

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Příprava anizotropních nanočástic stříbra a studium jejich
katalytické účinnosti**

Bakalářská práce

Autor:	Věra Szkanderová
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční

Olomouc 2016

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a veškeré zdroje, ze kterých jsem čerpala, jsou uvedeny v seznamu literatury.

V Olomouci dne

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Především bych chtěla poděkovat svému vedoucímu doc RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za cenné rady během celé práce a také za pořízení snímků z transmisního elektronového mikroskopu. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Janu Kolaříkovi za proměření koncentrací stříbra pomocí AAS. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za podporu během studia.

Bibliografické údaje

Autor	Věra Szkanderová
Název práce	Příprava anizotropních nanočástic stříbra a studium jejich katalytické účinnosti
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzita Palackého v Olomouci
Vedoucí práce	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2016
Abstrakt	Cílem této bakalářské práce byla příprava anizotropních nanočástic stříbra a nanokompozitu Ag@ZrO_2 . Anizotropní nanočástice byly připraveny dvoustupňovou redukcí pomocí borohydridu sodného a hydrazinu za přítomnosti hydrogencitranu draselného. Nanokompozitní částice Ag@ZrO_2 s obsahem anizotropních částic stříbra byly připraveny stejnou redukční metodou v prostředí nanočástic ZrO_2 . Připravené disperze anizotropních nanočástic stříbra byly charakterizovány pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS), UV-Vis spektroskopie a transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Nanokompozity byly taktéž charakterizovány pomocí TEM. Dále byla u disperzí anizotropních částic Ag a u kompozitů měřena jejich katalytická účinnost na modelové redukcí 4-nitrofenolu na aminofenol pomocí NaBH_4 .
Klíčová slova	anizotropní nanočástice stříbra, Ag@ZrO_2 , redukce, katalytická účinnost
Počet stran	58
Počet příloh	-
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Author	Věra Szkanderová
Title	Synthesis of anisotropic silver nanoparticles and study of their catalytic efficiency
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc
Supervisor	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Year of presentation	2016
Abstract	<p>The aim of this bachelor thesis was the preparation of anisotropic silver nanoparticles and Ag@ZrO₂ nanocomposites. These anisotropic nanoparticles were prepared in a two step reduction with sodium borohydride and hydrazine in the presence of potassium hydrogencitrate dihydrate. Nanocomposite particles of Ag@ZrO₂ containing anisotropic silver particles were prepared by the same reduction method in the environment of nanoparticles ZrO₂. The prepared dispersions of anisotropic silver nanoparticles were characterized by dynamic light scattering method (DLS), UV-Vis spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). Nanocomposites have also been characterized by TEM. Furthermore, catalytic efficiency of the anisotropic silver nanoparticles and nanocomposites was determined in a model reduction of 4-nitrophenol to aminophenol by NaBH₄.</p>
Key words	anisotropic silver nanoparticles, Ag@ZrO ₂ , reduction, catalytic efficiency
Number of pages	58
Number of appendices	-
Language	Czech

Obsah

Úvod	8
Teoretická část	10
1. Koloidní soustavy a jejich vlastnosti.....	10
1. 1 Rozdělení koloidních soustav	10
1. 2 Kinetické vlastnosti.....	11
1. 2. 1 Brownův pohyb.....	11
1. 2. 2 Difúze.....	11
1. 2. 3 Sedimentace	12
1. 3 Optické vlastnosti.....	12
1. 3. 1 Absorpce	12
1. 3. 2 Rozptyl	13
1. 4 Elektrické vlastnosti	14
1. 4. 1 Elektrická dvojvrstva	14
1. 4. 2 Elektrokinetické jevy	15
1.5 Reologické vlastnosti	16
1. 5. 1 Viskozita	16
1. 6 Stabilita koloidních soustav	17
1. 6. 1 Stabilizace soustav	17
2. Nanočástice stříbra	18
2. 1 Metody přípravy nanočástic stříbra.....	19
2. 1. 1 Kondenzační metody.....	19
2. 1. 1. 1 <i>Chemická redukce</i>	19
2. 1. 1. 2 <i>Fotochemická redukce</i>	20
2. 1. 2 Dispergační metody	20
2. 1. 2. 1 <i>Laserová ablace</i>	20
2. 2 Využití nanočástic stříbra.....	21
2. 2. 1 Katalýza	21
2. 2. 2 Antibakteriální aktivita.....	22
2. 2. 3 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)	22
2. 3 Anizotropní nanočástice stříbra.....	23
3. Kompozitní materiály	25
3.1 Nanokompozity	26

3.1.1 Ag@ZrO ₂	27
3.1.2 Ag@ZnO.....	27
3.1.3 Ag@Al ₂ O ₃	27
3.1.4 Ag@TiO ₂	28
3.1.5 Ag@SiO ₂	28
Experimentální část	29
4. Materiál a metody	29
4. 1 Chemikálie	29
4. 2 Experimentální vybavení	29
4. 3 Příprava nanočástic ZrO ₂	29
4. 4 Příprava anizotropních nanočástic stříbra a kompozitu Ag@ZrO ₂	30
4. 4 Katalytická aktivita koloidního stříbra a Ag@ZrO ₂	31
5. Výsledky a diskuze	33
5. 1 Příprava nanočástic ZrO ₂	33
5. 2 Příprava anizotropních nanočástic stříbra	33
5. 3 Vliv citranu na UV-Vis spektrum připravených disperzí.....	34
5. 4 Vliv přídavku dihydrogencitranu draselného na tvorbu anizotropních nanočástic stříbra.....	36
5. 5 Příprava kompozitů Ag@ZrO ₂	41
5. 6 Katalytická aktivita Ag@ZrO ₂ a anizotropních nanočástic.....	43
Závěr	50
Summary	52
Seznam použité literatury	52

Úvod

V dnešní době je výzkum v oblasti nanomateriálů a nanotechnologií na velkém vzestupu. Nanočástice se ve větší míře začaly studovat v druhé polovině minulého století. Své kořeny mají však již ve starověku. Již staří Číňané používali k psaní velmi stálou tuž, což nebylo nic jiného než nanočástice sazí ve směsi s želatinou.

Mezi nejvíce studované nanomateriály patří v dnešní době nanočástice stříbra. Díky svým specifickým antibakteriálním, optickým, katalytickým a elektrochemickým vlastnostem se využívá nanostříbro v mnoha odvětvích. Stříbro bylo už od starověku známo svými antibakteriálními vlastnostmi. Později se od něj upouštělo a nastal rozmach antibiotik. Dnes, s rostoucí rezistencí bakterií vůči antibiotikům, se stříbro opět vrací do popředí. Jeho antibakteriální účinky jsou využitelné v kosmetice, medicíně a textilním průmyslu k výrobě obvazů, ponožek, pleťových vod aj. Jeho optické vlastnosti se využívají zejména v oblasti nejrůznějších senzorů, např. pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii. Nanočástice stříbra mají v neposlední řadě také významný katalytický účinek pro nejrůznější typy zejména organických reakcí.

Jeho antibakteriální účinky jsou využitelné v kosmetice, medicíně a textilním průmyslu k výrobě obvazů, ponožek, pleťových vod aj. Jeho optické vlastnosti se využívají zejména v oblasti nejrůznějších senzorů, např. pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii. Nanočástice stříbra mají v neposlední řadě také významný katalytický účinek pro nejrůznější typy zejména organických reakcí.

V současnosti jsou známy metody pro přípravu nejrůznějšího tvaru nanočástic stříbra. S využitím různých reakčních podmínek lze řízeně připravit nanočástice s požadovanými vlastnostmi vhodnými pro konkrétní využití.

Velmi významné jsou dnes kompozitní materiály nanočástic stříbra s jinými látkami, zejména oxidy (SiO_2 , ZrO_2 aj.). U kompozitních materiálů jsou díky synergismu značně posíleny účinky jednotlivých složek kompozitu.

Cílem této bakalářské práce bylo připravit anizotropní nanočástice stříbra pomocí dvoustupňové redukce amoniakálního komplexu stříbra tetrahydridoboritanem sodným a hydrazinem v prostředí dihydrogencitranu draselného dihydrátu. Dále připravit kompozity těchto nanočástic s oxidem zirkoničitým. V závislosti na přidávku dihydrogencitranu draselného byly sledovány optické vlastnosti, tvar a velikost

nanočástic. U takto připravených nanočástic a kompozitů byla studována jejich katalytická účinnost na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na aminofenol.

Teoretická část

1. Koloidní soustavy a jejich vlastnosti

1.1 Rozdělení koloidních soustav

Koloidní soustavy řadíme do systému disperzních soustav. Ty jsou tvořeny disperzní fází a disperzním prostředím. Disperzní fází rozumíme tu složku, která je rovnoměrně rozprostřena v druhé – disperzní prostředí. Koloidními soustavami pak rozumíme ty, v nichž alespoň jedna složka dosahuje rozměrů 10^{-9} až 10^{-6} m.

V závislosti na velikosti částic lze připravit koloidní soustavy monodisperzní a polydisperzní. Monodisperzní soustavy jsou tvořeny částicemi o stejném rozměru a jsou poměrně vzácné. Častějším typem jsou polydisperzní soustavy, které jsou tvořeny částicemi o různých rozměrech. [1]

Koloidní soustavy lze také rozdělit v závislosti na skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí. Toto rozdělení velmi přehledně ukazuje následující tabulka.

Tabulka I: Rozdělení koloidních soustav podle skupenství jednotlivých složek [1]

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Označení koloidní disperze
plynné	plynná	netvoří koloidy
	kapalná	aerosoly
	pevná	aerosoly
kapalné	plynná	pěny
	kapalná	emulze
	pevná	lyosoly
pevné	plynná	tuhé pěny
	kapalná	tuhé emulze
	pevná	tuhé soly

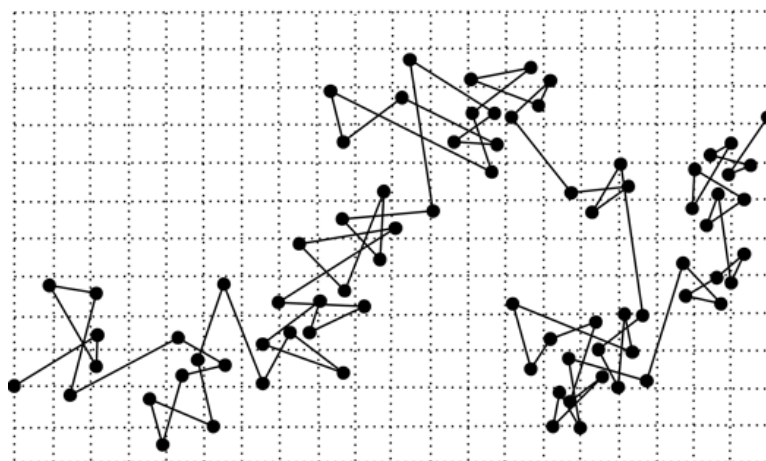
Soustavy s kapalným disperzním prostředím a tuhous disperzní fází pak rozdělujeme podle vzájemných interakcí na lyofobní, lyofilní a micelární. Lyofobní koloidy nevznikají samovolně, pouze chemicky nebo díky dodání energie. Jsou termodynamicky nestálé z důvodu nadbytku povrchové energie. Naopak lyofilní soustavy vznikají samovolně a jsou termodynamicky stálé bez ostrého fázového

rozhraní. Poslední, micelární soustavy vznikají samovolnou asociací povrchově aktivních látek (PAL) do uskupení zvaných micely. K této asociaci dochází od určité koncentrace PAL, kterou nazýváme kritická micelární koncentrace. [2, 3]

1. 2 Kinetické vlastnosti

1. 2. 1 Brownův pohyb

Typickou vlastností koloidních soustav je chaotický pohyb částic. Tento jev poprvé pozoroval a popsal v roce 1827 skotský botanik Robert Brown. Podle něj se tento jev nazývá Brownův pohyb. Dochází k němu v soustavách s dostatečně rozptýlenými částicemi. Částičky disperzního prostředí narážejí do velkého množství částic disperzní fáze. Výsledkem je pohyb částice různými směry po velmi složité dráze. Brownův pohyb s rostoucí teplotou a velikostí částic roste. [2, 4, 5]



Obrázek 1: Trajektorie částice během Brownova pohybu [6]

1. 2. 2 Difúze

Vlivem Brownova pohybu dochází v soustavě k difúzi. Během tohoto jevu dochází k přesunu částic z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací. Soustava se snaží dosáhnout rovnoměrného rozmístění částic v celém svém objemu. Hnací silou tohoto procesu je koncentrační gradient. S klesající velikostí částic roste rychlost difúze. [2, 7]

Rychlost difúze popisujeme veličinou zvanou difuzní tok J . Látkové množství složky n projde za jednotku času určitou plochou kolmou k směru difúze. I. Fickův zákon (1) pak popisuje, že difuzní tok při jednosměrné stacionární difúzi je úměrný gradientu koncentrace. [2]

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

II. Fickův zákon (2) udává, že během nestacionární difúze dochází k časovým změnám koncentračního gradientu. [2]

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2)$$

1. 2. 3 Sedimentace

Vlivem působení gravitačního nebo odstředivého pole dochází k sedimentaci částic. Gravitační síla působící na částice je rovna součtu vztlakové síly F_{vzt} , která působí na částice a viskozitního odporu F_{viz} :

$$F_g = F_{vzt} + F_{viz} \quad (3)$$

Sedimentace je závislá na hmotnosti, tvaru, hustotě částic a viskozitě prostředí. Pokud jsou částice dostatečně velké, sedimentují snadno. Koloidní soustavy vlivem Brownova pohybu, difúze a velmi malého rozměru částic sedimentují velice pomalu (jsou sedimentačně stálé). Proto se k urychlení jejich sedimentace využívá odstředivá síla centrifug a ultracentrifug. [1, 2, 7].

Pro výpočet rovnovážné rychlosti sedimentujících částic kulovitěho tvaru slouží následující vztah:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (4)$$

kde r je poloměr dispergovaných částic, ρ jejich hustota, ρ_0 hustota disperzního prostředí, g gravitační zrychlení a η viskozitní koeficient. [1, 11]

1. 3 Optické vlastnosti

Při průchodu světla koloidní soustavou se intenzita záření zmenší vlivem dvou jevů – pravé absorpce a rozptylu světla. V závislosti na charakteru soustavy vždy jeden jev převládá. Oba jevy jsou silně závislé na velikosti částic v soustavě. [1, 2]

1. 3. 1 Absorpce

Během absorpce záření dochází ke změně energetických stavů valenčních elektronů v molekulách. V důsledku toho se absorbovaná energie mění v teplo. Absorbance A elektromagnetického záření procházejícího látkou je popsána Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon cd \quad (5)$$

kde I/I_0 je úbytek absorbovaného záření a je závislý na molárním dekadickém absorpčním koeficientu ϵ , koncentraci látky c a tloušťce vrstvy d . [1, 7]

1. 3. 2 Rozptyl

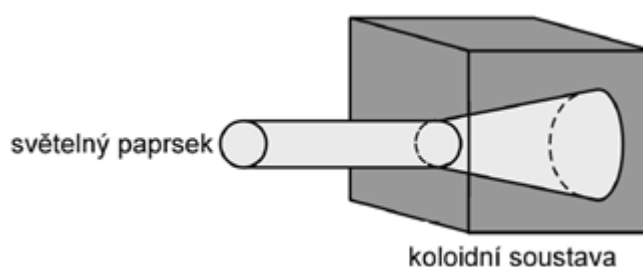
U rozptylu světla nedochází k přeměně světelné energie na tepelnou, ale kvantum přijaté energie je opět vyzářeno různými směry. Nedochází však ke změně vlnové délky záření, což si lze představit jako elastický odraz fotonu od částice.

Teoretické základy rozptylu světla v koloidních soustavách popsal již v roce 1871 Raileigh. Jeho teorie je platná pouze pro málo koncentrované disperze s částicemi, jejichž velikost nepřesahuje $1/20$ vlnové délky dopadajícího záření. Kvalitativně lze rozptyl popsat Raileighovou rovnicí:

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

I_0 je zde intenzita dopadajícího záření, r představuje vzdálenost od detektoru, R je poloměr částice, λ značí vlnovou délku dopadajícího i rozptýleného záření, ϵ_0 permitivitu vakua a α je polarizabilita částice. [1, 2]

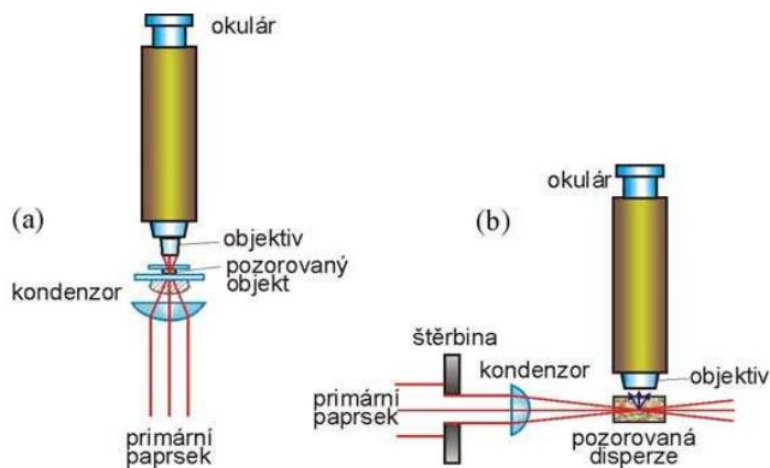
Poprvé byl rozptyl pozorován na konci 19. století Johnem Tyndallem. Ten při svých experimentech zaznamenal efekt rozšiřujícího se kužele světla při průchodu koloidním prostředím.



Obrázek 2: Tyndallův jev [1]

Principem tohoto efektu je indukce elektrického dipólu částice vlivem dopadajícího elektromagnetického záření. Tento indukovaný dipól pak osciluje stejnou frekvencí jako světelné vlny a stává se zdrojem sekundárního záření. Celkovou intenzitu rozptýleného záření pak nazýváme turbidita τ . Ta která je závislá na stupni disperzity, optických vlastnostech soustavy a na vlnové délce dopadajícího záření. [1, 8]

Rozptyl v praxi využívají ultramikroskopy, pomocí kterých lze nepřímo pozorovat koloidní částice. Principem metody je sledování rozptýleného světla na částicích. Díky tomu lze stanovit tvar, střední průměr částic, sledovat jejich pohyb, kinetiku koagulačních procesů nebo difúzi. [1]



Obrázek 3: Schéma optického mikroskopu (a) a ultramikroskopu (b) [2]

V dnešní době je velmi často využívanou metodou studia koloidů dynamický rozptyl světla (DLS – dynamic light scattering). Jako zdroj záření se zde využívá laser. Při průchodu paprsků vzorkem dochází v určitých směrech k zesílení rozptýleného záření. Vlivem difúze dochází k pohybu částic a intenzita rozptýleného záření v čase kolísá okolo určité průměrné hodnoty. Z těchto hodnot můžeme poté zjistit rychlost pohybující se částice a z ní pak její rozměr. [1]

1. 4 Elektrické vlastnosti

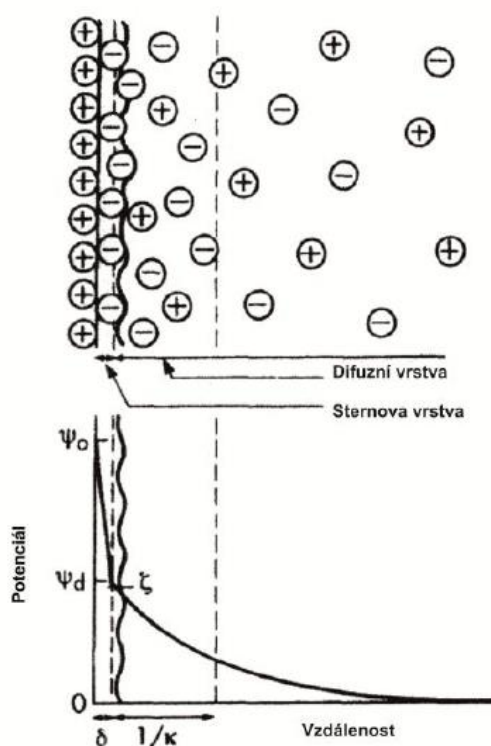
Na povrchu koloidních částic dochází k tvorbě elektrického náboje, který má vliv na jejich chování v elektrickém poli a také na stabilitu soustavy. Náboj vzniká buďto adsorpcí iontů na povrch částice nebo disociací některých funkčních skupin (např. – COOH). Přitahováním částic opačného náboje pak vzniká elektrická dvojvrstva. [9]

1. 4. 1 Elektrická dvojvrstva

V historii bylo představeno několik modelů elektrické dvojvrstvy. Prvním z nich je Helmholtzův. Podle něj si lze elektrickou dvojvrstvu představit jako deskový kondenzátor, kde je náboj částic jedné vrstvy vykompenzován opačným nábojem druhé vrstvy.

Na Helmholtze pak navázali Goüy a Champman. Podle nich je k první (kompaktní) vrstvě iontů poutáno jen určité množství částic opačného náboje. Zbylé protiionty jsou pak soustředěny v druhé (difuzní) vrstvě. Tento model však také selhal, jelikož Goüy s Champmanem uvažovali ionty pouze jako bodové náboje.

Poslední a nejpřesnější model představil Stern. Ten ve svém modelu zahrnul i rozměry a interakce iontů. K první vrstvě iontů je těsně přilehlá Sternova vrstva, která je tvořena protiionty. Na ni navazující difuzní vrstva je tvořena protiionty a také ionty disperzního prostředí. Potenciálový rozdíl na rozhraní difuzní a Sternovy vrstvy nazýváme ζ (zeta) potenciál. Schéma Sternova modelu je zobrazeno na následujícím obrázku. [1, 2]



Obrázek 4: Schéma Sternova modelu elektrické dvojvrstvy [10]

1. 4. 2 Elektrokinetické jevy

Mezi elektrokinetické jevy řadíme 4 základní děje: elektroforéza, elektroosmóza, potenciál proudění a sedimentační potenciál.

Elektroforéza je velmi významným jevem hlavně z hlediska praktického využití. Vlivem stejnosměrného elektrického pole se nabitě částice disperzní fáze pohybují

podle znaménka buď k záporné, nebo ke kladné elektrodě. Nejvýznamnější je její využití při studiu bílkovin. [1]

Elektroosmóza je jev, při kterém protéká kapalina kapilárou nebo porézní hmotou. Je vyvolaná potenciálovým spádem a rychlost elektroosmotického toku je závislá na vlastnostech elektrické dvojvrstvy. Tento jev je využitelný především při odvodňování porézních a práškových hmot nebo například při vysušování zdiva.

Pokud protlačujeme zředěný roztok elektrolytu kapilárou nebo porézním materiálem, ustaví se mezi oběma konci porézní vrstvy rozdíl elektrických potenciálů. Ten nazýváme potenciál proudění. [2]

Poslední ze jmenovaných je sedimentační potenciál. Rozumíme jím potenciálový rozdíl mezi oběma konci sloupce kapaliny v kapiláře naplněné sedimentujícím roztokem. [1]

1.5 Reologické vlastnosti

Reologie je vědní obor zabývající se tokem a deformací hmoty pod vlivem vnějších mechanických sil. Na základě toho rozlišujeme tři druhy chování soustav: elastické, viskózní a viskoelastické.

- a. *Elastické chování*: vnější síla způsobuje deformaci látky, ale po ukončení působení se látka vrátí zpět do původního stavu. Elasticky se chovají tuhé látky.
- b. *Viskózní chování*: hmota vlivem působení vnějších sil teče a po ukončení působení se tok neobráť. Typickým příkladem jsou jednoduché kapaliny.
- c. *Viskoelastické chování*: zde je odezva hmoty závislá na délce působení deformační síly. Příkladem jsou koloidně disperzní soustavy. [1, 2, 11]

1. 5. 1 Viskozita

Viskozita patří mezi základní vlastnosti koloidních soustav. Vlivem vnějších sil dochází k pohybu kapalin – proudění. Molekuly kapaliny mají tendenci se přeskupovat ve směru proudění. Působí však na ně mezimolekulární přitažlivé síly, které toto přeskupování brzdí. Vzniká vnitřní tření zvané viskozita η . Chování viskózních kapalin je popsáno Newtonovým zákonem viskózního toku:

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad (7)$$

kde η značí dynamický viskozitní koeficient [Pa·s], F je síla vnitřního tření působící na plochu S a $\frac{dv}{dx}$ je gradient rychlosti.

Rozlišujeme dva druhy proudění kapalin – laminární a turbulentní. V prvním případě je rychlost proudění kapaliny nízká a převládají mezimolekulární přitažlivé síly a kapalina proudí po vrstvách. Ve druhém případě je tomu přesně naopak.

Kapaliny řídící se Newtonovým zákonem se označují jako newtonovské a patří mezi ně běžné kapaliny (např. voda). Naopak u neneutronovských kapalin se viskozita mění vlivem působení vnějších sil. Typickým příkladem jsou koloidní disperze. Viskozita je zde pak závislá na době i intenzitě silového působení.

Pro měření viskozity se používají tzv. viskozimetry. Mezi nejznámější patří Höpplerův (kuličkový), Oswaldův a Ubbelohdeho viskozimetr. [1, 2, 11]

1. 6 Stabilita koloidních soustav

Stabilita je schopnost soustav odolávat dějům vedoucím ke změně jejich struktury. Každá soustava zůstává různě dlouhou dobu stálá, od několika vteřin až po úplnou stálost. Soustavy mohou vykazovat jak stálost kinetickou (odolnost vůči sedimentaci částic vlivem gravitačního pole), tak agregátní (odolnost vůči shlukování částic).

Částice disperzní fáze v koloidních soustavách mají přebytek povrchové energie. To je způsobeno jejich velkým povrchem. Tyto soustavy se tedy nacházejí ve stavu se zvýšenou energií (metastabilní stav). Částice mají proto tendenci se dostat do stavu s menší energií, k tomu však musí překonat určitou energetickou bariéru. K jejímu překonání je nutné do systému dodat aktivační energii.

Dochází-li ke spojování částic, je systém v nestabilním stavu a dochází k tvorbě agregátů. Jako koagulaci nazýváme typ agregace, u které jsou přitažlivé síly velmi velké. Vzniklé shluky částic již nelze od sebe oddělit. V případě flokulace jsou přitažlivé síly menší a vzniklé shluky se mohou opět vrátit do dispergovaného stavu. [1, 2, 8, 11]

1. 6. 1 Stabilizace soustav

Vyšší stability částic lze dosáhnout dvěma způsoby, prvním je tzv. sterická stabilizace. Na povrch koloidních částic se naadsorbuje vhodná látka. Nejvhodnější jsou makromolekuly polymerů, želatiny nebo povrchově aktivní látky. Lyofobní část

polymeru se přichytí na částici a lyofilní je volně v rozpouštědle. Takto obalené částice se vlivem Brownova pohybu různě přesunují a narážejí do sebe. Vlivem toho dochází ke stlačování obalových vrstev nebo k jejich vzájemnému pronikání. Aby nedocházelo k pronikání obalových vrstev, je nutno volit vhodnou koncentraci polymeru dobře rozpustného v disperzním prostředí. Takto obalené částice se budou odpuzovat a jejich stabilita bude daleko vyšší. [5,11]

Druhým způsobem je tzv. elektrostatická stabilizace. Máme-li dvě stejné elektricky nabitě částice v disperzním prostředí, mají totožný náboj. Díky tomu převládají odpudivé síly nad přitažlivými a částice se nemohou vzájemně shlukovat.

Přidáním elektrolytu k takto stabilizované soustavě dojde ke stlačení elektrické dvojvrstvy částic a částice se snáze shlukují. Teorii shlukování částic elektrolyty vypracovali ruští vědci Derjagin a Landau a nezávisle na nich také holandsí chemici Verwey a Owerbeek. Podle nich se tato teorie nazývá DLVO. Tito vědci fyzikálně popsali koagulaci pomocí přidání elektrolytu. Vlivem přídavku elektrolytu dochází ke stlačování elektrické dvojvrstvy a následné snadnější koagulaci částic. Koncentrace elektrolytu musí být však dostatečná, aby byl překonán tzv. koagulační práh (energetická bariéra elektrické dvojvrstvy). [5, 7, 8, 11]

2. Nanočástice stříbra

Stříbro bylo již po staletí známo svými specifickými účinky, zejména antibakteriálními. Již ve starověkém Egyptě byly stříbrné nádoby a jiné předměty označovány za zdraví prospěšné. Stříbro bylo proto dlouhou dobu využíváno hlavně v medicíně. Ve 20. století nahradily stříbro antibiotika a v dnešní době, kdy vzrůstá rezistence vůči antibiotikům je stříbro opět velmi ceněno. V nanočásticové podobě se stříbro dostává do mnoha odvětví. [12, 13]

Nanočástice stříbra mají od iontového stříbra značně odlišné vlastnosti. S klesajícím rozměrem částic roste jejich celkový povrch. Z toho důvodu se u nich projevují velmi specifické optické, elektrické, magnetické, katalytické a biologické vlastnosti závislé především na tvaru a velikosti částic. Tyto specifické vlastnosti staví koloidní stříbro na přední příčky nejen ve výzkumech, ale i v praxi. Své uplatnění nachází v odvětvích jako je medicína, elektronika a optika. Velmi významné jsou jeho antibakteriální účinky, aplikace v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii (SERS) a v poslední době velmi intenzivně studované katalytické účinky. [14, 15]

2. 1 Metody přípravy nanočástic stříbra

Pro řízenou přípravu nanočástic je volba metody přípravy velmi důležitá. Způsobem přípravy můžeme ovlivnit fyzikální i chemické vlastnosti vzniklých nanočástic.

Obecně existují dva postupy přípravy. *Kondenzační*, kdy dochází ke spojování atomů a molekul ve větší celky (agregáty). A metody *dispergační*, kdy jsou větší částice rozbity na menší celky. [8, 14, 16]

2. 1. 1 Kondenzační metody

Principem kondenzačních metod je spojování atomů a molekul do větších celků. Oproti metodám dispergačním jsou podstatně jednodušší a rychlejší. Obecně tyto metody rozdělujeme na fyzikální a chemické. U fyzikálních metod je principem kondenzace par kovů. Naopak chemické metody nejčastěji pracují na principu redukce pomocí anorganických nebo organických činidel. Mimo uvedené způsoby lze nanočástice připravit i biologickou redukcí kationtů stříbra pomocí mikroorganismů. [14]

2. 1. 1. 1 Chemická redukce

Metoda chemické redukce patří mezi nejběžnější způsoby přípravy nanočástic stříbra. Jako redukční činidlo se využívají jak anorganické, tak organické látky.

Mezi nejběžněji využívanou metodu patří redukce roztoku AgNO_3 pomocí tetrahydridoboritanu sodného (NaBH_4) ve vodném prostředí. Touto metodou se zabývali Albrecht, Blatchfort a Creighton a lze díky ní připravit stabilní disperze s poměrně malými částicemi (5–20 nm). NaBH_4 patří mezi silná redukční činidla a bylo zjištěno, že vzniklé nanočástice také stabilizuje proti agregaci. Různé koncentrace výchozích látek pak ovlivňují jak tvar, tak velikost vzniklých nanočástic. Disperze připravené tímto způsobem bývají nevhodné pro některé aplikace, jako je povrchem zesílená Ramanova spektroskopie, z důvodu své malé velikosti. [16-18]

Další metodu představili Lee a Meisel a jde o redukci AgNO_3 pomocí citrátového aniontu. Do vodného roztoku AgNO_3 byl přidán 1% (w/w) roztok citranu sodného a následně byla tato směs povařena 1 h. Vzniklé nanočástice se pohybují okolo velikosti 30–120 nm, jsou daleko polydisperznější než u předchozí metody a proto vhodnější pro SERS. [18-20]

Modifikovaná Tollensova metoda využívá redukci amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí cukrů. Tímto způsobem lze připravovat částice s řízenou

velikostí. Při použití maltózy je velikost okolo 25 nm, u laktózy 30 nm, glukózy 40 nm a u galaktózy 50 nm. Tuto metodu lze upravit změnou koncentrace přidávaných látek a pH reakční směsi. Studie ukázaly, že velikost částic roste s rostoucí koncentrací amoniaku ve směsi. [14, 16,21]

Mezi další využívané postupy patří redukce pomocí kyseliny askorbové, peroxidu vodíku, hydrazinu, hydroxylaminu, hydrochinonu, formaldehydu a etylenglykolu. [16, 17, 22, 23]

2. 1. 1. 2 Fotochemická redukce

Vzniku radikálů využívá redukce pomocí elektromagnetického UV-VIS záření. Reakční směs obsahuje mimo stříbrné ionty a stabilizátor také látku, která je vhodným prekurzorem pro vznik radikálů. Mezi takto fotocitlivé látky patří aceton, acetofenon a kyselina askorbová. Vzniklé radikály jsou pak redukčním činidlem pro vznik nanočástic stříbra. [14]

2. 1. 2 Dispergační metody

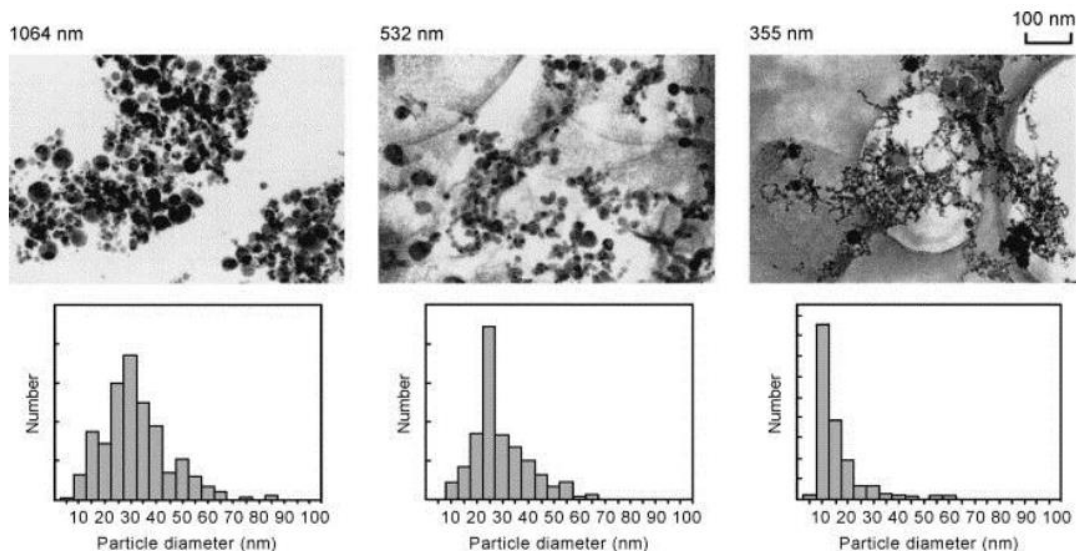
Dispergační metody pracují na principu rozptýlení velkých částic hrubých disperzí na koloidní. Využívají mechanické nebo fyzikálně-chemické postupy a jsou energeticky velmi náročné.

Z mechanických lze jmenovat například mletí ve speciálních mlýnech. Při této metodě získáváme částice s velmi malou disperzitou a také dochází ke kontaminaci částicemi mlýnu. [1, 8]

Z fyzikálně-chemických metod nachází praktické uplatnění pouze dispergace v elektrickém oblouku a laserová ablace. [14]

2. 1. 2. 1 Laserová ablace

Laserová ablace je velmi jednoduchá metoda. Využívá působení laserového paprsku o vysoké energii na povrch kovu, např. ve formě fólie. V místě ozáření dochází k přehřátí a následnému odtrhávání koloidních částic z povrchu. Touto metodou lze připravit velmi čisté nanočástice o velikosti od jednotek nm až po 40 nm. Vliv na velikost má intenzita laserového paprsku, jeho vlnová délka i doba ozařování. Na obrázku 5 je zobrazena závislost velikosti nanočástic na vlnové délce laserového paprsku. Velikost částic roste s vlnovou délkou paprsku. [15, 24-26]



Obrázek 5: Závislost velikosti nanočástic na vlnové délce laserového paprsku [25]

2. 2 Využití nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra díky svým specifickým vlastnostem nacházejí uplatnění v mnoha odvětvích. Jejich fyzikální vlastnosti se využívají v katalýze. Antibakteriální vlastnosti v kosmetice – při výrobě krémů, pleťových vod, sprchových gelů, deodorantů atd. Stejně tak jsou tyto vlastnosti využitelné v textilním průmyslu při výrobě ponožek a funkčního prádla. Optické vlastnosti jsou vhodné pro SERS a při výrobě biosenzorů. Jejich elektrické vlastnosti jsou pak uplatnitelné v konstrukci elektrických obvodů. Anizotropní nanočástice pak vzhledem k své různé barevnosti mohou sloužit k barvení textilu. Využitelnost nanočástic pro určité odvětví je značně závislá na jejich tvaru a velikosti.

2. 2. 1 Katalýza

Výzkumy prokázaly, že katalytická aktivita nanočástic kovů, mezi něž patří i stříbro jsou značně odlišné od aktivity částic větších rozměrů. Je to především způsobeno jejich velkým povrchem. Kovové nanočástice se nejčastěji využívají k redukci a jen okrajově k oxidaci, u stříbra je tomu naopak. [27]

Katalytické působení koloidního stříbra je poměrně široká a složitá problematika. Závisí na velikosti nanočástic, se zmenšující se velikostí částic aktivita roste. Bylo zjištěno, že největší katalytickou aktivitu mají nanočástice o rozměrech

5 nm a to konkrétně při hydrogenaci anthracenu. Obecně má však každá reakce jiné požadavky na vhodnou velikost a tvar částic. [28]

Nanočástice stříbra se využívají především v katalýze organických látek. Jmenovat lze například etylen na etylenoxid, redukce nitro sloučenin, rozklad fenolických sloučenin a chlorovaných derivátů. Další slibnou oblastí využití je katalytická přeměna oxidu uhličitého na oxid uhelnatý. Z toho lze pak připravit jiná syntetická paliva. Tímto se dostává i do automobilového průmyslu jako vhodný prostředek ke snižování emisí. [17, 29, 30]

2. 2. 2 Antibakteriální aktivita

Antibakteriální vlastnosti stříbra jsou známy již od starověku. Tehdy bylo hojně využíváno zejména pro výrobu nádob na uchovávání potravin a vody. Poté se využívalo v medicíně na léčení ran. Dlouhodobé vystavení vysokým dávkám stříbra však může způsobit modrošedé zbarvení kůže a nehtů (nemoc argýrie). Od stříbra se s nástupem antibiotik postupně upustilo. V dnešní době je mnoho kmenů bakterií rezistentních vůči některým druhům antibiotik a proto se v tak velké míře využívají antibakteriální vlastnosti koloidního stříbra. [12, 13, 31]

Přesný mechanismus účinku koloidního stříbra na buňku není zatím přesně znám. Odhaduje se, že nanočástice stříbra se nejprve naváží na buněčnou stěnu a následně proniknou dovnitř buňky, kde způsobují její strukturní změny. Další možností působení je navázání na enzymy obsahující síru a jejich následná inaktivace. Antimikrobní aktivita je jako i v předešlém případě závislá na tvaru a velikosti částic. [32]

Objev těchto specifických vlastností dostal nanočástice stříbra do mnoha odvětví – medicína, kosmetika, farmacie, textilní průmysl aj. Popularita nanostříbra se však rozvíjí daleko rychleji než výzkum jeho nežádoucích účinků. Proto existují oprávněné obavy mnoha vědců ohledně účinků na organismus a životní prostředí. [14]

2. 2. 3 Povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS)

V SERS se využívají optické vlastnosti nanočástic stříbra. Při adsorpci stanovované látky na povrch koloidního stříbra dochází k zesílení Ramanova signálu. Díky tomu lze stanovovat látky již ve velmi nízkých koncentracích. Limit detekce je u tohoto stanovení až v pikomolech na litr vzorku.

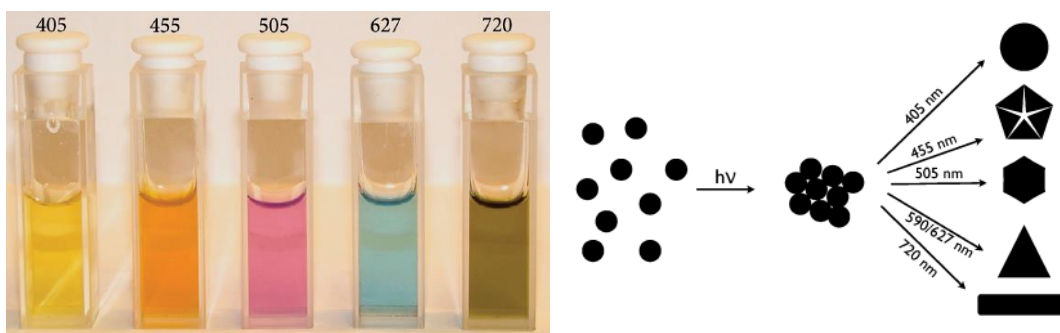
Mechanismus stanovení spočívá ve výměně náboje mezi molekulou kovu a stanovované látky a Ramanův signál je pak zesílen vlivem velkého zesílení elektromagnetického pole v okolí stanovované molekuly.

Touto velmi citlivou metodou lze stanovit mnoho látek. Především jsou to biomolekuly, jako peptidy, proteiny, mastné kyseliny, enzymy a nukleotidy. [14]

2.3 Anizotropní nanočástice stříbra

V poslední době je velmi intenzivně zkoumána příprava nanočástic konkrétního tvaru. Tvar, stejně jako velikost má velký vliv na vlastnosti nanočástic. V dnešní době je možno připravit jak sférické, tak planární nanočástice různého tvaru, jako jsou trojúhelníčky, čtverečky, tyčinky, mnohoúhelníky nebo hvězdice. Existuje mnoho možností, jak připravit anizotropní nanočástice stříbra. Volba metody přípravy závisí na účelu připravovaných nanočástic.

Fotochemické metody lze použít pro syntézu částic tvaru dodekaedru, hranolu, sférických nanočástic, tyčinek i trojúhelníků. Jejich výhodou je, že není potřeba používat škodlivá silná redukční činidla, jejich příprava je možná i za pokojové teploty a vzniklé částice jsou velmi čisté. Mezi nevýhody patří malá kontrola velikosti výsledných částic. Velikost, tvar a především optické vlastnosti vzniklých částic značně závisí na vlnové délce použitého záření a také na době expozice. [33, 40]



Obrázek 6: Závislost barvy disperze a tvaru nanočástic na vlnové délce použitého záření [33]

Jiným způsobem je tepelná cesta. Tato metoda je obvykle rychlá, ale připravené nanočástice mají širokou polydisperzitu. Jsou vyžadována silná redukční činidla a vysoká teplota. Nicméně tepelné metody přípravy jsou vhodné pro syntézu stříbrných nanovláken a jiných protáhlých útvarů, stejně jako pro syntézu bipyramid a nanodestiček. Dobrým příkladem je příprava destiček pomocí směsi AgNO_3 a NH_4OH , přidáním nanočástic polystyrenu a N^{ϵ} , N^{ϵ} -dimethylformamidu. Tato směs je

následně několik minut zahřívána, dokud nezmění svou barvu ze žluté na fialovou, a poté prudce zchlazena na 4 °C. [33, 34]

Další možností je zahřívání malých sférických zárodků nanočástic pod refluxem za přítomnosti polyvinylpyrolidinu (PVP) a citrátu. Touto metodou připravíme planární trojúhelníky a nanovlákná. [14]

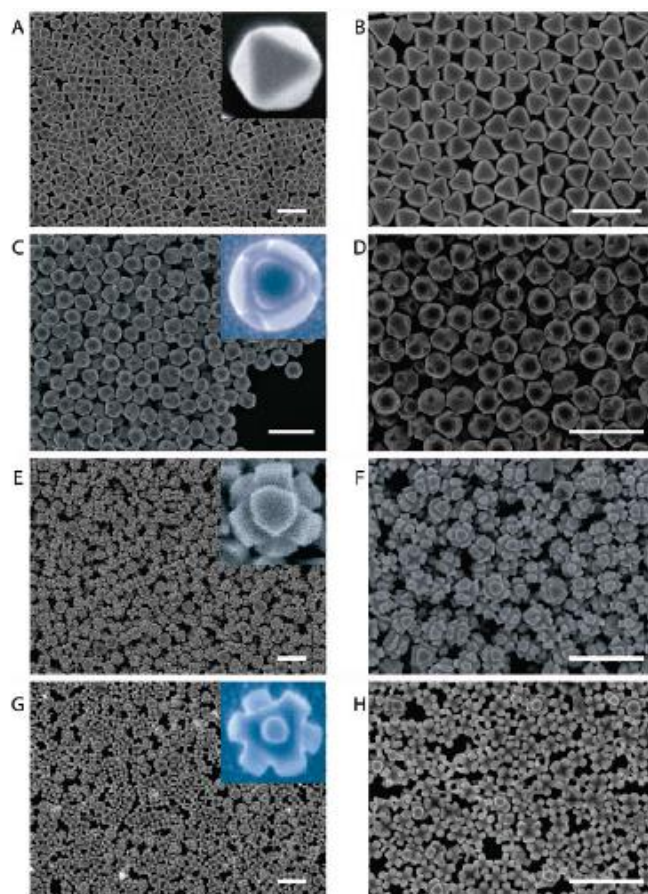
V dnešní době je nejrozšířenější metodou chemická redukce. Její výhodou je, že u většiny příprav není při syntéze potřeba extrémních teplot, často však mohou být připravené částice kontaminovány jinými látkami vznikajícími při reakci.

Tyčinkové nanočástice lze připravit dvoustupňovou redukcí dusičnanu stříbrného pomocí tetrahydridoboritanu sodného a citranu trisodného. Jako stabilizátor je zde použit CTAB (cetyltrimethylamoniumbromid). Výsledná disperze má tmavě zelenou barvu. [35]

Částice tvaru trojúhelníků připravíme redukcí dusičnanu stříbrného tetrahydridoboritanem sodným, kdy vzniknou kulovité částice a následně se přidá citran trisodný a vzniknou trojúhelníky. Celá reakce probíhá za snížené teploty. [34]

Velmi jednoduchou metodou je redukce dusičnanu stříbrného s použitím citrátu trisodného jako mírného stabilizátoru a hydrazinu jako mírného redukčního činidla. V závislosti na měnící se koncentraci stabilizátoru, redukčního činidla a pH reakční směsi vznikají nanočástice stříbra různého tvaru. V závislosti na měnících se koncentracích hydrazinu lze pozorovat vznik částic různého tvaru, od kuliček, přes planární pětiúhelníky, až po nanopyramidy. Nanočástice připravené tímto způsobem jsou velmi vhodné pro použití v SERS při analýze anorganických oxoaniontů. [41]

Další velmi zajímavou metodou přípravy nanočástic různého tvaru je technika chemického leptání. Jednou z možností je leptání při teplotě 4 °C za pomoci směsi 9 dílů koncentrovaného hydroxidu amonného a 1 dílu 30% peroxidu vodíku. Tato směs je za intenzivního míchání přidána k 1% roztoku PVP (polyvinylpyrrolidinu). Poté je do směsi přidán roztok již připravených sférických nanočástic stříbra. Následně je směs míchána po dobu několika minut. Poté se vzniklé leptané částice izolují centrifugací a jsou uloženy v etanolu. Na obrázku 7 jsou znázorněny možné tvary nanočástic za použití různé koncentrace leptadla. [36]



Obrázek 7: SEM snímky naleptaných nanočástic stříbra [36]

Tvar nanočástic stříbra je velmi závislý na způsobu jejich přípravy, stejně je to s uplatněním anizotropních nanočástic. Bylo prokázáno, že trojúhelníkové nanočástice mají daleko vyšší antibakteriální aktivitu vůči *Escherichia coli*, než kulovité. Anizotropní nanočástice stříbra jsou obecně velmi vhodné pro aplikace v SERS. Stejně tak jsou vhodné pro barvení textilních vláken. [37-39]

3. Kompozitní materiály

Kompozitní materiály jsou charakterizovány jako heterogenní materiály, které se skládají ze dvou a více fází. Ty se navzájem liší svými chemickými, fyzikálními i mechanickými vlastnostmi. Fázi, která je spojitá, nazýváme jako matrice, naopak nespojitou fázi označujeme jako výztuž. V přírodě je nejznámějším kompozitem dřevo tvořené z ligninu (matrice) a celulózových vláken (výztuž).

Kompozitní materiály můžeme rozdělit do několika skupin podle vlastností výztuže a matrice. U částicových kompozitů mají částičky výztuže ve všech směrech

přibližně stejnou velikost. Naopak vláknové výztuže jsou tvořeny částicemi s jedním rozměrem výrazně větším než ostatní. Vláknové kompozity jsou pak rozdělovány na ty s krátkými vlákny a s dlouhými vlákny. Tyto kompozity mají svá vlákna uspořádána různými způsoby, které jsou blíže znázorněny na obrázku č. 8.



Obrázek 8: Dělení kompozitů podle tvaru výztuže [42]

Matrici také dělíme do několika typů. Kovové matrice jsou charakteristické svou tvárností a pevností a jsou vhodné zejména jako tepelně odolné materiály a pro elektrotechnické účely. Polymerní matrice jsou velmi lehké a proto vhodné pro konstrukci letadel. Keramické matrice jsou charakteristické svou vysokou tvrdostí a křehkostí. Své využití nalézají ve výrobě žáruvzdorných materiálů. Mezi typické sloučeniny používané jako keramické matrice patří ZrO_2 a Al_2O_3 .

Typickou vlastností kompozitních materiálů je synergismus. Vlastnosti materiálu jsou lepší než odpovídající sečtení vlastností jednotlivých složek. Tento jev je v dnešní době hojně využíván při syntéze materiálů se stále lepšími vlastnostmi. [42]

3.1 Nanokompozity

Nanokompozity jsou materiály, které se skládají ze dvou nebo více složek, z nichž alespoň jedna je v rozměrech maximálně několika desítek nanometrů. Většinou se jedná o částice aktivní látky se specifickými vlastnostmi (magnetickými, biologickými, katalytickými aj.). Aktivní látka bývá rovnoměrně rozmístěna v inertní matici (např. SiO_2 , ZrO_2 , polymerní látky). Hlavním úkolem matrice je nést částice aktivní látky, pevně je spojovat a zároveň zabránit jejich přímému styku mezi sebou. [43]

Velmi významné v dnešní době jsou nanokompozity kovů jako je měď, zlato a zejména stříbro na bázi oxidů. Možné způsoby přípravy a využití nejvýznamnějších nanokompozitů s obsahem stříbra jsou popsány v následujících kapitolách.

3.1.1 Ag@ZrO₂

Jedním ze způsobů přípravy je jednostupňová syntéza v atmosféře dusíku. Je prováděna v antiadhesivní teflonové kádince za pokojové teploty. Roztok A se skládá ze 41,25 g tetra-n-butoxy zirkonia (TBOZ, 80% m/m v butanolu), a 1,44 g octanu stříbrného rozpuštěného v etanolu. Roztok B obsahuje destilovanou vodu, TBOZ a kyselinu dusičnou nebo octovou. Odpovídající poměry látkových množství ($n\text{H}_2\text{O} : n\text{TBOZ} : n\text{Kyselina}$) jsou 4 : 1 : 0,08. Roztok B je k roztoku A rychle přidán za stálého intenzivního míchání. Výsledné gely jsou po 23 hodinách dispergovány se 100 ml etanolu. [43]

Kompozity Ag@ZrO₂ mají velmi dobrou katalytickou aktivitu při použití v hydrogenaci CO₂ na metanol a elektrochemické oxidaci uhlovodíkových paliv. [44]

3.1.2 Ag@ZnO

Pro syntézu Ag@ZnO lze využít hydrotermální reakce. 5 ml 5M-NaOH smícháme s 2,5 ml 1M-Zn(NO₃)₂ a požadovaným množstvím CTAB. Směs poté převedeme do autoklávu. Poté do směsi přidáme 1 ml AgNO₃ o známé koncentraci a následně 1 g glukózy. Po uzavření autoklávu zahříváme roztok na 180 °C a tuto teplotu udržujeme 24 hodin. Následně produkt ochladíme, centrifugujeme a promyjeme acetonem a vodou. [45]

Ag@ZnO nanokompozity jsou využitelné ve fotokatalýze zejména pro mineralizaci nečistot organické povahy a při antimikrobních aplikacích v textilním průmyslu. [46]

3.1.3 Ag@Al₂O₃

Ag@Al₂O₃ je možno připravit rozpuštěním 1,701 g AgNO₃ ve 180 ml destilované vody. Poté do roztoku přidáme 50 g Al₂O₃ a směs necháme míchat na elektromagnetické míchačce přes noc. Poté odstraníme kapalnou fázi pomocí rotační odparky. Následně vzorek sušíme při 100 °C po dobu 4 hodin.

Tento nanokompozit může být v budoucnu velmi využíván pro redukci NO a NO₂ (NO_x) na N₂. Jeho výhodou je především vysoká selektivita. Zdroji NO_x jsou především automobilová doprava, stejně jako stacionární zdroje pro spalování fosilních paliv. [48, 49]

3.1.4 Ag@TiO₂

Příkladem přípravy kompozitu Ag@TiO₂ je smíchání 18 ml AgNO₃ ($c = 0,05$ mol/l) s 0,5 g citrátu sodného pomocí elektromagnetické míchačky. Následně pomalu přidáváme tetrahydridoboritan sodný ($c = 0,05$ mol/l). Koloidní stříbro pak vznikne asi po dvou hodinách intenzivního míchání. Následně přidáme 3 g TiO₂ a směs necháme míchat přes noc. Výsledný produkt je zcentrifugován a následně sušen při 80 °C po dobu 24 hodin.

Tento kompozit je katalyticky aktivní a vhodný zejména pro fotokatalytickou redukci organických barviv. [50]

3.1.5 Ag@SiO₂

Jednou z možností příprav je centrifugace 3 ml citrátem stabilizovaných nanočástic stříbra ($c_{\text{Ag}} = 0,02$ mg/l) po dobu 30 min (9000 rpm). Částice následně znovu dispergujeme do 180 μ l destilované vody a následně mícháme se 125 μ l čistého TEOS (tetraethyl orosilikát) po dobu 2 min. Poté započneme syntézu SiO₂ povlaku pomocí amonium-etanolové směsi. Tu připravíme smícháním 250 μ l NH₃ (65% w/w) s 3 ml čistého etanolu. Následně vše mícháme po dobu 2–60 min, aby vznikly povlaky SiO₂ o různé tloušťce. [51]

Ag@SiO₂ má výborné antibakteriální účinky a slouží jako katalyzátor pro celou řadu syntéz.

Experimentální část

4. Materiál a metody

4.1 Chemikálie

K přípravě kompozitů byly použity následující chemikálie: chlorid zirkoničitý (p. a., Sigma-Aldrich), hydroxid sodný (p. a., Lach-Ner), dusičnan stříbrný (p. a., Penta), amoniak (vodný roztok 28-30%, Sigma-Aldrich), dihydrogencitran draselný dihydrát (p. a., Lachema Brno), tetrahydridoboritan sodný ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), hydrazin monohdrát (65 %, Sigma-Aldrich), 4-nitrofenol (p. a., Lachema Brno). Mineralizace vzorků pro měření na AAS byla provedena pomocí kyseliny dusičné (p. a. 65%, Lach-Ner)

4.2 Experimentální vybavení

Velikost připravených nanočástic stříbra byla měřena na přístroji 90 Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven Instrumentals) pracujícím na principu dynamického rozptylu světla (DLS). UV-VIS spektra připravených disperzí a také katalytická měření byly provedeny na spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Germany). Množství stříbra v kompozitech bylo stanoveno pomocí atomového absorpčního spektrofotometru (AAS) ContrAA 600 (Analytik Jena, Germany). TEM snímky připravených nanočástic byly pořízeny na transmisním elektronovém mikroskopu JEM 2010 (Jeol, Japan).

4.3 Příprava nanočástic ZrO_2

Nanočástice hydratovaného ZrO_2 byly připraveny alkalickou hydrolyzou $ZrCl_4$ pomocí NaOH. Pro přípravu nanočástic bylo připraveno 50 ml roztoku $ZrCl_4$ o koncentraci 0,05 mol/l. Celý objem připraveného roztoku byl převeden do kádinky a za stálého míchání na elektromagnetické míchače bylo přidáváno potřebné množství NaOH o koncentraci 5 mol/l, až výsledná směs dosáhla pH 10. Vzniklá sraženina byla následně oddělena pomocí centrifugace a poté dvakrát promyta destilovanou vodou. Výsledné promyté nanočástice byly opět dispergovány do celkového objemu 50 ml destilované vody. Výsledná koncentrace ZrO_2 po přepočtu vychází na 6,161 g/l.

4. 4 Příprava anizotropních nanočástic stříbra a kompozitu Ag@ZrO₂

Anizotropní nanočástice stříbra byly připraveny pomocí dvoustupňové redukce amoniakálního komplexu stříbra. V prvním kroku bylo použito silnější redukční činidlo pro vytvoření zárodků nanočástic a následně pak slabší redukční činidlo pro vznik anizotropních nanočástic. V prvním kroku došlo k vyredukování malých kulovitých nanočástic pomocí NaBH₄ a následně pomocí N₂H₄ byly vyredukovány anizotropní nanočástice. Různých tvarů anizotropních částic stříbra v disperzích bylo dosaženo díky použití různé koncentrace stabilizátoru KC₆H₇O₇·2 H₂O.

Nejdříve byly připraveny zásobní roztoky jednotlivých reakčních komponent o následujících koncentracích:

- 50 ml roztoku AgNO₃ s koncentrací 5·10⁻³ mol/l
- 50 ml roztoku NH₃ s koncentrací 0,1 mol/l
- 50 ml 1% (w/w) roztoku KC₆H₇O₇·2H₂O
- 100 ml roztoku NaBH₄ s koncentrací 1·10⁻³ mol/l
- 50 ml roztoku N₂H₄ s koncentrací 5·10⁻² mol/l

Z takto připravených zásobních roztoků byla za laboratorní teploty připravena série 9 disperzí anizotropních nanočástic stříbra. Pořadí přidávaných reakčních komponent a jejich objemy jsou znázorněny v tabulce II. Výsledný objem disperzí činil 25 ml a celá redukce byla ukončena přibližně po 2–5 minutách.

Tabulka II: Objemy a pořadí přidávaných reakčních komponent do reakční směsi

1	2	3	4	5	6
AgNO ₃	NH ₃	KC ₆ H ₇ O ₇ ·2H ₂ O	H ₂ O	NaBH ₄	N ₂ H ₄
5 ml	1,25 ml	0,25 ml	14,425 ml	75 µl	4 ml
		0,5 ml	14,175 ml		
		0,75 ml	13,925 ml		
		1 ml	13,675 ml		
		1,75 ml	12,925 ml		
		2,75 ml	11,925 ml		
		3,75 ml	10,925 ml		
		4,75 ml	9,925 ml		
		5,75 ml	8,925 ml		

Stejným způsobem byly připraveny kompozity Ag@ZrO₂. Redukce byla provedena stejně, pouze těsně před přidavkem N₂H₄ byl přidán 1 ml disperze ZrO₂. Celkový objem 25 ml byl zachován. Kompozity byly pak centrifugovány a dvakrát propláchnuty destilovanou vodou. Následně po centrifugaci pak byly zakonzentrovány z původních 25 ml na celkový objem 1 ml.

Po syntéze bylo u všech vzorků anizotropních nanočástic stříbra proměřeno pH, UV-Vis spektra, TEM snímky a velikost částic metodou DLS. U kompozitů byla proměřena koncentrace stříbra metodou AAS a pořízeny snímky z TEM.

U takto připravených koloidních disperzí a nanokompozitů byla měřena jejich katalytická aktivita.

4. 4 Katalytická aktivita koloidního stříbra a Ag@ZrO₂

Katalytická aktivita byla měřena na modelové reakci 4-nitrofenolu s NaBH₄ při teplotě 23 °C, která byl udržována pomocí Peltierova článku. Reakce samovolně neprobíhá, ale za použití katalyzátoru se 4-nitrofenol redukuje na aminofenol. Jako katalyzátor byly použity jednotlivé nanokompozity Ag@ZrO₂ a pro srovnání byly použity i čisté anizotropní nanočástice stříbra.

Pro katalýzu byl připraven zásobní roztok 4-nitrofenolu o koncentraci 1,5·10⁻³ mol/l. Před samotným prováděním katalýzy byl zásobní roztok 10x naředěn. Následně bylo upraveno pH pomocí 0,2 M NaOH na pH 10. Byl také připraven roztok NaBH₄ o koncentraci 6·10⁻² mol/l. Tento roztok byl ponechán před katalýzou 15 minut odstát.

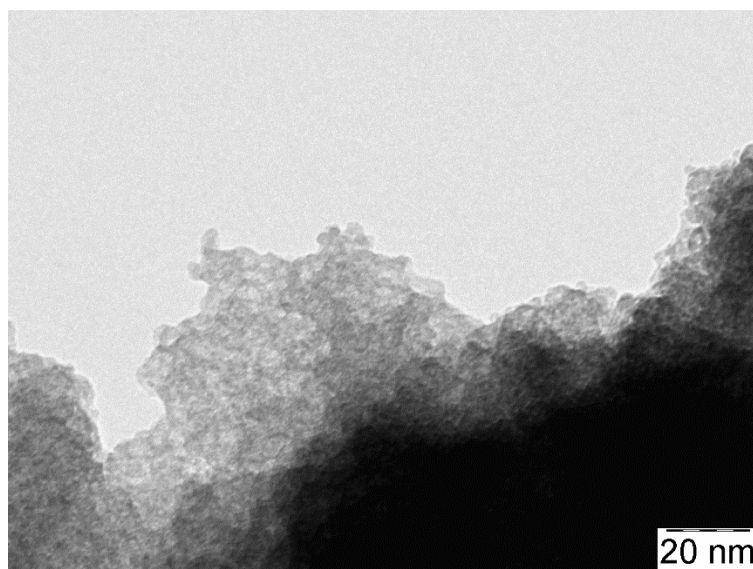
Samotná katalýza byla prováděna v křemenné kyvetě. Do kyvety byly napipetovány 2 ml 4-nitrofenolu, poté byl přidán nanokompozit tak, aby výsledná koncentrace stříbra v reakční směsi činila 1 mg/l. Následně byla do 2,5 ml doplněna destilovaná voda. Těsně před začátkem měření bylo do směsi vpraveno 0,5 ml NaBH₄. Katalýza byla zaznamenávána pomocí UV-Vis absorpčních spekter v časových intervalech 10 s v rozmezí vlnových délek 250–550 nm. Během reakce byl patrný pokles absorbance 4-nitrofenolu s absorpčním maximem 400 nm a vzrůst absorbance aminofenolu s absorpčním maximem 300 nm. U čistých nanočástic bylo použito stejné měření s časovým intervalem 2 s.

Rychlostní konstanty reakce byly stanoveny ze závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu v čase. Touto závislostí byla proložena funkce, ze které byla určena rychlostní konstanta reakce a řád reakce.

5. Výsledky a diskuze

5. 1 Příprava nanočástic ZrO_2

Principem přípravy nanočástic ZrO_2 byla zásaditá hydrolýza $ZrCl_4$ pomocí $NaOH$. S postupným přidáváním hydroxidu se vylučovala bílá sraženina nanočástic hydratovaného ZrO_2 . Po skončení hydrolýzy a propláchnutí destilovanou vodou byly nanočástice charakterizovány pomocí DLS a byly pořízeny snímky z TEM (obrázek 8). Velikost nanočástic byla podle snímků z TEM okolo 1–2 nm. Charakteristickou vlastností připravených nanočástic byla jejich sedimentace. Jelikož při přípravě nebyl použit žádný stabilizátor, bylo proto nutné před každou přípravou kompozitu nanočástice opět dispergovat pomocí ultrazvuku.



Obrázek 9: TEM snímky nanočástic oxidu zirkoničitého

5. 2 Příprava anizotropních nanočástic stříbra

Disperze anizotropních nanočástic byly připravovány na elektromagnetické míchačce a lišily se od sebe přidavkem dihydrogencitranu draselného dihydrátu. S rostoucím přidavkem dihydrogencitranu rostla doba redukce od 0,5 minuty až k 5 minutám. Velikost nanočástic stříbra s rostoucím přidavkem dihydrogencitranu mírně rostla. Rozdíly velikostí však nebyly nijak velké.

Zvyšující se koncentrace dihydrogencitranu draselného v disperzích měla vliv na pH připravovaných disperzí. Snižující se pH disperzí mělo značný vliv na rychlost

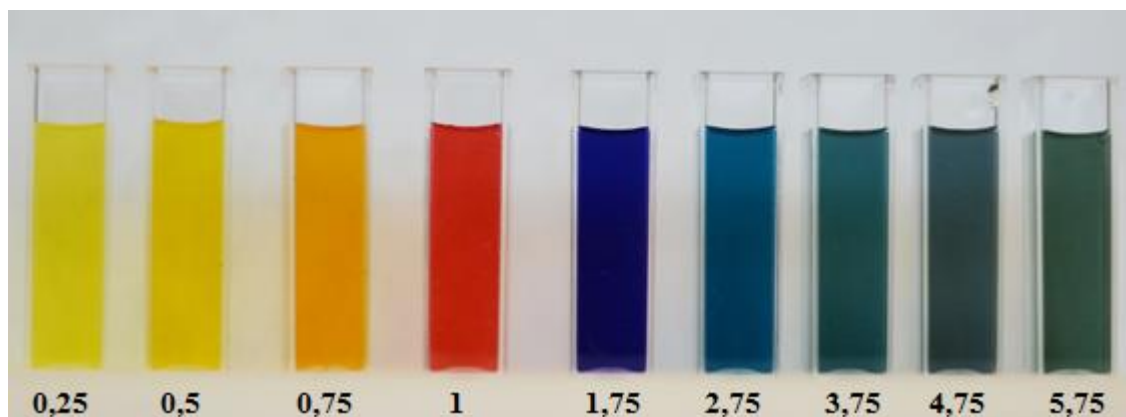
redukce. Čím nižší bylo pH, tím déle redukce probíhala. Závislost zvyšujícího se přídatku dihydrogencitrátu draselného na velikosti částic a konečném pH připravených disperzí je znázorněna v následující tabulce.

Tabulka III: Závislost velikosti a pH připravených nanočástic stříbra na přídatku dihydrogencitrátu draselného dihydrátu

Přídavek dihydrogencitrátu	Velikost částic	pH
0,25 ml	24,4 nm	9,26
0,5 ml	25,0 nm	9,15
0,75 ml	25,4 nm	9,06
1 ml	26,8 nm	8,90
1,75 ml	27,0 nm	8,61
2,75 ml	27,4 nm	8,22
3,75 ml	31,9 nm	7,85
4,75 ml	33,5 nm	7,34
5,75 ml	34,2 nm	6,63

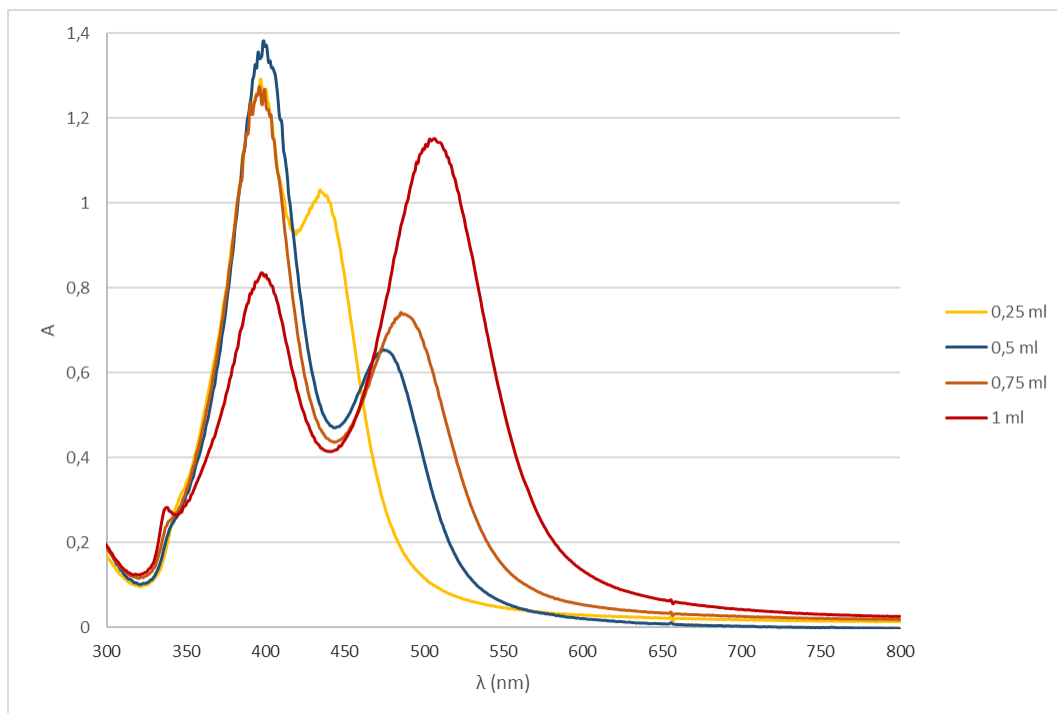
5. 3 Vliv citranu na UV-Vis spektrum připravených disperzí

Připravené disperze nanočástic stříbra se již na první pohled výrazně lišily svými optickými vlastnostmi. Jejich barva se v závislosti na přídatku dihydrogencitrátu měnila od žluté, přes červenou, fialovou až po zelenou (obrázek 10). Na pořízené fotografii jsou připravené disperze naředěny s vodou v poměru 1 : 4.

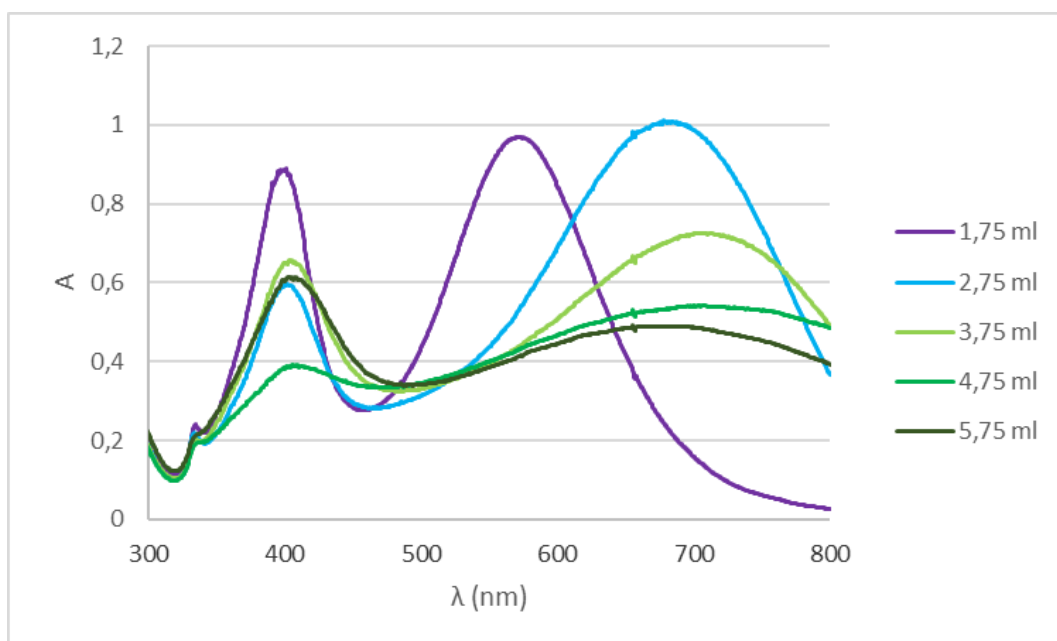


Obrázek 10: Vliv přídatku dihydrogencitrátu na barvu připravených disperzí. Zleva přídavek 0,25 ml

Jak je již patrné z fotografie, jednotlivé disperze měly různou barvu. Z toho vyplývá různé absorpční spektrum jednotlivých disperzí. V následujících grafech jsou zaznamenána jejich absorpční spektra. Pro měření spekter byly všechny vzorky 10x naředěny.



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

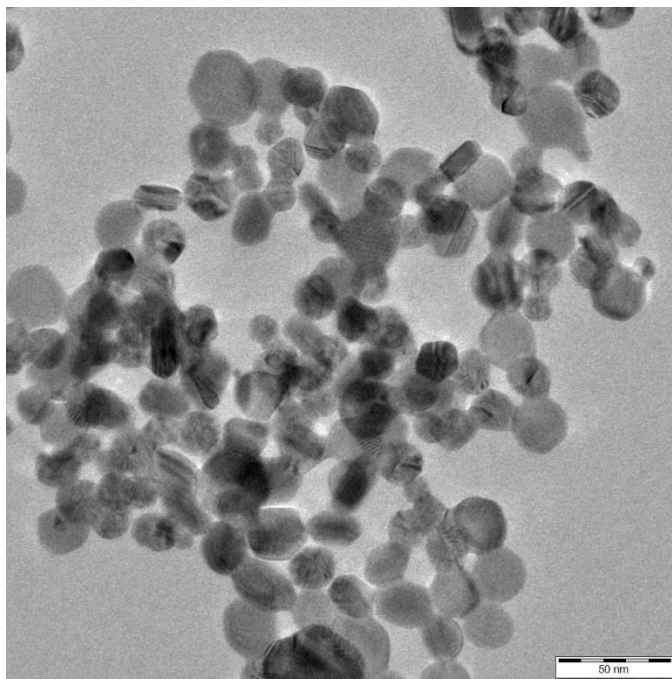


Graf 2: Absorpční spektra disperzí nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitrátu 1,75 ml; 2,75 ml; 3,75 ml; 4,75 ml; a 5,75 ml

Z výše uvedených grafů vyplývá, že připravené disperze nanočástic stříbra měly vždy dvě absorpční maxima. První se nacházelo přibližně okolo hodnoty 400 nm a lze jej přisuzovat k přítomnosti malých kulovitých nanočástic stříbra. Druhé absorpční maximum se pohybovalo mezi hodnotami 450–720 nm a lze jej přisuzovat k přítomnosti destičkovitých nanočástic stříbra. S rostoucí koncentrací dihydrogencitranu v disperzích postupně klesalo první absorpční maximum a rostlo druhé absorpční maximum až do přidavku dihydrogencitranu 2,75 ml. Zároveň se druhé absorpční maximum posouvalo blíže k vyšším hodnotám vlnové délky. Od přidavku 3,75 ml začaly hodnoty druhého absorpčního maxima klesat. Postupné klesání prvního absorpčního maxima lze přisuzovat snižujícímu se množství částic kulovitého tvaru a zároveň přítomnosti částic jiného tvaru, zejména destiček a tyčinek.

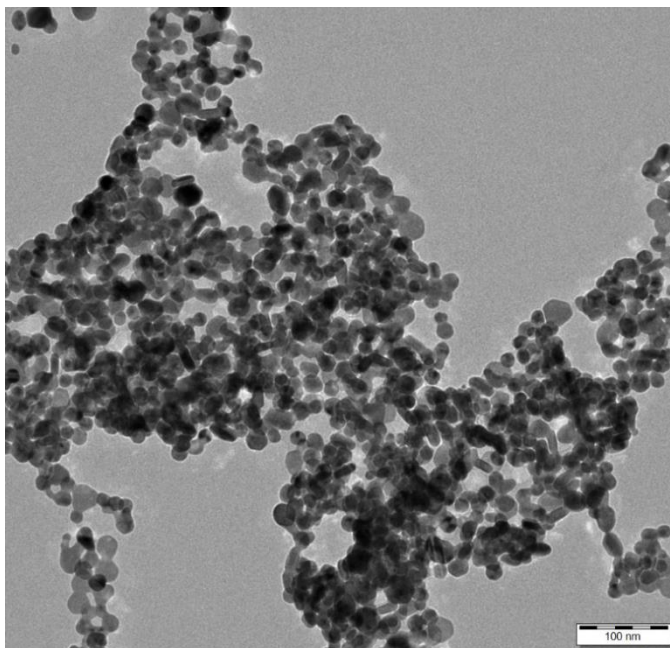
5. 4 Vliv přidavku dihydrogencitranu draselného na tvorbu anizotropních nanočástic stříbra

Rostoucí koncentrace dihydrogencitranu v disperzích měla vliv na zastoupení částic různého tvaru. Jejich přítomnost prokázaly i snímky z transmisního elektronového mikroskopu (TEM). U disperze s nejnižším přidavkem dihydrogencitranu draselného (0,25 ml) převládaly nepravidelné kulovité destičky o průměru přibližně 20 nm a kuličky o průměru 15 nm.



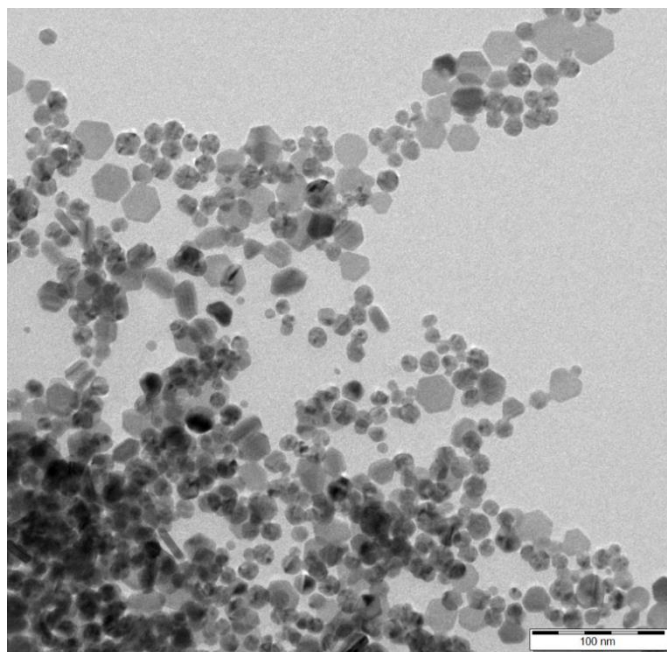
Obrázek 11: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitranu draselného 0,25 ml

Druhá disperze s přidavkem citranu 0,5 ml obsahovala krom kuliček ještě šestiúhelníky a jiné destičky nepravidelného tvaru. Ve vzorku bylo přítomno také několik tyčinek o délce okolo 25 nm.

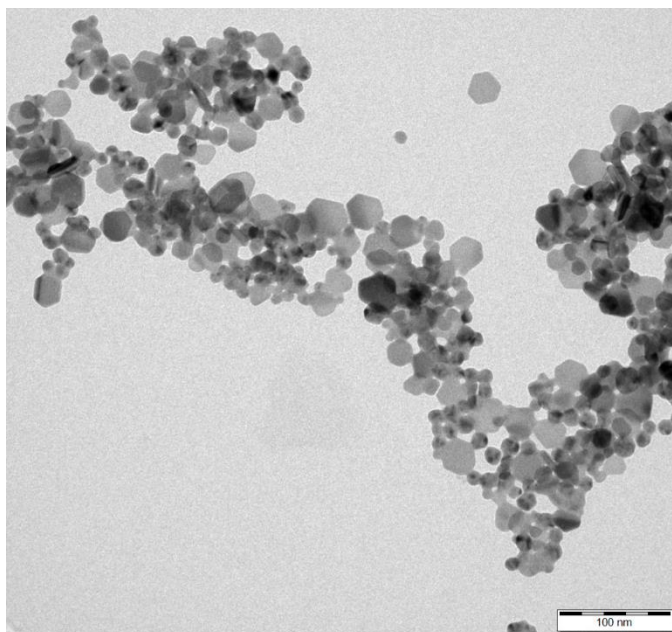


Obrázek 12: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitranu draselného 0,5 ml

U vzorků s přidavkem dihydrogencitranu 0,75 a 1 ml bylo patrné postupné převládání destiček hexagonálního tvaru nad částicemi kulovitými, opět se zde ojediněle vyskytovaly tyčinky. Šestiúhelníky měly délku strany okolo 20 nm.

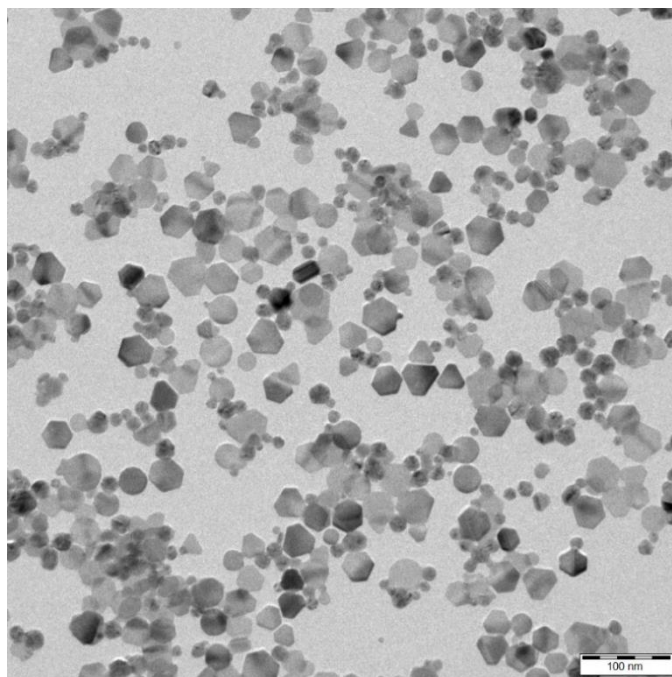


Obrázek 13: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitranu draselného 0,75 ml

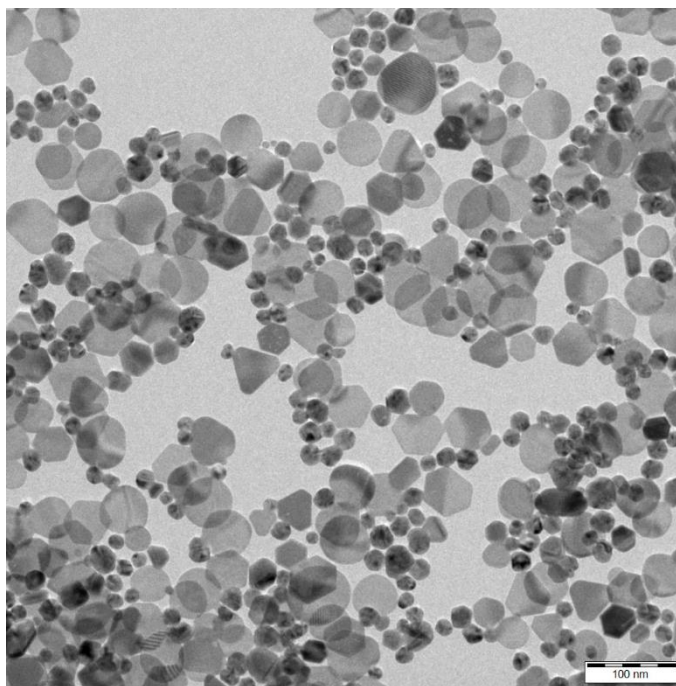


Obrázek 14: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitrátu draselného 1 ml

Vzorky s přidavkem dihydrogencitrátu 1,75 a 2,75 ml byly, co se týče zastoupení tvaru částic velice podobné. Oba vzorky obsahovaly jak malé kulovité nanočástice, tak větší hexagonální a nepravidelné kruhové destičky. U obou vzorků je také patrná přítomnost trojúhelníkových částic. Taktéž byly zde přítomny i trojúhelníčky se skosenými vrcholy.

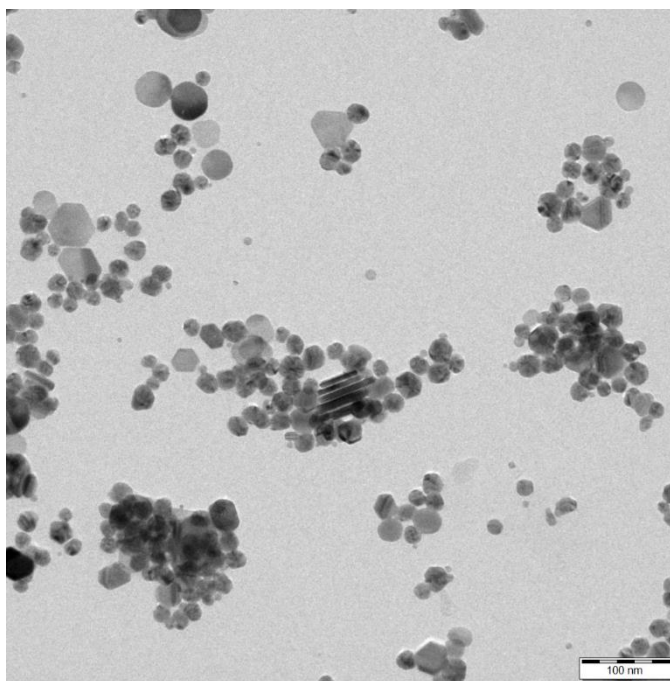


Obrázek 15: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitrátu draselného 1,75 ml

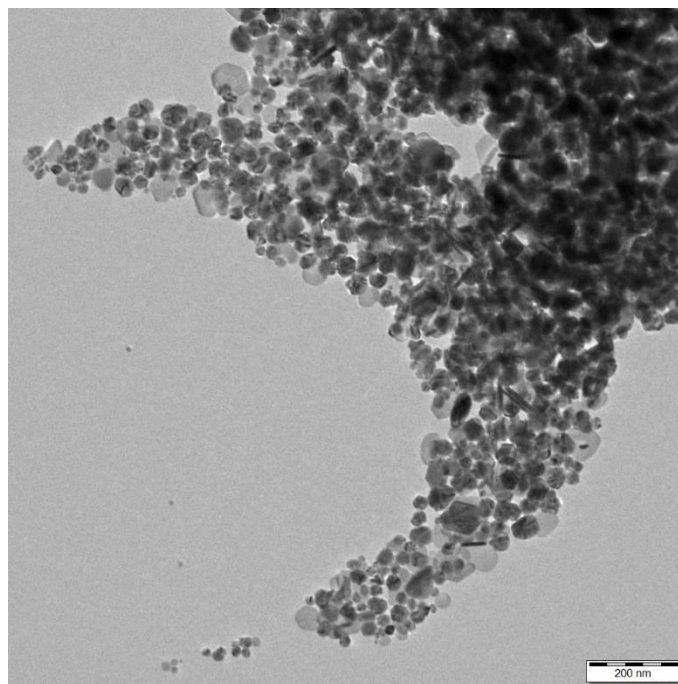


Obrázek 16: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitranu draselného 2,75 ml

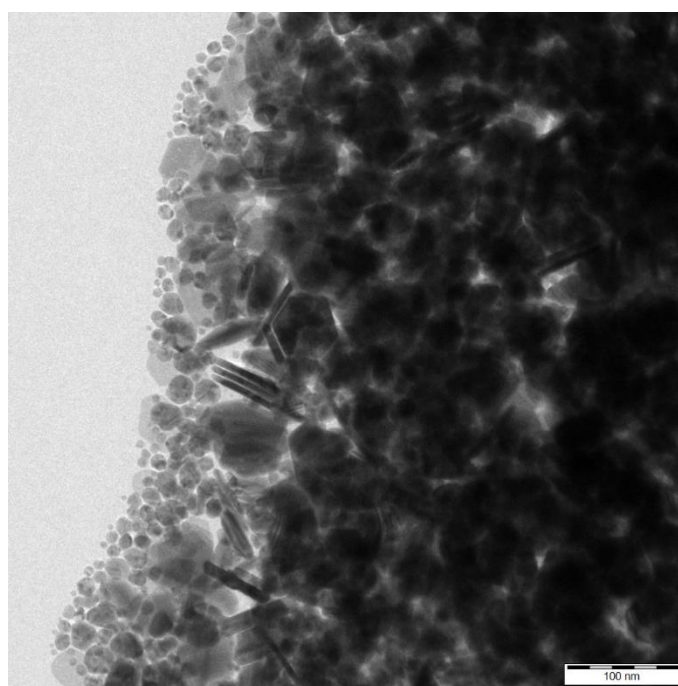
U vzorků s přidavkem dihydrogencitranu 3,75; 4,75 a 5,75 ml bylo patrné výrazně vyšší zastoupení tyčinkových nanočástic než u ostatních vzorků. Jejich délka byla okolo 50 nm. Ve vzorcích byly také přítomny hexagonální částice, trojúhelníky i malé kuličky.



Obrázek 17: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitranu draselného 3,75 ml



Obrázek 18: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přídavkem dihydrogencitrátu draselného 4,75 ml



Obrázek 19: TEM snímek vzorku anizotropních nanočástic stříbra s přídavkem dihydrogencitrátu draselného 5,75 ml

5. 5 Příprava kompozitů Ag@ZrO₂

Základ přípravy kompozitu byl stejný jako příprava čistých disperzí stříbrných nanočástic. Oxid zirkoničitý byl vpraven těsně před přidavkem hydrazinu, kdy už byly v systému přítomny zárodky nanočástic po redukci tetrahydridoboritanem sodným. Výsledné připravené kompozity bylo nutné centrifugovat a několikrát pročistit destilovanou vodou. Důvodem bylo to, že do matrice oxidu zirkoničitého nebyly navázány všechny nanočástice stříbra přítomné v disperzi. Po propláchnutí a zkoncentrování do 1 ml si připravené disperze zachovávaly barevnost odpovídající čistým nanočásticím bez oxidu zirkoničitého.

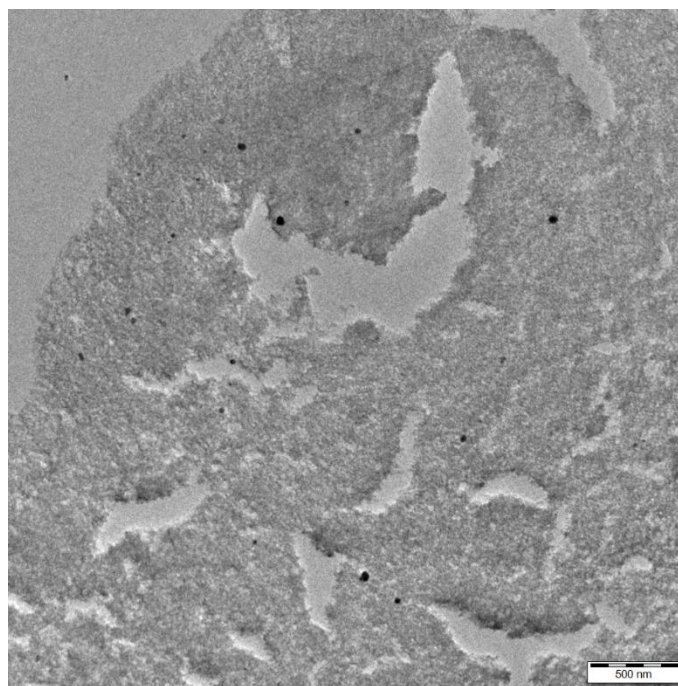


Obrázek 20: Barevnost nanokompozitů, zleva přidavek dihydrogencitrátu 0,25 ml

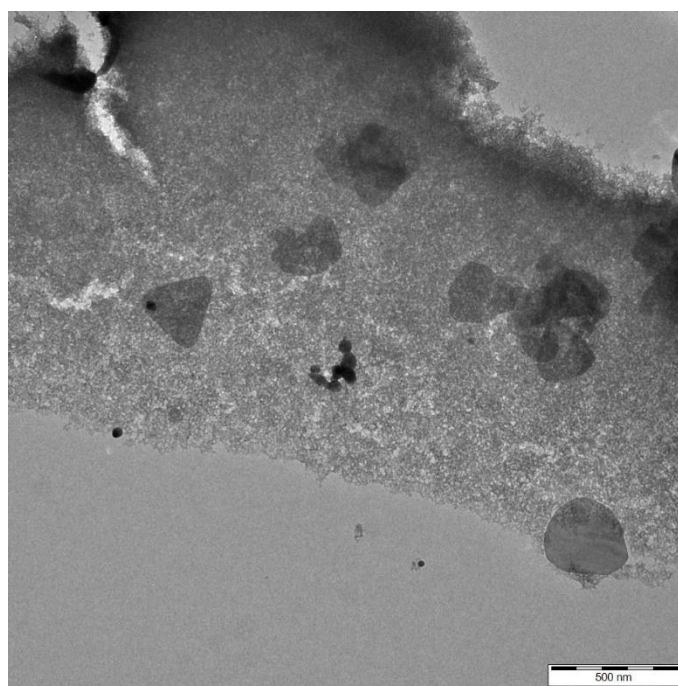
Dále byly pořízeny snímky kompozitů z transmisního elektronového mikroskopu. Ze snímků je patrné, že jsou v kompozitu přítomny jak malé kulovité částice, tak i částice anizotropní - trojúhelníky a šestiúhelníkové destičky. V zkoncentrovaných kompozitech byl obsah stříbra stanoven metodou AAS. Koncentrace stříbra pro jednotlivé kompozity jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka IV: Koncentrace stříbra v jednotlivých kompozitech stanovená metodou AAS

Přídavek dihydrogencitrátu	Koncentrace stříbra
0,25 ml	214,2 ml/l
0,5 ml	232,5 mg/l
0,75 ml	160,7 mg/l
1 ml	140,7 mg/l
1,75 ml	116,5 mg/l
2,75 ml	120,9 mg/l
3,75 ml	108,5 mg/l
4,75 ml	140,2 mg/l
5,75 ml	138,08 mg/l



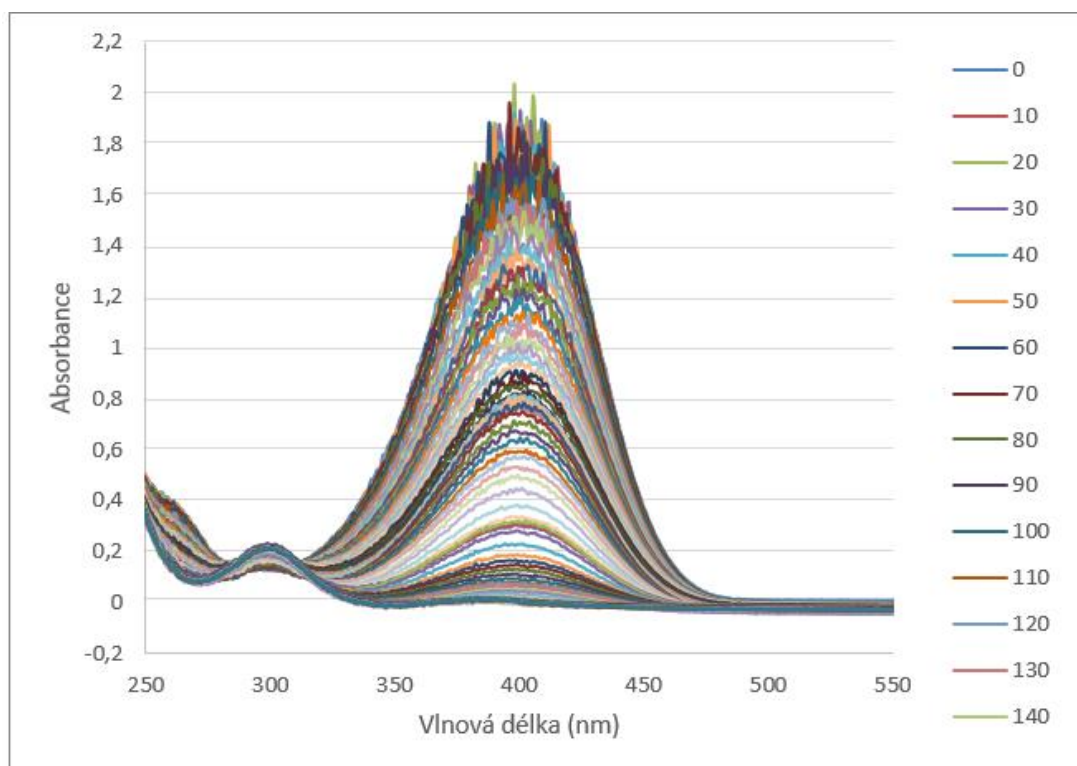
Obrázek 21: Rozmístění nanočástic v kompozitu s přidavkem dihydrogencitrátu draselného 0,75 ml



Obrázek 22: Přítomnost různého tvaru nanočástic stříbra v kompozitu s přidavkem dihydrogencitrátu draselného 5,75 ml

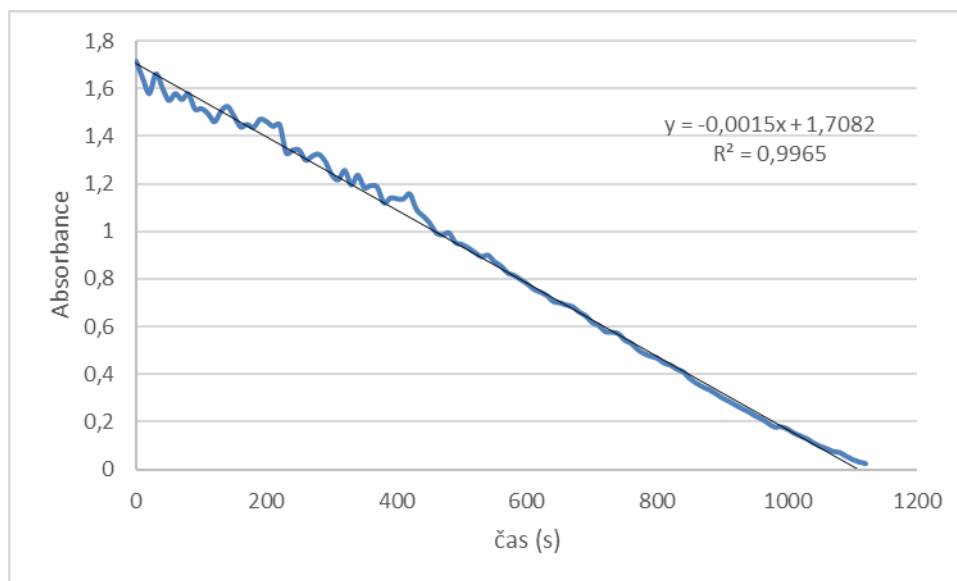
5. 6 Katalytická aktivita Ag@ZrO₂ a anizotropních nanočástic

Studium katalytické aktivity připravených nanokompozitů bylo provedeno na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na aminofenol pomocí tetrahydridoboritanu sodného za přítomnosti nanočástic stříbra jako katalyzátoru. Z časového záznamu spekter je možné pozorovat pokles absorpčního maxima 4-nitrofenolu při $\lambda_{max} = 400$ nm. Naopak vidíme nárůst absorpčního maxima aminofenolu při $\lambda_{max} = 300$ nm. Rychlostní konstanta byla určena ze závislosti poklesu absorpčního maxima 4-nitrofenolu v čase. Z této závislosti byly stanoveny rychlostní konstanty pro jednotlivé nanokompozity (Graf 4).



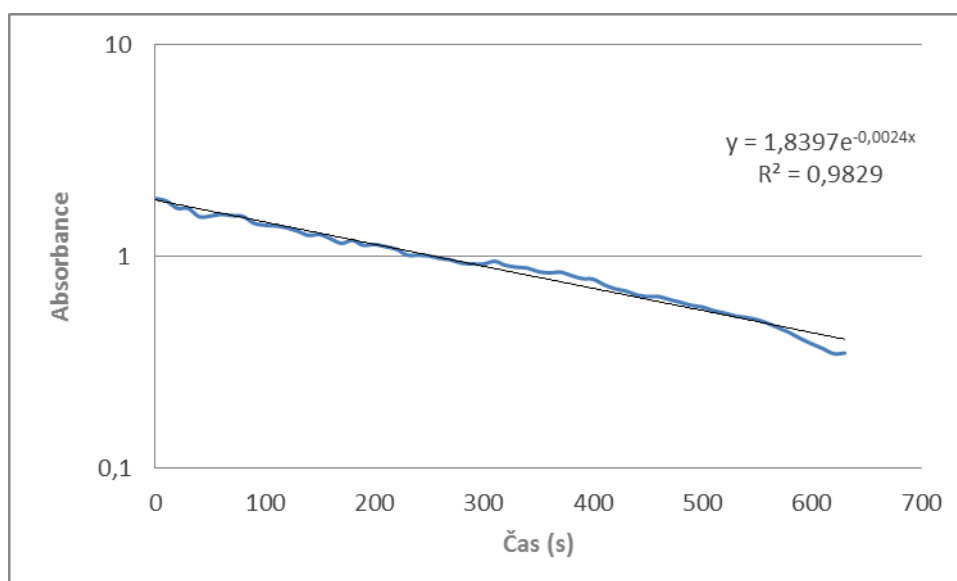
Graf 3: Záznam absorpčních spekter redukce 4-aminofenolu na nitrofenol u použitého kompozitu s přidavkem hydrogencitránu draselného 1,75 ml

Časová závislost poklesu absorbance 4-nitrofenolu byla u kompozitů do přidavku hydrogencitránu draselného 1,75 ml lineární. Lineární závislost odpovídá podle reakční kinetiky reakci 0. řádu. Rychlostní konstanta tedy není závislá na koncentraci reaktantů. Rychlostní konstanta reakce k je rovna směrnici přímky, kterou je proložena časová závislost poklesu absorbance. Příklad lineárního průběhu reakce je zobrazen v grafu 4.

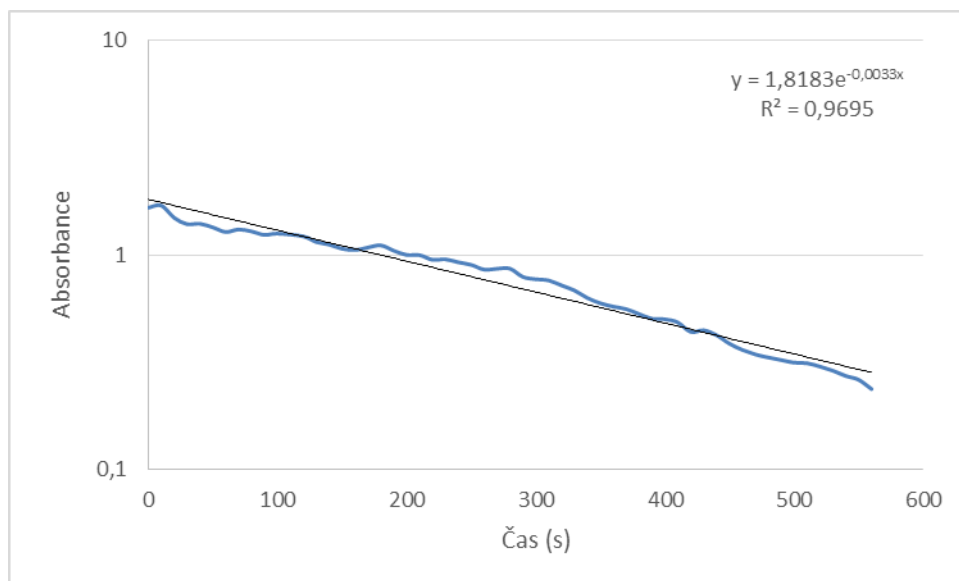


Graf 4: Závislost poklesu absorbance v čase při použití kompozitu s přídavkem hydrogencitránu draselného 0,75 ml

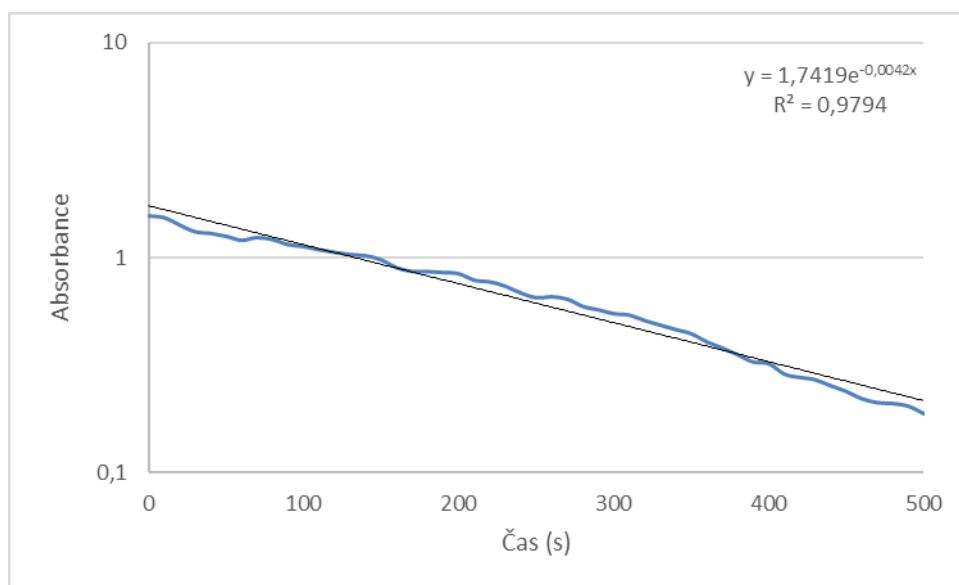
U kompozitů od použité koncentrace hydrogencitránu draselného 2,75 ml se začala lineární závislost měnit v exponenciální. Exponenciální závislost odpovídá reakční kinetice 1. řádu. U těchto reakcí je rychlost reakce závislá na počáteční koncentraci výchozích látek. S jejich klesající koncentrací v čase postupně klesá i rychlost reakce. Rychlostní konstanta odpovídá hodnotě exponentu Eulerova čísla. Závislosti poklesu absorbance v čase pro kompozity s přídavkem dihydrogencitránu 2,75 ml až 5,75 ml jsou uvedeny v následujících grafech.



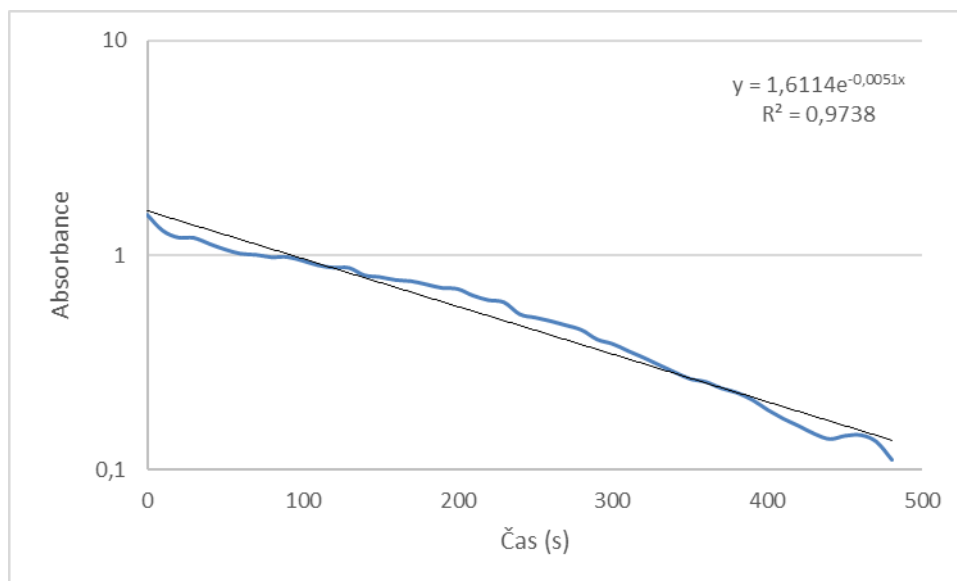
Graf 5: Semilogaritmická závislost poklesu absorbance v čase při použití kompozitu s přídavkem dihydrogencitránu draselného 2,75 ml



Graf 6: Semilogaritmičká závislost poklesu absorbance v čase při použití kompozitu s přídavkem dihydrogencitrátu draselného 3,75 ml



Graf 7: Semilogaritmičká závislost poklesu absorbance v čase při použití kompozitu s přídavkem dihydrogencitrátu draselného 4,75 ml



Graf 8: Semilogaritmická závislost poklesu absorbance v čase při použití kompozitu s přidavkem dihydrogencitrantu draselného 5,75 ml

Průběh a rychlost katalyzovaných reakcí byla při použití jednotlivých kompozitů odlišná. U reakcí katalyzovaných kompozity s přidavkem dihydrogencitrantu 0,25 ml a 0,5 ml byly v kompozitech přítomny především nanočástice kulovitého tvaru. Lze jim tedy přisuzovat ze všech tvarů částic nejmenší katalytickou aktivitu oproti jiným.

U kompozitů s přidavkem dihydrogencitrantu 0,75 ml, 1 ml a 1,75 ml rychlostní konstanty vzrostly. V použitých kompozitech, jak již ze snímků z TEM vyplývá, byl daleko větší obsah destiček než v předchozích dvou. Lze tedy usuzovat, že rychlejší průběh reakce byl způsoben právě destičkami, které mají lepší katalytické vlastnosti.

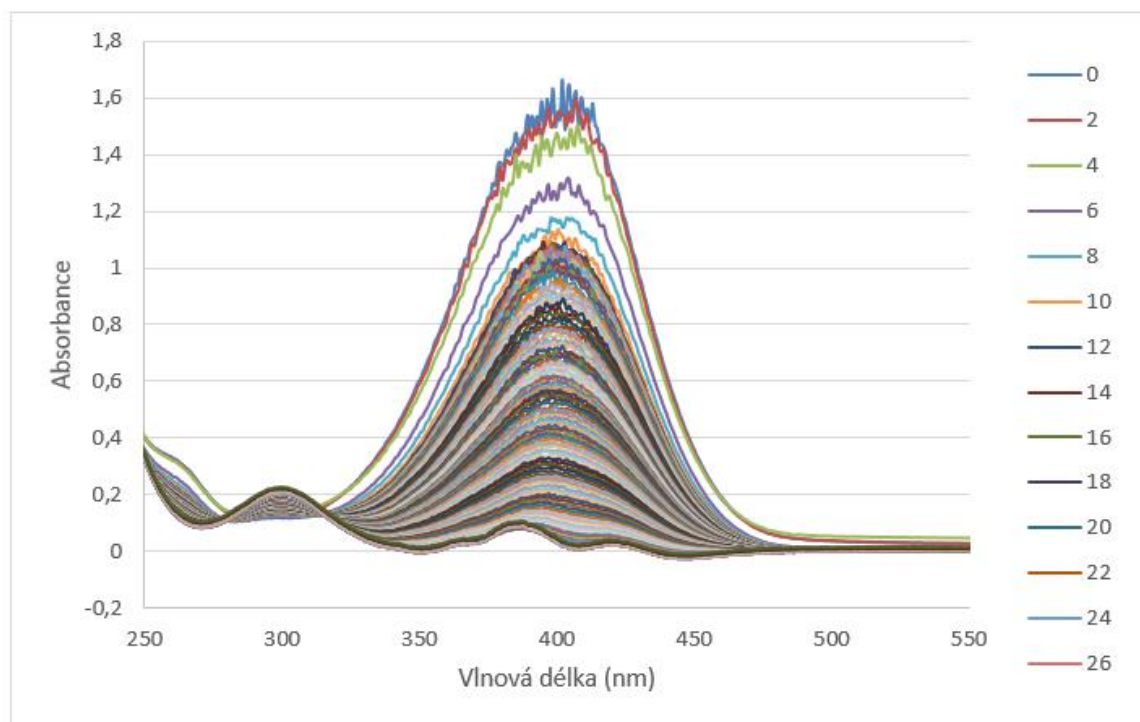
Od koncentrace dihydrogencitrantu v kompozitech 2,75 ml se začal měnit mechanismus reakce a byl více podobný mechanismu reakce 1. řádu. Se zvyšujícím se obsahem dihydrogencitrantu v kompozitech značně rostla jejich katalytická aktivita. Změnu mechanismu působení katalyzátoru lze přisuzovat především vyššímu obsahu tyčinkovitých nanočástic. Ty krom odlišného mechanismu působení měly značně vyšší katalytický účinek než částice ve tvaru kuliček, či destiček. Kompozit s přidavkem dihydrogencitrantu 5,75 ml měl rychlostní konstantu 5x větší než kompozit s přidavkem 0,25 ml

Tabulka V: Hodnoty rychlostních konstant k pro reakce za použití jednotlivých nanokompozitů a čistých nanočástic stříbra

Přídavek hydrogencitranu	k (kompozit)	k (nanočástice)
0,25 ml	$0,0011 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,0053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
0,5 ml	$0,0012 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,0093 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
0,75 ml	$0,0016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,0134 \text{ s}^{-1}$
1 ml	$0,0017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,0164 \text{ s}^{-1}$
1,75 ml	$0,0018 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,0239 \text{ s}^{-1}$
2,75 ml	$0,0024 \text{ s}^{-1}$	$0,0297 \text{ s}^{-1}$
3,75 ml	$0,0033 \text{ s}^{-1}$	$0,0449 \text{ s}^{-1}$
4,75 ml	$0,0042 \text{ s}^{-1}$	$0,0451 \text{ s}^{-1}$
5,75 ml	$0,0051 \text{ s}^{-1}$	$0,0579 \text{ s}^{-1}$

Taktéž byly pro srovnání použity čisté nanočástice bez oxidu zirkoničitého. Katalýza s čistými nanočásticemi probíhala podstatně rychleji. Mezi jednotlivými měřeními absorbance byly nastaveny intervaly pouze 2 s. Byla použita celková koncentrace stříbra taktéž 1 mg/l. Mechanismus reakcí se mírně lišil. Exponenciální závislost poklesu absorbance v čase se projevila už u nanočástic s přídavkem dihydrogencitranu 0,75 ml. Rychlostní konstanty katalýzy za použití čistých nanočástic byly podstatně vyšší než za použití kompozitů. Je to způsobeno především tím, že čisté nanočástice bez oxidu zirkoničitého jsou s reaktanty v přímém styku. Kdežto nanočástice stříbra v kompozitu jsou obaleny maticí oxidu zirkoničitého.

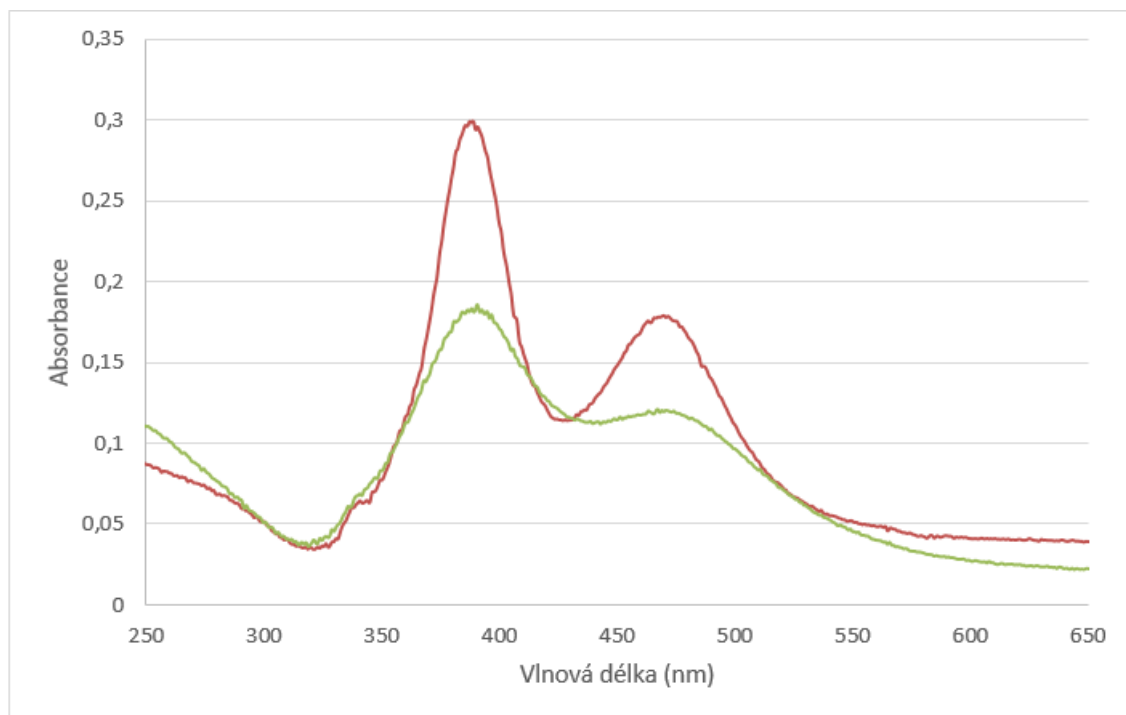
Vyšší katalytický účinek je zdánlivou výhodou pro anizotropní nanočástice bez použití oxidu zirkoničitého. Během katalýzy však docházelo k následujícím nedostatkům. Po nástřiku tetrahydridoboritanu se pravděpodobně začalo redukovat dosud nezreduované iontové stříbro. To se projevilo v grafu poklesu absorbance 4-nitrofenolu v čase, kdy u konce katalýzy bylo ve spektru patrných více absorpčních maxim, než klesající u 4-nitrofenolu a rostoucí u aminofenolu. Tyto absorpční maxima odpovídala absorpčním maximům anizotropních nanočástic stříbra s příslušnou koncentrací dihydrogencitranu draselného. Během měření byly anizotropní nanočástice vpraveny do reference, takže by se v závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu v čase neměly projevovat jejich absorpční maxima. Ty jsou však v grafu viditelná, proto je evidentní, že dochází k jejich dodatečné redukci tetrahydridoboritanem sodným, který v referenci použit nebyl.



Graf 9: Závislost poklesu absorbance v čase za použití anizotropních nanočástic stříbra s přidavkem dihydrogencitranu 0,25 ml

Vliv vstříknutí tetrahydridoboritanu na následné vyredukování nanočástic stříbra v reakční směsi byl ověřen pomocí proměření spektra směsi tetrahydridoboritan + nanočástice + voda. Koncentrace nanočástic stříbra i tetrahydridoboritanu byla ve směsi stejná jako u katalýzy. Spektrum bylo proměřeno těsně po nástřiku tetrahydridoboritanu a po 10 minutách. Zelená křivka ukazuje absorpční spektrum hned po přidavku tetrahydridoboritanu. Maxima ve spektru odpovídají maximům odpovídajícím příslušné disperzi (v grafu disperze s přidavkem hydrogencitranu 0,75 ml). Po 10 minutách maxima vzrostla (červená křivka), takže se koncentrace anizotropních nanočástic ve směsi zvýšila. Tetrahydridoboritan měl tedy vliv na redukci dalších nanočástic stříbra.

Důvodem, proč nebylo vyredukováno veškeré iontové stříbro je, že hydrazin je slabé redukční činidlo a nedokáže kompletně vyredukovat iontové stříbro, které pak bylo vyredukováno tetrahydridoboritanem při katalytické reakci. Při katalýze je tetrahydridoboritan použit ve vyšší koncentraci než při syntéze nanočástic, proto má vliv na jejich další vznik. U nanokompozitů tento jev nebyl patrný.



Graf 10: Změna absorpčního spektra nanočástic stříbra ve směsi s tetrahydridoboritanem. Zelená křivka – těsně po přidavku tetrahydridoboritanu, červená křivka – po 10 minutách

Závěr

Cílem této bakalářské práce byla příprava anizotropních nanočástic stříbra a kompozitů Ag@ZrO_2 obsahujících anizotropní nanočástice stříbra. Principem syntézy částic různého tvaru byla dvoustupňová redukce amoniakálního komplexu stříbra pomocí tetrahydridoboritanu sodného v prvním kroku a hydrazinu v druhém kroku. Připravené disperze nanočástic se lišily v přidavku stabilizátoru hydrogen citranu draselného dihydrátu.

Pro syntézu kompozitů byly nejdříve připraveny nanočástice oxidu zirkoničitého pomocí alkalické hydrolyzy chloridu zirkoničitého. Takto připravené nanočástice byly vpraveny do reakční směsi pro přípravu stříbrných nanočástic v předposledním kroku syntézy.

U připravených disperzí anizotropních nanočástic stříbra bylo změřeno pH, DLS, UV-Vis spektrum a byly pořízeny snímky z TEM. V závislosti na zvyšujícím se přidavku hydrogen citranu draselného dihydrátu se měnily jejich absorpční spektra. V nich byla patrná dvě absorpční maxima, první okolo 400 nm a druhé v rozmezí 450–720 nm.

Množství hydrogen citranu draselného mělo také značný vliv na tvar připravených nanočástic. U nejnižšího přidavku hydrogen citranu převládaly v disperzi kuličky, s rostoucím přidavkem se zvyšovalo zastoupení destiček a tyčinek. Největší obsah tyčinek měla disperze s největším přidavkem hydrogencitranu.

U kompozitů byly pořízeny snímky z TEM a byla stanovena koncentrace stříbra metodou AAS.

Katalytická účinnost Ag@ZrO_2 byla sledována na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na aminofenol pomocí NaBH_4 . Získané rychlostní konstanty ukazovaly značný vliv tvaru nanočástic stříbra na jejich katalytickou aktivitu. Nejnižší katalytický účinek měl kompozit s přidavkem hydrogen citranu 0,25 ml. Tento kompozit obsahoval velké množství kulovitých nanočástic stříbra. Účinnost kompozitů postupně rostla s rostoucím zastoupením destiček. Kompozity s přidavky hydrogencitranu 0,25-1,75 ml působily mechanismem reakce 0. řádu. Od přidavku hydrogen citranu 2,75 se mechanismus reakce podobal reakci 1. řádu. Tuto změnu mechanismu lze přisuzovat rostoucímu zastoupení anizotropních nanočástic. Ty měly kromě změny řádu reakce vliv i na rostoucí rychlostní konstantu.

Katalytická aktivita byla srovnána i s čistými anizotropními nanočásticemi. Rychlostní konstanty pro jednotlivé disperze byly podstatně vyšší než u odpovídajících kompozitů. Taktéž se lišil mechanismus reakcí. Reakce začala běžet mechanismem 1. řádu již od přidavku hydrogen citranu 0,75 ml.

Summary

The aim of this bachelor thesis was the preparation of anisotropic silver nanoparticles and composites Ag@ZrO₂ containing anisotropic silver nanoparticles. The principle of the synthesis of particles of different shape was the two-step reduction of silver ammonia complex with sodium borohydride in the first step and hydrazine in the second step. The prepared nanoparticle dispersion differed in addition of stabilizer potassium hydrogencitrate dihydrate.

For the synthesis of the composites, the nanoparticles of zirconia were firstly prepared by alkaline hydrolysis of zirconium tetrachloride. These prepared nanoparticles were introduced into the reaction mixture for the preparation of silver nanoparticles in the penultimate synthesis step.

The prepared dispersions of anisotropic silver nanoparticles were characterised by DLS, UV-Vis spectroscopy and TEM techniques. Absorption spectra were different depending on the increasing addition of potassium hydrogencitrate dihydrate. Two absorption maxima were apparent in spectra, the first around 400 nm and second ranging between 450 and 720 nm.

The quantity of potassium hydrogen citrate also had a considerable influence on the shape of the prepared nanoparticles. In the lowest addition of hydrogen citrate in dispersion, spheres predominated; with following increasing addition, the presence of plates and rods increased. The highest content of rods was in the dispersion with the greatest addition of hydrogen citrate.

Nanocomposites Ag@ZrO₂ were characterised by TEM and the silver amount in nanocomposites was determined by AAS.

The catalytic efficiency of the Ag@ZrO₂ was studied in a model reaction of reduction 4-nitrophenol to the aminophenol with NaBH₄. The obtained rate constants showed a significant effect of the shape of silver nanoparticles on their catalytic activity. The composite with the addition of hydrogen citrate 0,25 ml evinced the lowest catalytic activity. This composite contained a large amount of spherical silver nanoparticles. The efficacy of composites gradually increased with the growing presence of platelets. The composites with additions of hydrogen citrate from 0,25 to 1,75 milliliters worked with mechanism of reaction 0. order. From adding of hydrogen

citrate 2,75 milliliters, the reaction of the mechanism was similar to the reaction of the first order. This change of mechanism can be attributed to the increasing representation of rod-shaped nanoparticles. Those, beside the changes in reaction order, had an effect on the increasing velocity constant.

The catalytic activity was compared with pure anisotropic nanoparticles. The rate constants for the various dispersions were significantly higher than those for the corresponding composites. Also, the reaction mechanism varied. The reactions began to run on first order mechanism since the addition of hydrogen citrate 0,75 ml.

Seznam použité literatury

1. KVÍTEK, L.; PANÁČEK, A. *Základy koloidní chemie*, UP Olomouc, Olomouc, 2007. ISBN: 978-80-244-1669-4
2. BARTOVSKÁ, L.; ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, VŠCHT Praha, Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-X
3. GHOSH, P. *Colloid And Interface Science*. Rajkamal Electric Press, New Delhi 2009. ISBN 812033857X
4. RUSSEL, W. B., SAVILLE, D. A., SCHOWALTER, W. R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999. ISBN 9780511608810
5. SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992. ISBN: 978-0-08-050910-5
6. <http://edu.techmania.cz/cs/veda-v-pozadi/597> (citováno 31. 12. 2015)
7. VOJUCKIJ, S. S. *Kurs Koloidní Chemie*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1984. ISBN 65.00
8. ŠČUKIN, E. D., PERCOV, A. V. a AMELINOVÁ, E. A. *Koloidní chemie*. Academia Praha, Praha, 1990. ISBN 80-200-0259-6
9. KOMERS, K., *Základy koloidní chemie*, Univerzita Pardubice, Pardubice, 1996. ISBN 8071940453
10. BALZEROVÁ, A., *Příprava a studium antimikrobiálních vlastností nanokompozitu Ag/PDDA-křemelina*, Diplomová práce, UP Olomouc, 2012
11. POUCHLÝ, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, 3. vydání, VŠCHT Praha, Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6
12. KVÍTEK, L., PANÁČEK, A., SOUKUPOVÁ, J., KOLÁŘ, M., VEČEŘOVÁ, R., PRUCEK, R., HOLECOVÁ, M. a ZBOŘIL, R. *Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs)*. The Journal of Physical Chemistry. 2008, **112**(15), 5825-5834 DOI: 10.1021/jp711616v.
13. LARA, H. H., GARZA-TREVIÑO, E. N., IXTEPAN-TURRENT, L. a SINGH, D. K. *Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds*. Journal of Nanobiotechnology. 2011, **9**(1), 30- DOI: 10.1186/1477-3155-9-30.

14. KVÍTEK, L. *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra; habilitační práce*, UP Olomouc, 2008
15. PRUCEK, R., KVÍTEK, L., HRBÁČ, J. *Silver colloids – methods of preparation and utilization. CHEMICA 43*. 2004, vol. 43.
16. KVÍTEK, L.; PRUCEK, R.; PANÁČEK, A.; SOUKUPOVÁ, J. *Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace*, NANOCON, Rožnov pod Radhoštěm, 2009. ISBN 978–80–87294–12–3
17. KVÍTEK, L., PRUCEK, R. *The preparation and application of silver nanoparticles*. *J. Mater. Chem.*, 22, 2461-2473, 2005.
18. KVÍTEK, L., PRUCEK, R., PANÁČEK, A., NOVOTNÝ, R., HRBÁČ, J. a 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. DOI: 10.1039/B417007E.
19. LEE, P. C. a MEISEL, D. *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*. *The Journal of Physical Chemistry*. 1982, **86**(17), 3391-3395. DOI: 10.1021/j100214a025. ISSN 0022-3654.
20. DONG, X., JI, X., WU, H., ZHAO, L., LI, J. a YANG, W. *Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction*. *The Journal of Physical Chemistry*. 2009, **113**(16), 6573-6576. DOI: 10.1021/jp900775b.
21. PANÁČEK, A., KVÍTEK, L., PRUCEK, R. et al. *Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity*. *The Journal of Physical Chemistry*. 2006, **110**(33), 16248-16253. DOI: 10.1021/jp063826h.
22. SONGPING, W. a SHUYUAN, M. *Preparation of ultrafine silver powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCI*. *Materials Chemistry and Physics*. 2005, **89**(2-3). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.09.026.
23. QIN, Y., JI, X., JING, J., LIU, H., WU, H. a YANG, W. *Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010, **372**(1-3), 172-176. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.10.013.
24. LEE, I., HAN, S. V. a KIM, K. *Simultaneous preparation of SERS-active metal colloids and plates by laser ablation*. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2001, **32**(11), 947-952. DOI: 10.1002/jrs.781.

25. TAKESHI, T. et al. *Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size*. Applied Surface Science. 2002, **202** (1-2), 80-85. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00936-4
26. CHEN, Y. H., a YEH, CH. S. *Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002, **197**(1-3), 133-139. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00854-8.
27. JANA, N. R., SAU, T. K. a PAL, T. *Growing Small Silver Particle as Redox Catalyst*. The Journal of Physical Chemistry . 1999, **103**(1), 115-121. DOI: 10.1021/jp982731f.
28. PANÁČEK, A., PRUCEK, R., HRBÁČ, J., NEVĚČNÁ, T., ŠTEFFKOVÁ, J., ZBOŘIL, R. a KVÍTEK, L. *Polyacrylate-Assisted Size Control of Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity*, Chemistry of Materials. 2014, **26**(3), 1332-1339. DOI: 10.1021/cm400635z.
29. SHIRAIISHI, Y., TOSHIMA, N. *Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **141**(1-3), 187-192. DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00262-3.
30. <http://www.greencarcongress.com/2014/01/20140130-ud.html> (citováno dne 26. 1. 2016)
31. WADHERA, A. a FUNG, M. *Systemic argyria associated with ingestion of colloidal silver*. Dermatology Online Journal **1**(1-12), 2005
32. PRABHU, S. a POULOSE, E. K. *Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects*. International Nano Letters. 2012, **2**(1), 32-. DOI: 10.1186/2228-5326-2-32.
33. STAMPLECOSKIE, K. G., SCAIANO, J. C. *Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society. 2010, **132**(6), 1825-1827. DOI: 10.1021/ja910010b.
34. DONG, X., JI, X., JING, J., LI, M., LI, J. a YANG, W. *Synthesis of Triangular Silver Nanoprisms by Stepwise Reduction of Sodium Borohydride and Trisodium Citrate*. The Journal of Physical Chemistry C. 2010, **114**(5), 2070-2074 [cit. 2016-04-13]. DOI: 10.1021/jp909964k.
35. ORENDORFF, CH J., GEARHEART, L., JANA, N. R. a MURPHY, C. J. *Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and*

- gold nanorod substrates*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2006, **8**(1), 165-170. DOI: 10.1039/B512573A.
36. MULVIHILL, M. J., LING, X. Y., HENZIE, J. a YANG, P. *Anisotropic Etching of Silver Nanoparticles for Plasmonic Structures Capable of Single-Particle SERS*. Journal of the American Chemical Society. 2010, **132**(1), 268-274. DOI: 10.1021/ja906954f.
37. VISHNYAKOVA, E. A., SAIKOVA, S. V., NIKOLAEVA, R. B. a MIKHLIN, Y. L. *Synthesis of anisotropic silver nanoparticles and investigation of their sensory properties*. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2012, **57**(2), 152-159. DOI: 10.1134/S0036023612020283.
38. POTARA, M.; GABUDEAN, A. M.; ASTILEAN, S. *Solution-phase, dual LSPR-SERS plasmonic sensors of high sensitivity and stability based on chitosan-coated anisotropic silver nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry. 2011, **21**(11), 3625-. DOI: 10.1039/c0jm03329d.
39. VODNIK V. V., ŠAPONJIĆ Z., DŽUNUZOVIČ J. V., BOGDANOVIĆ U., *Anisotropic silver nanoparticles as filler for the formation of hybrid nanocomposites*. Materials Research Bulletin. 2013, **48**(1), 52-57. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.09.059.
40. ZHENG, X.; ZHAO, X.; GUO, D.; TANG, B.; XU, S.; ZHAO, B.; XU, W.; LOMBARDI, J. R.: *Photochemical formation of silver nanodecahedra: structural selection by the excitation wavelength*, Langmuir. 2009, **25**(6), 3802-3807. DOI: 10.1021/la803814j.
41. PATTANYAK S., SWARNKAR A., PRIYAM A., BHALEARO G. M. *Citrate-hydrazine hydrogen-bonding driven single-step synthesis of tunable near-IR plasmonic, anisotropic silver nanocrystals: implications for SERS spectroscopy of inorganic oxoanions*, Dalton Transactions. 2014, **43**(31), 11826-. DOI: 10.1039/C4DT01091D.
42. KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V. a VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálu*. VŠCHT, Praha 2005. ISBN 80-7080-568-4
43. KÖPPEL, R. A., STÖCKER, C. a BAIKER, A. *Copper- and Silver-Zirconia Aerogels: Preparation, Structural Properties and Catalytic Behavior in Methanol Synthesis from Carbon Dioxide*. Journal of Catalysis. 1998, **179**(2), 515-527. DOI: 10.1006/jcat.1998.2252.

44. ZHANG, X., WEI, C., SONG, Y., SONG, X. a SUN, Z. *Nanoporous Ag–ZrO₂ composites prepared by chemical dealloying for borohydride electro-oxidation*. International Journal of Hydrogen Energy. 2014, **39**(28), 15646-15655. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.102.
45. YE, X. Y., ZHOU, Y. M., SUN, Y. Q., CHEN, J. a WANG, Z. Q. *Preparation and characterization of Ag/ZnO composites via a simple hydrothermal route*. Journal of Nanoparticle Research. 2009, **11**(5), 1159-1166. DOI: 10.1007/s11051-008-9511-z.
46. IBANESCU, M., MUSAT, V., TEXTOR, T. BADILITA, V.; MAHLTIG, B.; *Photocatalytic and antimicrobial Ag/ZnO nanocomposites for functionalization of textile fabrics*, Journal of Alloys and Compounds. 2014, **610**, 244-249. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.138.
47. BURCH, R., BREEN, J. P., HILL, C. J. et al. *Exceptional Activity for NO_x Reduction at Low Temperatures Using Combinations of Hydrogen and Higher Hydrocarbons on Ag/Al₂O₃ Catalysts*. Topics in Catalysis. 2004, **30/31**, 19-25. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000029722.12588.1f.
48. BAO, X., MALIK, M. A., NORTON, G. D., NECULAES, V. B., SCHOENBACH, K. H., HELLER, R., SICLOVAN, O. P. et. al. *Selective catalytic reduction of NO_x Ag/Al₂O₃ catalysts using diesel as reductant*, Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2014, **34**(4), 825-836. DOI: 10.1007/s11090-014-9551-3.
49. LEE, K. J., RAO, K. N., YU, CH. Y., HONG, S. I. a HA, H. P. *Synthesis and characterisation of K–Ag/Al₂O₃ catalysts for CH₄-SCR of NO_x: effect of SO₂*. Research on Chemical Intermediates. 2013, **39**(3), 1463-1479. DOI: 10.1007/s11164-012-0704-9.
50. ZHANG, L., MA, C. H., WANG, J., LI, S. G., LI, Y. *Preparation of Ag deposited TiO₂ (Ag/ TiO₂) composites and investigation on Visible-Light photocatalytic degradation activity in magnetic field*, Russian Journal of Physical Chemistry A. 2014, **88**(12), 2271-2279. DOI: 10.1134/S0036024414120449.
51. LISMONT, M., PÁEZ, C. A. a DREESEN, L. *A one-step short-time synthesis of Ag@SiO₂ core–shell nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science. 2015, **447**, 40-49. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.01.065.