nanoparticles and Their Size-Dependent Catalytic Activity. *Sci Rep.* 2018, **8**(1), 1-11.
59. Bowers, G. N., McComb, R. B., Christensen, R. G. & Schaffer, R. High-Purity 4-nitrophenol: Purification, Characterization, and Specifications for Use as a Spectrophotometric Reference Material. *Clin Chem.* 1980, **26**(6), 724-729.
60. Suchomel, P., Panacek, A., Pucek, R., Zboril, R., Kvítek, L. Synthesis of Small Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity in 4- Nitrophenol Reduction. *NanoCon*, 2013