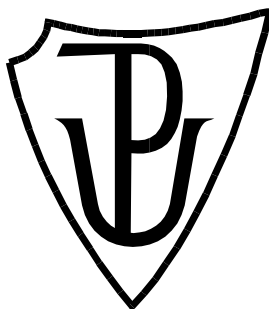


UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



Syntéza plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů pro katalytické aplikace

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	Bc. Tomáš Bukur
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Materiálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok:	2022

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem „*Syntéza plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů pro katalytické aplikace*“ vypracoval samostatně pod odborným vedením doc. RNDr. Aleše Panáčka, Ph.D. s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Bc. Tomáš Bukur

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné rady, trpělivost a věnovaný čas během celého vypracování práce. Mé poděkování patří také Mgr. Janě Stráské za pořízení TEM snímků a paní laborantce Karle Slavičkové za vstřícnost, ochotu a pomoc v laboratoři, a také celému kolektivu Katedry fyzikální chemie. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a přítelkyni za trpělivost a podporu během mého studia.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Tomáš Bukur
Název práce:	Syntéza plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů pro katalytické aplikace
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Abstrakt:	<p>Cílem této diplomové práce je syntéza plasmonických nanočástic dvou ušlechtilých kovů – stříbra a zlata. Zatímco příprava nanočástic stříbra spočívala v redukci amoniakálního komplexního kationtu dvěma redukčními činidly, v případě nanočástic zlata byla zlatitá sůl redukována pouze jedním redukčním činidlem. Připravené disperze obou ušlechtilých kovů byly charakterizovány absorpční spektrometrií a transmisním elektronovým mikroskopem. U dvou reprezentativních vzorků stříbra a zlata byla následně absorpční spektrometrií analyzována katalytická aktivita na modelové reakci konverze 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Katalytické experimenty probíhaly při různých koncentracích katalyzátoru a redukčního činidla. Pozorován byl také vliv fototermálního efektu vyvolaného ozářením nanočástic kovů v reakčním systému laserovým paprskem o vlnové délce 532 nm na rychlost katalyzované reakce.</p>
Klíčová slova:	plasmon, nanočástice stříbra, nanočástice zlata, katalýza, fotokatalýza
Počet stran:	90
Počet příloh:	0
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Author:	Bc. Tomáš Bukur
Title:	Synthesis of plasmonic nanoparticles of noble metals for catalytical applications
Type of thesis:	Master
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Year of presentation:	2022
Abstrakta:	<p>The aim of this thesis is the synthesis of plasmonic nanoparticles of two noble metals – silver and gold. While the preparation of silver nanoparticles consisted of the reduction of the ammoniacal complex by two reducing agents, in the case of gold nanoparticles, the gold salt was reduced by only one reducing agent. The prepared dispersions of both noble metals were characterized by absorption spectrometry and by transmission electron microscopy. Two representative samples of silver and gold were subsequently analyzed by absorption spectrometry for catalytic activity on the model reaction of conversion of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. The catalytic experiments were carried out at different concentrations of catalyst and reducing agent. The influence of the photothermal effect induced by irradiation of metal nanoparticles in the reaction system with a laser beam of a wavelength of 532 nm on the catalyzed reaction rate was also observed.</p>
Keywords:	plasmon, silver nanoparticles, gold nanoparticles, catalysis, photocatalysis
Number of pages:	90
Number of appendices:	0
Language:	Czech

Obsah

Úvod	8
Teoretická část	9
1 Disperzní soustavy	10
2 Koloidní soustavy	11
2.1 Stabilita koloidních soustav	12
2.1.1 Elektrostatická stabilizace	12
2.1.2 Sterická stabilizace	13
2.2 Kinetické vlastnosti koloidních soustav	13
2.2.1 Brownův pohyb	13
2.2.2 Difúze	14
2.2.3 Sedimentace	15
2.3 Optické vlastnosti koloidních soustav	15
2.3.1 Absorpce světla	15
2.3.2 Rozptyl světla	16
2.4 Elektrické vlastnosti koloidních soustav	17
2.4.1 Elektrická dvojvrstva	17
3 Nanočástice kovů	19
3.1 Příprava nanočástic	19
3.2 Top-down metody	20
3.2.1 Mechanické mletí	20
3.2.2 Laserová ablace	20
3.2.3 Termální dekompozice	20
3.3 Bottom-up metody	21
3.3.1 Metody v pevné fázi	21
3.3.2 Metody v kapalně fázi	21
3.3.3 Metody v plynné fázi	22
4 Povrchový plasmon	23
4.1 Vliv velikosti a tvaru nanočástic na plasmon	24
4.2 Plasmonické zahřívání	27

4.3	Plasmonická fotokatalýza	27
4.3.1	Nepřímá fotokatalýza	28
4.3.2	Přímá fotokatalýza	29
5	Chemická kinetika	32
5.1	Rychlostní rovnice	32
5.2	Řád reakce	33
5.2.1	Reakce nultého řádu	34
5.2.2	Reakce prvního řádu	34
5.2.3	Reakce pseudo-prvního řádu	35
5.2.4	Reakce druhého řádu	36
	Experimentální část	38
6	Materiál a přístrojové vybavení	39
6.1	Chemikálie	39
6.2	Pomůcky a přístrojové vybavení	39
6.3	Příprava plasmonických nanočástic	40
6.3.1	Plasmonické nanočástice stříbra	40
6.3.2	Plasmonické nanočástice zlata	41
6.4	Charakterizace plasmonických nanočástic	42
6.5	Stanovení katalytické aktivity	42
6.6	Stanovení rychlostní konstanty katalyzované reakce	45
7	Výsledky a diskuze	46
7.1	Plasmonické nanočástice stříbra	46
7.2	Plasmonické nanočástice zlata	52
7.3	Stanovení katalytické aktivity	57
7.3.1	Katalytická aktivita plasmonických nanočástic stříbra	57
7.3.2	Katalytická aktivita plasmonických nanočástic zlata	68
	Závěr	82
	Summary	84
	Seznam použité literatury	86

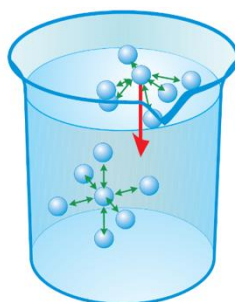
Úvod

Nanočástice představují široké spektrum materiálů, ve kterých částice dosahují alespoň v jednom rozměru velikosti menší než 100 nm. Od ostatních, podstatně větších částic, se vyznačují obrovským povrchem, který je tvořen částicemi vysoké energie. Přítomnost vysokoenergetických částic odráží jejich unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti. Jednou z nich je schopnost interakce s viditelným světlem, jejímž výsledkem je excitace povrchového plasmonu. Povrchový plasmon představuje kolektivní oscilaci volných elektronů v kovové nanostruktuře. K jeho excitaci je zapotřebí, aby byla splněna rezonanční podmínka, dle které musí být frekvence oscilace volných elektronů rovna frekvenci oscilace dopadajícího světelného záření. Excitace je klíčová k provedení fotokatalýzy, neboť plasmon zvyšuje adsorpci molekul reaktantu na povrch a zapříčiňuje fototermální zahřívání částic, vlivem čehož se zvyšuje rychlost probíhající chemické reakce. Fotokatalýzu lze obecně dělit na dvě široké oblasti studia. Zatímco u nepřímé fotokatalýzy je reakčním centrem blízký polovodič, na který je přenesena energie fotonu, přímá fotokatalýza využívá současně jako reakční a absorpční centrum samotnou plasmonickou nanostrukturu. Častými fotokatalyzátory s oběma centry jsou plasmonické nanočástice ušlechtilých kovů stříbra a zlata, jejichž významná fotokatalytická aktivita pramení z vyšší hustoty vysokoenergetických vodivostních elektronů na povrchu. Fotochemické přeměny na povrchu nanočástic jsou indukovány vlivem lokálního ohřevu nanostruktury, a to zvýšenou generací párů elektron-díra. Lokální ohřev lze jednoduše podpořit využitím monochromatického zdroje záření. Plasmonické nanočástice totiž dokážou reagovat na specifickou vlnovou délku vnějšího záření, vlivem čehož se zahřívají. Vznikající teplo lze pak využít jako zdroj energie pro chemické reakce. Pro zhodnocení katalytické aktivity nanočástic se běžně využívají modelové reakce, které jsou katalyzovány studovaným vzorkem. Takovou modelovou reakcí je například redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol, kterou lze velice snadno monitorovat spektrofotometricky, neboť se výsledné absorpční spektrum vyznačuje dvěma charakteristickými absorpčními maximy. Zatímco jedno z nich při vlnové délce 400 nm odpovídá 4-nitrofenolu, druhé v oblasti 300 nm pak náleží 4-aminofenolu. Z poklesu absorbance při 400 nm v závislosti na době probíhající redukce lze pak jednoduše stanovit rychlostní konstanty katalyzovaných reakcí a porovnat tak rychlost každé z nich. Cílem této diplomové práce byla příprava plasmonických nanočástic stříbra a zlata redukční metodou za účelem studia jejich fotokatalytické aktivity na zmíněné modelové reakci s využitím laserového paprsku zelené barvy o vlnové délce 532 nm.

Teoretická část

1 Disperzní soustavy

Disperzní soustava, také disperze, označuje systém o dvou složkách. Jednou z nich je disperzní podíl, který je tvořen částicemi rozptýlenými ve složce druhé, disperzním prostředí. Disperze jsou převážně vícesložkovými heterogenními a homogenními systémy, zřídka ale také vznikají jednosložkové systémy, které jsou však velmi nestabilní.¹ U heterogenních soustav je mezi rozptýlenými částicemi a prostředím jasně definované fázové rozhraní, které však u soustav homogenních vzhledem k malým rozměrům rozptýlených částic nelze uvažovat.² Toto rozhraní představuje z makroskopického pohledu určitou plochu, na které se jedna či více vlastností systému mění skokem. Zatímco z hlediska mikroskopického má každé fázové rozhraní určitou tloušťku, a tedy i určitý objem. V některých vlastnostech se různá rozhraní mohou vzájemně shodovat, ale také výrazně odlišovat. To platí i pro molekuly situované přímo na fázovém rozhraní, které se chovají odlišně v porovnání s molekulami v objemové fázi. Se zmenšujícím se lineárním rozměrem částic totiž roste plocha fázového rozhraní a zvyšuje se tak podíl molekul v něm situovaných. Fázové rozhraní tedy klíčově ovlivňuje vlastnosti heterogenních disperzních systémů s částicemi 1 nm až 1 μm , u kterých dosahuje plocha povrchu řádově až $1000 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$.¹



Obrázek č. 1: Molekula u povrchu a v objemové fázi⁴

Vzhledem k existenci mnoha různých disperzních soustav je nutná jejich klasifikace, jmenovitě podle skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu, také podle tvaru a velikosti dispergovaných částic. Velikost částice udává obrácená hodnota jejího lineárního rozměru, stupeň disperzity. Podle něj lze disperze třídit na analytické, koloidní a hrubé.² Disperze s nejmenšími částicemi nazýváme analytické. Částice takové disperze nejsou vzhledem k jejich velikosti pozorovatelné ani pomocí elektronového mikroskopu. Pouze chemická analýza dokáže podat informace o počtu druhů hmoty, ze které jsou složeny. Hrubé disperze pak obsahují částice větších velikostí, které lze pozorovat i pouhým okem (větší než $50 \mu\text{m}$). Mezi analytickými a hrubými disperzemi definujeme koloidní disperze, které jsou popsány v následující kapitole.¹

Tabulka č. 1: Velikost dispergovaných částic u jednotlivých disperzích²

analytické disperze	koloidní disperze	hrubé disperze
$d < 10^{-9} \text{ m}$	$10^{-9} \text{ m} < d < 10^{-6}$	$d > 10^{-6} \text{ m}$

2 Koloidní soustavy

Koloidní soustavy se vyznačují svými unikátními fyzikálně-chemickými vlastnostmi.² Jedná se o heterogenní systémy s vysokým stupněm rozptýlení částic disperzní fáze, přičemž rozptýlené částice mají vlastnosti samostatné fáze. Koloidní částice dosahují velikosti v rozmezí od 1 nm do 1 μm . Vzhledem k opravdu malé velikosti je tedy nelze pozorovat klasickým optickým mikroskopem, ale ultramikroskopem či elektronovým mikroskopem. Charakteristickým rysem částic koloidní soustavy je velký specifický povrch, který přispívá ke zvýšení jejich katalytické aktivity, ale také k termodynamické nestabilitě.^{1,3} Nestabilita těchto disperzí je dána vysokou povrchovou volnou energií, díky které je nelze po separaci znovu rekonstituovat. Jak již bylo zmíněno, rysem koloidních částic je právě velký poměr plochy k objemu. Na rozhraní mezi dispergovanou fází a disperzním prostředím jsou zřejmé povrchové jevy, jmenovitě adsorpce či elektrické efekty dvojvrstvy.⁵

Koloidy se často označují také jako soly. Přidáním určitých předpon pak rozlišujeme, v jakém prostředí jsou rozptýleny. Předpona *aero* (aero = vzduch) označuje soly s plynným disperzním prostředím, zatímco předpona *lyo* (lyos = rozpouštědlo) prostředí kapalné.² Podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí lze pak koloidy klasifikovat do osmi skupin, které jsou uspořádány v tabulce č. 2.³

Tabulka č. 2: Klasifikace koloidních soustav podle skupenského stavu²

disperzní prostředí	disperzní fáze	označení koloidní disperze
plynné	plynná	netvoří koloid
	kapalná	aerosoly
	pevná	aerosoly
kapalné	plynná	pěny
	kapalná	emulze
	pevná	lyosoly
pevné	plynná	tuhé pěny
	pevná	tuhé emulze
	pevná	tuhé soly

2.1 Stabilita koloidních soustav

Koloidní částice mají sklon shlukovat se ve větší celky, tedy agregovat. Příčinou tohoto procesu jsou dalekodosahové van der Waalsovské síly přitažlivosti mezi částicemi. K podpoření stability a zabránění procesu agregace je tak potřeba odpudivých sil stejně dlouhé vzdálenosti.⁵ Nestabilizované disperze se totiž nedokážou bránit procesům, které vedou ke změnám jejich struktury, stupně disperzity či rozdělení částic podle velikosti.⁴ Rozptýlená látka má pak tendenci vylučovat se ze systému spojováním částic, a to koagulací ve formě koagulátů a flokulací ve formě flokulátů. Zatímco u koagulátů převažují odpudivé mezimolekulové síly nad přitažlivými a nelze je převést zpět do koloidní formy, flokuláty jsou poutány podstatně slabšími silami, tudíž je lze zpětně převést do koloidní formy. Koagulace a flokulace se souhrnně označují jako agregace a útvary vzniklé tímto procesem pak agregáty.^{2,3}

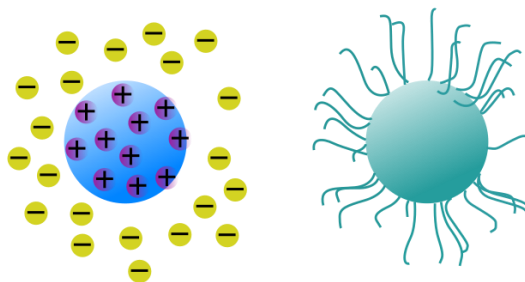
Koloidy se vzhledem k existenci fázového rozhraní nachází v tzv. metastabilním stavu, ve stavu se zvýšenou energií. Ke snížení této energie je potřeba překonat určitou energetickou bariéru, označovanou jako aktivační energii, která je zásadní ke spojování částic. Dodatečným zvýšením odpudivých sil lze dosáhnout určité energetické bariéry, která dokáže zabránit spojování částic ve větší celky. Bez tohoto navýšení by energetická bariéra byla příliš malá a k agregaci částic by stačila pouze minimální kinetická energie Brownova pohybu.² Procesu agregace lze předejít přítomností polymerů vysoké molekulové hmotnosti. Vzdálené segmenty polymerního řetězce jsou pak absorbovány částicemi, což způsobí jejich vzájemné přitahování.⁶ Obecně se koloidy stabilizují elektrickou dvojrůstvou nebo sterickou stabilizací.⁴

2.1.1 Elektrostatická stabilizace

Stabilizace elektrickou dvojrůstvou spočívá ve vytvoření odpudivé síly mezi částicemi, díky které se částice vlivem tepelného pohybu začnou od sebe oddalovat.¹ Vytvořením elektrické dvojrůstvy na povrchu nabitých částic dochází k přitahování iontů opačného náboje, protiiontů. Pohybem částice disperzním prostředím se na vnější difúzní vrstvě dvojrůstvy udrží část protiiontů. Výsledkem je, že všechny částice dané látky v daném disperzním prostředí disponují stejným nábojem, a proto se při jejich vzájemném přiblížení uplatňují elektrostatické odpudivé síly, tudíž k agregaci nedojde. Stabilitu disperzí pomocí elektrické dvojrůstvy ovlivňuje koncentrace disperzního systému, jeho teplota a také přidavek elektrolytů.⁴ Při vyšší koncentraci elektrolytu dochází k tak velkému stlačení dvojrůstvy, že nastává okamžitá koagulace vlivem poklesu potenciálu zeta.⁷

2.1.2 Sterická stabilizace

Sterická stabilizace je založená na přidavku látek, jejichž molekuly jsou schopny silné adsorpce na povrchu částice. K tomu je nutné, aby byl povrch látky pokryt silnou vrstvou stabilizující látky. Takovou látkou mohou být makromolekuly a povrchově aktivní látky, které svou adsorpcí vytvoří ochrannou vrstvu v podobě gelu a zároveň lyofilizují povrch částice.^{1, 8}



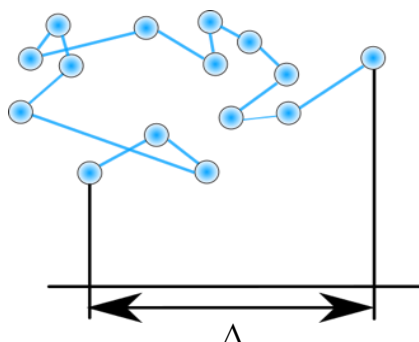
Obrázek č. 2: Elektrostatická (vlevo) a sterická (vpravo) stabilizace – upraveno dle⁹

2.2 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

Částice koloidní systému vykonávají chaotický termický pohyb, přičemž vzájemnými srážkami a srážkami s molekulami disperzního prostředí mění směr a rychlost pohybu. Intenzitu tepelného pohybu určuje kromě teploty také tvar a velikost částic. Zatímco s rostoucí velikostí částic jeho rychlost klesá, s teplotou rychlost pohybu částic vzrůstá. Měřením kinetických vlastností koloidních soustav lze tedy stanovit velikost koloidních částic. Tepelný pohyb každé molekuly se skládá z vibrací okolo rovnovážné polohy a také z nevelkých translací. Zatímco větší částice (do 4 μm) vykonávají pouze vibrační pohyb, menší částice vykonávají kromě translačního pohybu také rotační pohyb. Po nárazu se daná molekula vychýlí ze své rovnovážné polohy, čímž se přiblíží nové rovnovážné poloze. Molekuly se pak ocitnou po nějakou dobu v rovnovážném stavu, díky čemuž probíhá difúze pomaleji v kapalinách než v plynném prostředí.^{1, 4, 7}

2.2.1 Brownův pohyb

Molekuly disperzního prostředí typicky vykonávají tepelný pohyb, prostřednictvím kterého pak naráží do částic disperzní fáze, což vede k jejich posunu.⁸ Podstata Brownova pohybu je molekulárně kinetická, což ve svých propočtech potvrdili také Einstein a Smoluchowski. Každá částice vlivem nárazu změní svůj směr a rychlost pohybu 10^{20} krát za sekundu. Proto není možné určit skutečnou délku uražené dráhy částic, ale lze snadno stanovit jejich střední vzdálenost, kterou urazí za jednotku času. Částice se pohybují po složité klikaté prostorové trajektorii, a tak se pro další potřebné výpočty nepoužívá délka jednotlivých posuvů, ale jejich střední kvadratická hodnota označená symbolem Δ .⁷ Brownův pohyb ovlivňuje difúzi, sedimentaci a také stabilitu koloidních soustav.²



Obrázek č.3: Schéma Brownova pohybu částice – upraveno dle⁷

2.2.2 Difúze

Difúze představuje nevratný proces, kdy v důsledku translačního pohybu částic v soustavách s koncentračním gradientem dochází k samovolnému vyrovnávání koncentrací. Za příčinu difúze lze považovat osmotický tlak. Rychlost difúze se s klesajícím poloměrem částic snižuje. Protože se jedná o makroskopický projev tepelného pohybu molekul, difúze probíhá tím rychleji, čím je vyšší teplota. Rychlost difúze se vyjadřuje pomocí difúzního toku J_i , který je podle I. Fickova zákona při jednosměrné stacionární difúzi úměrný koncentračnímu gradientu:

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

J_i ...difúzní tok

D_i ...difúzní koeficient

dc_i/dx ...koncentrační gradient

Pro nestacionární difúzi se pak koncentrační gradient mění s časem a difúzní tok se mění s polohou, což popisuje II. Fickův zákon:

$$\frac{dc_i}{d\tau} = D_i \cdot \frac{d^2c_i}{dx^2} \quad (2)$$

po jehož integraci dostaneme závislost $c_i = c_i(x, \tau)$. Na základě stanovení difúzní koeficientu koloidních částic, který v roce 1908 odvodil Einstein, lze vypočítat rozměr částic.^{1,7}

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3)$$

k ...Boltzmanova konstanta

T ...termodynamická teplota

η ...viskozita prostředí

r ...poloměr částice

2.2.3 Sedimentace

Koloidní částice se vlivem působení gravitační síly pohybují směrem ke dnu nádoby. Zatímco velké částice jsou soustředěny nejbližší dnu, malé částice vlivem Brownova pohybu zůstávají rovnoměrně rozptýleny v celé koloidní soustavě.² Vlivem gravitačního pole sedimentují tedy pouze dostatečně velké částice, proto je potřeba pro sedimentaci menších koloidních částic převýšit normální tíhové zrychlení.⁷ Toho lze dosáhnout použitím ultracentrifugy, jejíž silové pole může být řádově až 10^6 krát větší v porovnání se zemskou gravitací.¹ Rychlost sedimentace částic je úměrná druhé mocnině jejího poloměru. Na základě znalosti sedimentace pak lze určit rozměr částic nebo jejich rozdělení podle rozměrů.⁸

2.3 Optické vlastnosti koloidních soustav

Při dopadu elektromagnetického záření na koloidní soustavu mohou nastat dvě situace. Buď dojde k pravé absorpci, což způsobí zvýšení vnitřní energie molekul v systému a jeho přeměnu v teplo, a nebo se toto záření rozptýlí na přítomných částicích a je emitováno zpět formou světelné energie.^{1, 2} Oba zmíněné efekty výrazně závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech koloidních částic, a to na jejich velikosti, elektrické vodivosti a vlastní absorpci světla.³ Pro koloidní systémy je typické jejich zbarvení, přičemž jejich barvu ovlivňuje nejen podstata disperzní fáze a disperzního prostředí, ale dále také stupeň disperzity částic, jejich tvar a struktura.⁷

2.3.1 Absorpce světla

Absorpcí elektromagnetického záření dochází k pohlcení určitého energetického kvanta, čímž se mění energetické stavy valenčních a vazebných elektronů. Zvyšuje se vnitřní energie molekul systému, která se dále přemění v teplo. Toto záření lze popsat jako vlnění elektrického a magnetického pole, které se daným prostředím šíří rychlostí světla. Absorpci světla popisuje Lambert-Beerův zákon, který je však u elektricky vodivých koloidních soustav limitován, a to závislostí absorpce světla na velikosti částic disperzní fáze.^{2, 6}

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (4)$$

A...absorbující látka

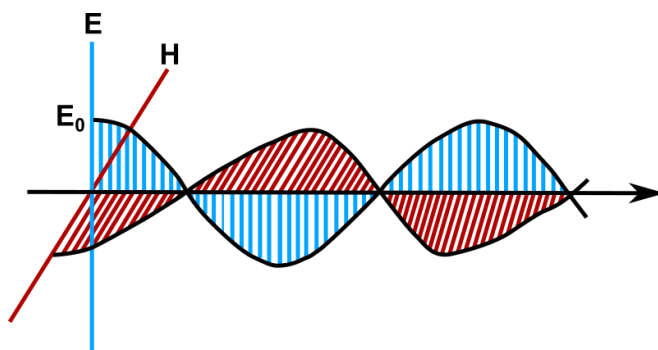
I...intenzita prošlého záření látkou

I_0 ...intenzita dopadajícího záření na látku

ε ...absorpční koeficient

c...koncentrace látky

d...tloušťka absorpční vrstvy

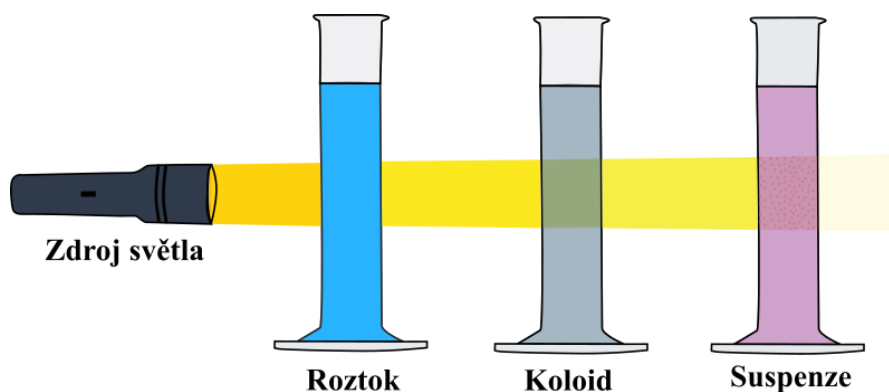


Obrázek č. 4: Schéma elektromagnetického záření jako vlnění elektrického (E) a magnetického (H) pole – upraveno dle⁶

2.3.2 Rozptyl světla

Pokud paprsek světla dopadá na koloidní disperzi, část světla může být absorbována nebo rozptýlena, zbytek pak dále nerušeně prochází vzorkem. Rozptyl světla vzniká v důsledku elektrického pole, které společně s dopadajícím světlem na disperzi vyvolává periodické oscilace elektronových oblaků atomů, sekundárního zdroje, které náhodně vyzařují rozptýlené světlo všemi směry, a to beze změny vlnové délky. To je hlavní rozdíl oproti absorpci, při které dochází ke změně energetických stavů vazebných elektronů. Téměř všechny systémy jsou schopny rozptylu světla, pouze dokonale homogenní systémy světlo nedokážou rozptýlit.^{2, 5}

Intenzita rozptýleného světla roste s velikostí disperzních částic. U dostatečně velkých částic nebo částic s vysokým indexem lomu se rozptyl světla projevuje opalescencí, tzn. při pozorování systému kolmo na dopadající světlo proti temnému pozadí se objevuje jemný zákal. Tento jev je pak výraznější při bočním osvětlení úzkým svazkem paprsků, kdy se jeví jako světlý kužel.¹⁰ Rozptyl byl poprvé pozorován v 17. století Tyndallem, a proto se efekt rozšiřujícího paprsku (kužele) nazývá Tyndallův jev.²



Obrázek č. 5: Tyndallův jev; rozptyl světla v roztoku, koloidu a suspenzi – upraveno dle⁶⁷

Rozlišujeme dva základní typy rozptylu světla, a to statický a dynamický. Statický rozptyl světla popisuje Rayleighova teorie, kterou lze aplikovat pouze na velmi zředěné disperzní systémy obsahující malé disperzní částice kulovitého tvaru. Ty musí být elektricky nevodivé a izotropní.¹ Kromě toho je světlo rozptýlené od různých částic v náhodné fázi, tudíž nedochází k jeho interferenci. Dynamický rozptyl světla naopak používá koherentní zdroj světla, laser, při jehož interakci s částicemi dochází k interferenci, která navíc zvyšuje intenzitu rozptýleného světla. Tento efekt výrazně ovlivňuje také difúzní pohyb částic. Dynamický rozptyl světla (DLS) se současně využívá ke stanovení velikosti koloidních částic. Vzhledem ke skutečnosti, že zjištěná průměrná velikost částic je vážena podle páté mocniny (Z-average) ve prospěch větších částic, se může stát, že frakce menších částic nejsou ve výpočtu zcela zahrnuty.^{2, 3}

2.4 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

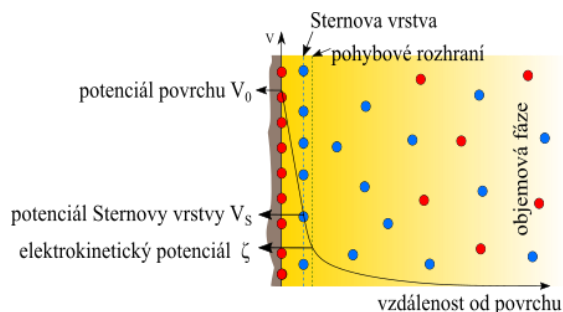
Koloidní soustavy se díky přítomnosti vysoce rozvinutého fázového rozhraní a nabitých koloidních částic vyznačují zvláštními elektrickými vlastnostmi a vznikem tzv. elektrokinetických jevů. Elektrický náboj na povrchu částice může vzniknout rozštěpením krystalu, rozpouštěním iontů z mřížky či adsorpcí iontů, a kromě toho také ionizací povrchových vrstev. Povrchový náboj zřetelně ovlivňuje chování koloidních soustav, přičemž jeho velikost se nazývá zeta potenciál. Protože jsou koloidní částice v disperzním systému obklopeny ionty opačného náboje, vytváří se na jejich povrchu dvě nabitě vrstvy, souhrnně označované jako elektrická dvojevrstva.^{3, 4}

2.4.1 Elektrická dvojevrstva

Elektrická dvojevrstva představuje nabitou povrchovou vrstvu disperzní částice, která ovlivňuje distribuci iontů v její blízkosti. Zatímco ionty opačného náboje, protiionty, jsou k povrchu přitahovány, ionty stejného náboje, koionty, jsou od povrchu odpuzovány.⁵ Tato dvojevrstva se skládá ze dvou hlavních částí. Blíže k povrchu se nachází část kompaktní, ve které působí adsorpční síly. Dále od povrchu pak difúzní část, ve které jsou adsorpční síly zanedbány.³

Elektrická dvojevrstva se běžně popisuje pomocí teorie Helmholtze a Perrina, která je však značně nedostačující, neboť předpokládá tloušťku dvojevrstvy blízkou se molekulovým rozměrům. Její nesprávnost také potvrzuje skutečnost, že při sedimentaci koloidní částice by nesmělo docházet k tzv. Dornovu efektu. Pak by jevy jako elektroforéza a ani elektroosmóza nebyly možné. Nedostatky původní teorie pak odstraňuje teorie Gouyho a Chapmana, podle které nejsou protiionty soustředěny pouze u mezifázového povrchu, ale jsou rozptýleny v kapalně fázi v určité vzdálenosti od rozhraní.⁷ Ani tato teorie však nebyla zcela dokonalá, neboť její autoři nepočítali se skutečnými rozměry iontů. Konečné rozměry iontů uvažoval v nové teorii Stern, podle kterého je dvojevrstva tvořena tzv. Sternovou vrstvou s těsně přiléhajícími ionty k povrchu, která společně s ionty vázanými k povrchu tvoří vnitřní kompaktní

část. Vzdálenější protiionty jsou přitahovány elektrostatickými silami a nachází se v difúzní vrstvě. Je nutno poznamenat, že při pohybu elektrické dvojvrstvy vůči nepohyblivému disperznímu prostředí se pohybuje pouze kompaktní vrstva iontů, zatímco difúzní vrstva se s částicí nepohybuje. Tuto pohyblivou a nepohyblivou část pak odděluje pohybové rozhraní.²



Obrázek č. 6: Rozložení iontů a průběh potenciálu v elektrické dvojvrstvě – upraveno dle⁴

Elektrokinetický potenciál, který existuje v této vzdálenosti od povrchu částice se označuje jako ζ -potenciál (zeta potenciál) a podmiňuje elektrokinetické jevy. O velikosti ζ -potenciálu rozhoduje změna pH, koncentrace roztoku, teplota, adsorbované ionty a vliv přídavku elektrolytů.^{2, 7} S rostoucí koncentrací elektrolytu dochází k jeho poklesu. Ve chvíli, kdy nabývá potenciál nulové hodnoty, izoelektrického bodu, není možné pozorovat elektrokinetické jevy.⁸ Obecně rozlišujeme čtyři základní jevy – elektroforézu, elektroosmózu, sedimentační potenciál a potenciál proudění.³

3 Nanočástice kovů

Nanočástice se okolo nás vyskytují prakticky odjakživa. Jejich příprava není daná výhradně moderním výzkumem a neomezuje se pouze na umělé materiály. Nanočástice totiž vznikají také přírodními procesy, jmenovitě povětrnostními vlivy, erupcí sopek, požáry či mikrobiálními procesy.^{11, 12} Přípravou nanočástic se zabývali již starověcí Římané, kteří mísili kovové nanočástice zlata společně se sklem. Příkladem je Lykurgův pohár, který se na denním světle zepředu jeví jako zelený, zatímco při osvětlení zevnitř se barví červeně.¹³ Nanočástice představují širokou škálu materiálů, jejichž částice mají alespoň jeden rozměr menší než 100 nm.¹⁴ V závislosti na celkovém tvaru lze tyto materiály klasifikovat na 0D, 1D, 2D a 3D.¹⁵ Klíčovou motivací ke studiu nanočástic je jejich tzv. kvantový efekt velikosti. Kovové a polovodičové nanočástice o průměru jen několika nanometrů, tzn. částice dosahující velikosti mezi jednotlivými atomy/molekulami a rozměrnými (bulk) materiály, totiž vykazují výrazné elektrické a optické vlastnosti v závislosti na jejich velikosti a tvaru.¹³ Charakteristickým rysem nanočástic je jejich velký povrch tvořený povrchovými atomy o vysoké energii.¹⁷ Poměr povrchu k objemu nanočástic je o 35 – 45 % vyšší ve srovnání s velkými částicemi či atomy, což podmiňuje jejich vysokou povrchovou reaktivitu.¹⁸ Kromě samotné reaktivity vysoký počet nízko-koordinačních míst výrazně ovlivňuje také katalytickou aktivitu nanočástic. Povrch lze mimo jiné snadno funkcionalizovat. Unikátní optické vlastnosti podmiňuje efekt rezonance povrchových plasmonů.¹⁹ Díky tomu částice různých velikostí různě absorbují světlo ve viditelné oblasti. Na velikosti, tvaru a struktuře nanočástic závisí také jejich reaktivita a houževnatost, díky čemuž jsou více než vhodnými kandidáty pro uplatnění napříč různými směry, ať už v katalýze, lékařství, energetice či v oblasti environmentálních věd.¹⁶ Proto je obrovskou výzvou nanotechnologií syntetizovat nanočástice různých velikostí a tvarů.¹⁷

3.1 Příprava nanočástic

Vybrat správnou metodu pro přípravu kovových nanočástic je důležitým krokem, neboť proces přípravy doprovází několik dalších dějů, které výrazně ovlivňují morfologii a stabilitu připravených nanočástic. Jsou to například interakce mezi kovovými ionty a redukčním činidlem, či adsorpce stabilizačního činidla na kovovou nanočástici. K přípravě nanočástic se využívá bottom-up a top-down metod, které se vzájemně liší výchozím materiálem, ze kterého jsou nanočástice vyráběny. Zatímco bottom-up metody představují přípravu nanočástic z menších molekul, top-down metody redukuje větší částice na menší rozměry.¹⁸ Vznikající nanočástice mají tendenci ke vzájemné agregaci, proto se při jejich přípravě velmi často přidává také povrchově aktivní činidlo, které agregaci zabraňuje.¹⁹ Strukturní vlastnosti vzniklých nanočástic závisí na procesu růstu krystalů. Krystalovou strukturu ovlivňuje kromě již zmíněné povrchově aktivní látky také kovový prekurzor, redukční činidlo, použité rozpouštědlo, pH, iontová síla a reakční teplota.²⁰

3.2 Top-down metody

Top-down metody jsou založeny na destruktivním přístupu k přípravě nanočástic. Větší molekula je tedy redukována na menší jednotky, které se postupně přemění na vhodné nanočástice.¹⁶ Ačkoliv jsou tyto metody velice jednoduché na provedení, nejsou vhodné pro přípravu malých částic nejrůznějších tvarů. Protože je účinnost snižování velikosti částic velmi nízká, dosahují připravené nanočástice nejčastěji velikosti 150–300 nm. Nejčastější z těchto metod jsou mechanické mletí, nanolitografie, naprašování, laserová ablace a termální dekompozice.^{23, 27}

3.2.1 Mechanické mletí

Mechanické mletí je efektivní a jednoduchou top-down metodou, která slouží k přípravě nanokrystalických prášků ve velkém množství.²¹ Vhodný prášek je umístěn do vysokoenergetického mlýnu společně s vhodným mlecím médiem za cílem snížení velikosti částic.²² Proces mechanického mletí probíhá v inertní atmosféře a následuje po něm proces žihání. Mletí je doprovázeno různými faktory, např. plastickou deformací materiálu, která ovlivňuje tvar částic. Také lomem, díky němuž se částice zmenšují.²³

3.2.2 Laserová ablace

Laserová ablace využívá pulzujícího laseru, který ozařuje pevný materiál umístěný pod tenkou vrstvou, čímž dochází ke snižování velikosti částic do rozměrů nano.¹⁸ Metoda laserové ablace se provádí také ozářením kovu ponořeném v kapalném roztoku (LASiS), čímž dochází ke kondenzaci plazmového oblaku. LASiS představuje velice stabilní syntézu nanočástic v organických rozpouštědlech a vodě. Nevyžaduje žádné stabilizační činidlo či jiné chemikálie, proto ji lze označit za zelenou syntézu.²³

3.2.3 Termální dekompozice

Tepelný rozklad představuje endotermický chemický rozklad produkovaný teplem, čímž jsou porušovány chemické vazby v dané sloučenině. Termální dekompozice se využívá převážně pro syntézu stabilních monodisperzních suspenzí se schopností samouspořádání. Za počátek nukleace se považuje chvíle, kdy je kovový prekurzor přidán do zahřátého roztoku v přítomnosti povrchově aktivní látky.²⁴ Teplotu a tlak, při které probíhá tepelný rozklad, ovlivňuje povaha kovového iontu a síla reakce s ligandy v koordinačních sloučeninách.²⁵

3.3 Bottom-up metody

Bottom-up metody využívají k syntéze nanočástic jako prekurzor částice menších rozměrů. Spojováním jejich atomů, molekul nebo menších částic tak vznikají větší celky. Bottom-up metody se skládají ze dvou hlavních procesů, které probíhají v návaznosti za sebou. Prvně dochází k vytvoření základních nanostrukturních stavebních bloků nanočástic, které se následně sestavují tak, aby vytvořili finální nanočástice.¹⁸ Produkce stavebních bloků začíná redukcí prekurzorů kovových iontů za vzniku atomů s nulovou valencí.²⁶ Bottom-up v podstatě představuje proces precipitace, který lze vyvolat přesycením systému, tedy odpařováním rozpouštědla či snížením teploty. Hlavními výhodami těchto metod jsou nízkoengetické procesy, nižší cena a úzká distribuce velikosti připravených nanočástic. Kombinací bottom-up metod a top-down metod lze připravit ještě menší nanočástice.²⁷

3.3.1 Metody v pevné fázi

Základními metodami v pevné fázi jsou fyzikální (PVD) a chemická (CVD) depozice z plynné fáze.¹⁸ V případě PVD se daný materiál nanáší na povrch substrátu v podobě tenkého filmu nebo nanočástic. Materiál je odpařen či naprášen na substrát, kde kondenzuje. Takto deponovaný materiál přijímá morfologii substrátu.²⁸ Podstatou CVD je pak chemická reakce iniciovaná kontaktem zahřátého substrátu s plynem. Tím v reakční komoře dochází k depozici tenkého filmu plynných reaktantů na substrát. Chemickou depozicí vznikají jednotné a silné nanočástice, avšak značnou nevýhodou je možná produkce plynných toxických vedlejších produktů.²³

3.3.2 Metody v kapalně fázi

Metody syntézy v kapalně fázi jsou nejběžnějšími a mají oproti metodám v pevné a plynné fázi řadu výhod. Lze snadno řídit velikost a tvar připravovaných nanočástic, zahrnují jednoduché syntetické procesy s vysokým výtěžkem a nízkými náklady. Dále umožňují funkcionalizaci povrchu, čímž lze řídit fyzikální vlastnosti nanočástic. Tyto metody představují proces samouspořádání, kdy se jednotlivé atomy či molekuly shromažďují za vzniku nanočástic, které se dále řízeně mísí za vzniku koloidního roztoku. Takto připravené nanočástice mohou zůstat v kapalně suspenzi, nebo je lze přefiltrovat a vysušit na prášek.²⁹ Běžnými technikami v kapalně fázi jsou hydrotermální a solvotermální techniky, sol-gel a chemická redukce.¹⁸

Podstatou sol-gel techniky je dispergace chemického roztoku, prekurzoru, v jiné kapalině třepáním, mícháním či sonifikací.²³ Tento proces zahrnuje chemickou přeměnu roztoku na gel, který se následně upraví na pevný oxidový materiál. Sol-gel technikou se vyrábí ultra jemné prášky, keramická vlákna a aerogely.²⁹ Hydrotermální metoda je založena na reakci par vodného roztoku s pevným materiálem za vysokého tlaku a teploty, což vede k usazování částic. Solvotermální technikou se

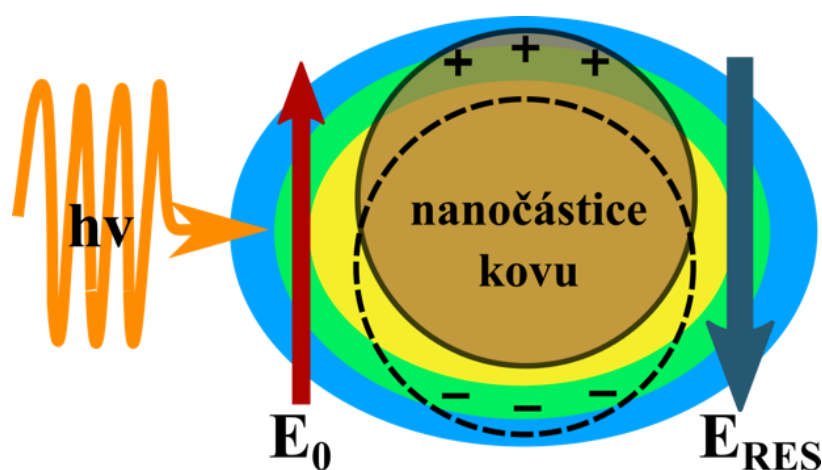
připravuje nanofáze v přítomnosti vody nebo jiných organických látek sloužících jako rozpouštědlo, a to za vysokého tlaku a teploty.¹⁸ Součástí chemické redukce jsou tři základní složky, a to prekurzor kovu, redukční a stabilizační činidlo. Tento typ reakce zahrnuje dva hlavní procesy. Nukleaci, během které vznikají zárodky částic, následující růstem vzniklých částic.³¹ Metoda chemické redukce se hojně užívá k přípravě nanočástic stříbra, a to redukcí amoniakálního komplexního kationtu $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$ různými redukčními činidly, např. redukujícími cukry, citrátem, kyselinou askorbovou či tetrahydridoboritanem sodným.³⁰

3.3.3 Metody v plynné fázi

Podstatou metod v plynné fázi je rozklad prekurzorů po vystavení vysoké teplotě na přesycené kondenzovatelné látky, což vede k jejich nukleaci a růstu.³² Běžnými metodami jsou sprejová, laserová a plamenová pyrolýza. Sprejová pyrolýza využívá prekurzory nanočástic ve formě páry, která je pomocí nebulizéru dodávána ve formě malých kapiček do horkého reaktoru. Technika laserové pyrolýzy pak pro přípravu nanočástic využívá prekurzory, které jsou schopny absorbovat laserovou energii, čímž dojde k vyvolání homogenní nukleační reakce. Principem plamenové pyrolýzy je vstříkávání kapalného prekurzoru do plamene. Tato metoda umožňuje do reaktoru dodávat prekurzory, jejichž páry nemají dostatečně vysoký tlak.¹⁸

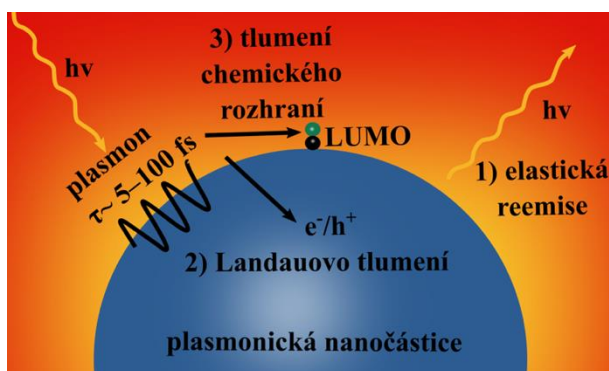
4 Povrchový plasmon

Optické vlastnosti částic v měřítku nano se výrazně odlišují od částic dosahujících větších velikostí. Právě nanočástice ušlechtilých kovů, běžně používané jako katalyzátory, mohou silně interagovat s viditelným světlem. Výsledkem této interakce je excitace povrchového plasmonu.³³ Jinými slovy, pokud dopadá elektromagnetické záření na kovovou nanočástici, volné elektrony v kovu začnou s tímto zářením oscilovat ve stejné fázi. U kovových nanočástic, které dosahují mnohem menší velikosti v porovnání s vlnovou délkou dopadajícího světelného paprsku, nastává polarizace povrchových nábojů ve chvíli, kdy dochází k jejich excitaci světlem. Vznikající indukovaný náboj je pak soustředěn na povrchu nanočástice. Aby k excitaci povrchových plasmonů vůbec došlo, musí být splněna rezonanční podmínka, dle které se frekvence oscilace volných elektronů vyrovná frekvenci oscilace dopadajícího světla. Povrchový plasmon ovlivňuje řada faktorů, jmenovitě velikost, tvar a geometrie plasmonických nanočástic, dielektrické vlastnosti okolního prostředí a vazebné interakce mezi částicemi. Protože povrchový plasmon výrazně přispívá k absorpci světla, nacházejí plasmonické nanočástice široké uplatnění, a to zejména v povrchově zesílených spektroskopiích, optoelektronice a katalýze.³⁴ Optické vlastnosti nanočástic lze ovlivnit procesem syntézy, hlavně řízením jejich velikosti, tvaru a okolním prostředím, ve kterém syntéza probíhá. Nejčastěji se plasmonické nanočástice připravují koloidní cestou, díky které lze připravit nanočástice požadovaných fyzikálně-chemických vlastností, různých tvarů a velikostí. Při koloidní syntéze jsou nejprve redukovány kovové ionty za vzniku malých kovových jader, která následně rostou do větších nanočástic. Právě díky nanočásticím specifické velikosti a tvaru lze přizpůsobit vlastnosti povrchového plasmonu širokým aplikacím.^{33, 35}



Obrázek č. 7: Schematické znázornění excitace povrchového plasmonu na kovové nanočástici – upraveno dle⁴⁵

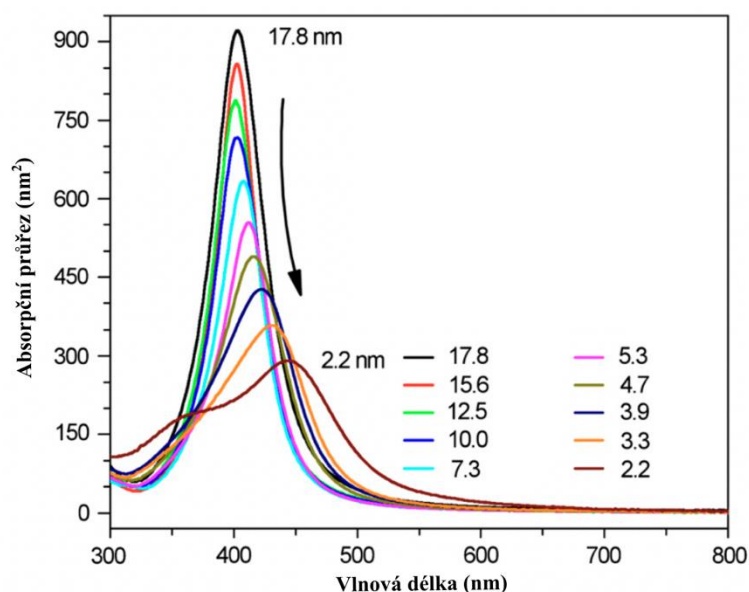
Čím více světla dokáže kovová nanostruktura absorbovat, tím více povrchových plasmonů může být excitováno. Ušlechtilé kovy (Ag, Au, Cu) typicky absorbují ve viditelné oblasti světelného spektra, zatímco nešlechtilé kovy (Al, Mg, Ga) absorbují v UV-oblasti. Karbidy a nitridy přechodných kovů pak absorbují v blízké IR-oblasti.⁴² Jedinou vlastností volných elektronů v kovu je jejich koherentní oscilace v rámci dané nanostruktury. Životnost plasmonů proto určuje doba, která je potřebná k rozfázování této oscilace a trvá přibližně 5–100 fs. Pak se plasmony rozkládají radiálně zpětnou elastickou emisí fotonů, nebo neradiálně tzv. Landauovým tlumením, čímž se generují energetické horké páry elektron-díra v kovové nanostruktuře.⁴³ Kromě toho interakce mezi excitovanými povrchovými plasmony a neobsazenými akceptorovými stavy adsorbátu zapříčiňují další tlumení, tentokrát tlumení chemického rozhraní. Všechny tyto tři procesy rozpadu plasmonů mohou následně ukládat energii do adsorbátů.⁴⁴



Obrázek č. 8: Schematické znázornění mechanismů rozkladu plasmonu – upraveno dle⁴⁴

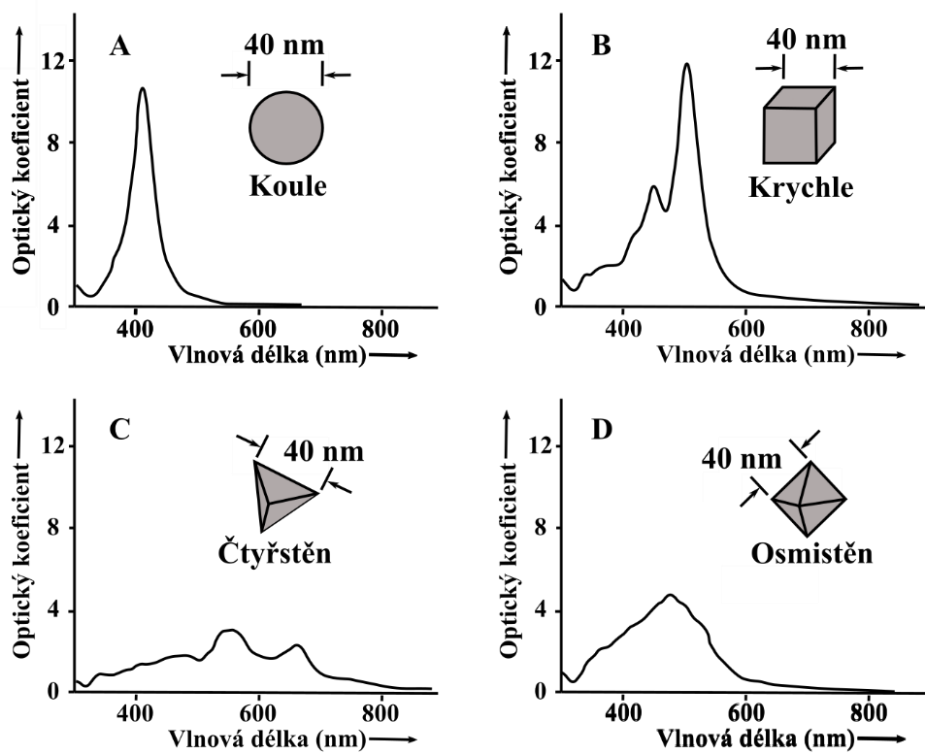
4.1 Vliv velikosti a tvaru nanočástic na plasmon

Velikostní omezení vodivostních elektronů je faktorem, který výrazně ovlivňuje optické a elektronické vlastnosti kovových nanočástic. Tyto velikostní efekty ovlivňují jak polohu, tak šířku kolektivní koherentní excitace volných elektronů, tedy vlnovou délku povrchového plasmonu. U kovových nanočástic rozlišujeme dva typy velikostních efektů – vnější a vnitřní. Vnější, také elektrodynamický efekt, je způsoben zpomalením elektromagnetických vln a lze jej popsat Mieho teorií. Rozptyl elektronů po povrchu částice pak zapříčiňuje vnitřní efekt velikosti. Pro částice velikosti jen několika nanometrů platí, že plasmon závisí přímo na jejich velikosti, výška píku klesá a rozšiřuje se ve smyslu spektrální šířky. U větších částic je pak plasmon ovlivněn sekundárním zářením, které mění jeho spektrální polohu, pík je vyšší, ostřejší a užší, navíc rozptyl světla indukuje excitaci nových plasmonů.^{35, 36, 37}

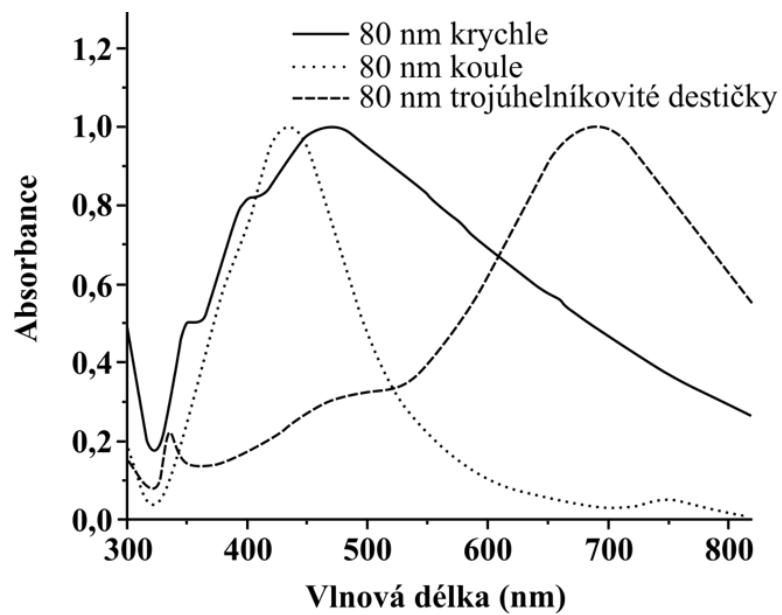


Obrázek č. 9: Graf znázorňující vliv velikosti nanočástic v průměru na vlnovou délku plasmonu – upraveno dle³⁷

Symetrie nanostruktur ovlivňuje cesty polarizace, přičemž počet těchto cest přímo koreluje s počtem plasmonických píků. Absorpční spektrum malých částic s velice symetrickým tvarem, koulí, se vyznačuje pouze jediným píkem, neboť malá koule může být polarizována pouze v dipólovém módu. Takové kubické nanočástice mají ve spektru dva plasmonické píky, neboť mohou být polarizovány jak v dipólovém, tak i kvadrupólovém módu.³⁸ Symetrie má vliv také na intenzitu absorpčních spekter. Jsou-li povrchové náboje polarizovány podle zrcadlové symetrie, celkový dipólový moment se zvýší. To je dáno akumulací elektronů, která je v ostrých rozích vyšší v porovnání s ostatními částmi. Obrázek č. 10 ilustruje jednotlivé režimy polarizace, přičemž v režimu zrcadlové polarizace bude větší počet ostrých rohů v případě čtyřstěnu v porovnání s osmistěnem, čímž se zvýší počet plasmonů, tedy intenzita absorpčního píku. Pro příklad snížení intenzity absorpčního píku lze uvést nanočástice stříbra. Zatímco ve stříbrných nanokostkách se elektrony hromadí v rozích, ve stříbrných čtyřstěnech se každý roh nachází před rovinou symetrie. Tím pádem klesá síla dipólového momentu a s ní i intenzita absorpčního píku. V důsledku toho dochází u osmistěnu k modrému posunu, který je intenzivnější než u čtyřstěnu.³⁹ Také absorpční spektra nanočástic stříbra tvaru kuliček, krychlí a trojúhelníkovitých tenkých destiček se liší. Zatímco nanokuličky mají ve spektru jeden plasmonický pík, nanokrychle a trojúhelníkovité nanodestičky mají tři plasmonické píky. Kromě toho nanodestičky se zkrácenými rohy vykazují modrý posun, což lze pozorovat na obrázku č. 11.⁴⁰ Závěrem lze říci, že plasmonická rezonance je u nanočástic s menším množstvím ploch a ostřejšími vrcholy v širším rozsahu vlnových délek. U protáhlých nanočástic pak závisí poloha plasmonické rezonance na poměru jejich stran.³⁵



Obrázek č. 10: Ilustrace režimů polarizace a jejich vlivu na intenzitu absorpčního píku – upraveno dle³⁸



Obrázek č. 11: Počet plasmonických píků v závislosti na tvaru nanočástic – upraveno dle⁴⁰

4.2 Plasmonické zahřívání

Plasmonické nanočástice se vyznačují svou unikátní schopností absorbovat dopadající elektromagnetické záření, čímž dochází k excitaci povrchového plasmonu. Plasmonová rezonance je však ztrátová a absorbovaná energie se rychle přeměňuje na teplo, díky čemuž dochází k fototermálnímu zahřívání nanočástic. Tedy teplo vzniká tehdy, kdy prostřednictvím interakce elektromagnetických vln vznikají kolektivní oscilace, tzv. povrchové plasmony. Zesílený pohyb elektronů pak zvyšuje frekvenci srážek s atomy krystalové mřížky, což vede ke vzniku Joulova ohřevu. Obrovskou výhodou plasmonických nanostruktur je skutečnost, že lze jejich zahřívání vyvolat vnějším ozářením, například laserem. Jejich ohřev lze tedy dobře ladit, čehož lze využít v řadě procesů, kterými mohou být fototermální terapie rakovinných buněk či heterogenní katalýza. Protože je mnoho heterogenních reakcí endotermických, je pro ně teplo nezbytné. Musí být tedy dodáno, aby byla vytvořena a udržena rovnováha mezi parní fází kapalných reaktantů a produktů. Tyto vlastnosti jsou velmi závislé jak na samotné struktuře plasmonické nanočástice, tak i na vlnové délce dopadajícího elektromagnetického záření.^{33, 34, 41}

4.3 Plasmonická fotokatalýza

Heterogenní katalyzátory mají v moderním světě četné aplikace napříč různými průmysly. Je odhadováno, že až 90 % všech chemických procesů závisí na použití heterogenních katalyzátorů. Tyto chemické procesy většinou vyžadují k aktivaci dané chemické reakce vyšší teplotu, aby byla překonána potenciální bariéra, čímž dochází k obrovské spotřebě energie. Proto je důležité najít jinou cestu k aktivaci daných chemických reakcí, která by spotřebovala méně energie a byla šetrnější k životnímu prostředí. Tuto energii poskytuje sluneční záření, které může sloužit jako potenciální náhrada k řízení katalytických chemických přeměn na površích. Slunce lze totiž chápat jako decentralizovaný a nevyčerpatelný přírodní zdroj. Navíc sluneční energie dopadající na povrch Země odpovídá kapacitě 130 milionů 500 MW elektráren. Jako absorbér světla a katalyticky aktivní místo mohou posloužit právě plasmonické nanostruktury. Fotokatalýza řízena plasmonem vyžaduje pro zvýšení rychlosti chemických transformací a řízení selektivity reakcí energii o nízké intenzitě.^{43, 44, 45}

Katalytická schopnost plasmonu řídit a zesilovat fotokatalytické reakce pramení ze struktury plasmonických nanočástic. Ušlechtilé kovy, jako jsou stříbro, zlato a rtuť, jsou nejčastějšími materiály pro použití ve fotokatalýze, zejména pak díky jejich silné absorpci světla ve viditelné oblasti.⁴² Povrchový plasmon polarizuje molekuly reaktantu, čímž zvyšuje adsorpci na povrch kovu. Kromě toho způsobuje fototermální zahřívání částic, které ohřívají reakční prostředí, vlivem čehož probíhá rychlejší přenos hmoty molekul a zvyšuje se rychlost reakce. Ta je podpořena také díky skutečnosti, že v kovu dochází k rychlému přenosu excitovaných elektronů či děr, které zachycuje na svém povrchu, čímž zvyšuje kontaktní plochu s cílovými reaktanty. Obecně lze heterogenní katalýzu rozdělit do pěti

nezávislých kroků. Nejprve probíhá difúze reaktantů na povrch, na který se reaktanty adsorbují. Na povrchu následně probíhá chemická reakce, následována desorpcí a difúzí produktu z povrchu.⁴⁶ Plasmonickou fotokatalýzu lze podle polohy aktivního místa dělit na dvě výzkumná pole, a to fotokatalýzu nepřímou a přímou.⁴³

Charakteristikou plasmonických kovových nanočástic je jejich silná interakce s elektromagnetickým zářením, čímž dochází k excitaci povrchového plasmonu. Díky této zvýšené interakci se světelným zářením dochází na povrchu nanočástice ke zvýšené generaci energetických nosičů náboje (párů elektron-díra). Tyto vznikající páry pak indukují fotochemické přeměny prostřednictvím lokálního ohřevu nanostruktury nebo vazbou energetických nosičů náboje k reaktantům, které jsou naadsorbovány k povrchu nanostruktury. Plasmonické kovové nanočástice mohou být použity jako katalyzátory pro širokou škálu chemických reakcí, které jsou řízeny dvěma mechanismy, a to prostřednictvím fononů nebo nosičů náboje. Chemické reakce řízené fonony vychází z předpokladu, že vibrační (fononové) teploty nanočástice a reaktantu jsou vzájemně v rovnováze. Jedná se tedy o reakce, které jsou spouštěny ohřevem nanočástic katalyzátoru. Další mechanismus spočívá ve vybuzení nosičů náboje na povrchu kovu prostřednictvím vnějšího podnětu, například světelným zářením. Tyto nosiče pak přechodně obsazují neosídlené elektronové nebo excitované stavy.⁴⁷ Generace a přenos nosičů náboje jsou nejdůležitější procesy při iniciaci redukčních a oxidačních reakcí ve fotokatalýze. Generaci iniciuje foton excitací elektronu z valence do vodivostního pásu, čímž zanechává díru ve valenčním pásu. Kromě toho lze nosiče náboje generovat také přenosem elektronů z plasmonem excitované kovové nanočástice, srážkou či interakcí foton-elektron.⁴⁶ Distribuce nosičů náboje pak závisí na materiálových vlastnostech plasmonické složky.⁴³

4.3.1 Nepřímá fotokatalýza

Nepřímá fotokatalýza se vyznačuje přenosem dopadající fotonové energie z povrchového plasmonu na blízký polovodič, který je reakčním centrem. Mezi hlavní nedostatky nepřímé fotokatalýzy patří nízký absorpční koeficient, omezený rozsah vlnových délek pro absorpci světla a nízká selektivita vůči konkrétní chemické reakci. Avšak selektivitu, minimalizaci vzniku nežádoucích vedlejších produktů a výtěžek reakce lze snadno řídit zavedením plasmonických nanostruktur.⁴³ Velice používaným polovodičovým fotokatalyzátorem je oxid titaničitý, který se vyznačuje svou chemickou stabilitou, vysokou reaktivitou a není toxický.⁴⁸ V přírodě se vyskytuje v podobě minerálů rutil, anatas a brookit, přičemž všechny z nich jsou složeny z oktaedrů TiO_6 . Charakter vazby Ti-O je důležitý, protože odráží strukturní a elektronické vlastnosti oxidu titaničitého. Nejčastěji se aplikuje při fotokatalytickém štěpení vody a při přeměně biomasy.⁴⁹ Přesto, že se TiO_2 vyznačuje skvělou mobilitou elektronů, je schopen poutat pouze UV-světlo, čímž poskytuje omezenou přeměnu slunečního světla na chemickou energii. Jeho fotokatalytickou účinnost lze však zvýšit technikou polovodičového bandgapu nebo použitím

kokatalyzátorů (nanočástice Pt a Au), které podporují snadnější párování elektronů a děr.⁴³ To ve studii prokazuje Christopher *et al.*, kdy plasmonické nanočástice stříbra kubického tvaru zvýšily koncentraci párů elektronů a děr, tedy zvýšily fotochemickou aktivitu.⁵⁰

4.3.2 Přímá fotokatalýza

Plasmonická nanostruktura slouží u přímé fotokatalýzy současně jako centrum absorpce světla a katalyticky aktivní místo.⁴³ Přímá fotokatalýza se vyznačuje selektivitou a skutečností, že umožňuje překonat omezení tepelné katalýzy. Po excitaci povrchového plasmonu dochází v procesu jeho rozpadu k ukládání přebytečné energie do adsorbátu více mechanizmy. Buď prostřednictvím radiční zpětné elastické emise fotonů (rozptylu) nebo neradičně excitací nosičů náboje (elektron-díra).⁴⁷ Prvním mechanismem získávají adsorbované molekuly energii fotonů ze zpětné elastické emise, která je významná pouze pro nanočástice větších rozměrů (průměr > 50 nm).⁴⁴ Neradiční mechanismus pak spočívá v přeměně energie fotonů na horké páry elektron-díra, čímž pak dochází k lokálnímu ohřevu.⁴⁷

Katalytické reakce na kovových nanočásticích mohou být ovlivněny třemi základními procesy, a to fototermální konverzí, optickým zesílením blízkého pole a generací horkých elektronů. Teplota prostředí je kritickým parametrem, neboť při ozáření světlem mohou chemické reakce těžit ze zvyšující se teploty kolem nanokatalyzátorů. Plasmonická fototermální konverze může generovat teplo na katalyzátorech, čímž indukuje zvýšení lokální teploty, obvykle přenosem tepla do prostředí. Důležitými parametry pro stanovení fototermické účinnosti nanokatalyzátorů jsou vztah mezi absorpencí, absorpcí a rozptylem nanostruktury, které silně korelují s morfologií kovových nanostruktur.⁵¹ Častými nanokatalyzátory jsou nanočástice ušlechtilých kovů (Au, Ag), u kterých přítomnost povrchového plasmonu společně s volnými vodivými a excitovanými elektrony přispívá k přeměně sluneční energie na chemickou energii fotokatalytickými reakcemi, které jsou řízeny fotony. Dříve se efekt plasmonové rezonance nanočástic využíval spíše pro zlepšení výkonů polovodičových katalyzátorů (halogenidy TiO₂ a Ag). Nicméně nanočástice stříbra a zlata se na fotokatalyticky neaktivních nosičích ukázaly jako velmi účinné fotokatalyzátory. Významná fotokatalytická aktivita nanočástic ušlechtilých kovů je dána přítomností vysokoenergetických elektronů na jejich povrchu, vyšší hustotou vodivostních elektronů a lepší afinitou k mnoha reaktantům, zejména organickým molekulám. Rozdílem oproti polovodičovým katalyzátorům je také skutečnost, že nanočástice fungují současně jako centrum absorpce světla a rovněž na jejich povrchu probíhají katalytické reakce.⁵²

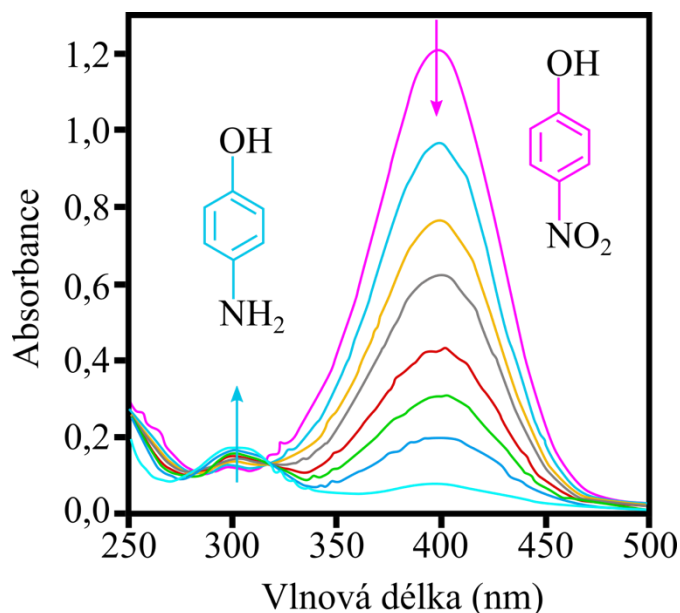
Studie o přímé plasmonické fotokatalýze ukazují, že excitace povrchového plasmonu na katalyticky aktivních plasmonických nanočásticích zvyšuje rychlost dané reakce ve srovnání s rychlostí reakce, která probíhá ve tmě. Kromě toho reakce řízené plasmonem vykazují jedinečnou selektivitu ve srovnání s obyčejnými procesy, a to také za nízkých teplot.⁴⁴ To prokazuje Zhu *et al.*, kdy nanočástice zlata v přítomnosti viditelného světla podpořily redukcí nitrobenzenu na azobenzen, zatímco bez

přítomnosti nanočástic docházelo k nadměrné redukci nitrobenzenu na anilin.⁵³ Christopher *et al.* potvrdili, že nanočástice stříbra ozářené viditelným světlem mohou být skutečně použity pro řízení katalytických transformací, a to i za výrazně nižších teplot v porovnání s obyčejnými tepelnými procesy.⁵⁴ Plasmonické nanočástice se ve fotokatalýze používají v různých formách. Buď jako volně stojící kovy, které nejsou podpořeny jiným materiálem, nebo v podobě hybridů či jiných dopovaných materiálů. Vhodnými kandidáty v podobě volně stojících kovů jsou nanočástice zlata, které jsou oproti nanočásticím stříbra a mědi odolnější vůči kyslíkové atmosféře.⁴⁵ Jak již bylo zmíněno výše, zvýšenou interakcí kovových nanočástic se světelným zářením dochází k excitaci povrchového plasmonu, čímž je podpořena generace párů elektron-díra, které indukují fotochemické přeměny prostřednictvím lokálního ohřevu nanostruktury.⁴⁷ Lokálního ohřevu v nanoměřítku se obvykle dosahuje použitím pulzních laserů nebo laserů s kontinuální vlnou.⁶⁰ Zahříváním plasmonických nanočástic, které reagují na specifickou vlnovou délku pro jejich absorpci, je totiž možné využít vznikající teplo jako zdroj energie pro chemické reakce.⁶¹ To dokazuje Trammel *et al.*, kterým se povedlo urychlit rychlost hydrolyzy parathion methylu. V experimentu použili jako katalyzátor zlaté nanočástice, které byly upravené mědí, a následně ozářeny laserem o vlnové délce 532 nm.⁶²

Wee *et al.* ve studii zjistili, že právě zlato dokáže oxidovat alkoholy na karbonylové sloučeniny po ozáření laserem nebo LED. Tato konverze byla podstatně vyšší při ozáření nanočástic pomocí LED v porovnání s konverzí bez nanočástic.⁵⁵ Kromě toho reakce neproběhla ve tmě, což naznačuje, že katalýza proběhla díky stimulaci plasmonu.⁵⁶ Peng *et al.* ve studii zkoumali katalytickou aktivitu sférických nanočástic zlata po excitaci jejich plasmonu laserem o vlnové délce 532 nm a jejich následném vlivu na generaci horkých děr. Bylo zjištěno, že zvýšená katalytická aktivita v plasmonem zesílené katalýze je důsledkem nejen fototermálního efektu, ale také efektu přenosu energetických nosičů, tedy horkých elektronů a horkých děr. Horké díry navíc energeticky podporují transformaci katalytických meziproduktů z povrchu nanočástic, díky čemuž obnovují jejich katalytické vlastnosti.⁵⁹

Pro zhodnocení katalytické aktivity nanočástic kovů se používají různé modelové reakce. Jednou z nich je redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol v přítomnosti redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného.⁵⁷ Obrovskou výhodou této reakce je skutečnost, že ji lze monitorovat v reálném čase pomocí UV/VIS spektroskopie, protože pokles silného absorpčního píku v oblasti 400 nm odpovídá 4-nitrofenolu, zatímco vznikající pík v oblasti 300 nm ve spektru odpovídá novému produktu, 4-aminofenolu. Redukce však vyžaduje kromě redukčního činidla také katalyzátor, jinak téměř neprobíhá.⁵⁸ Klíčovou charakteristikou této modelové reakce je indukční čas na počátku reakce, kdy nedochází k žádné konverzi 4-nitrofenolu. Neal *et al.* ve studii prozkoumali závislost doby indukce na koncentraci iontů BH_4^- na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Bylo zjištěno, že při použití menšího množství katalyzátoru závisí indukční doba na koncentraci BH_4^- iontů. O indukční době mimo jiné rozhoduje také místo, na kterém dochází ke spotřebě rozpuštěného kyslíku. Buď je to

samotný povrch katalyzátoru, nebo přilehlé kapalně médium. Pro srovnání katalytické aktivity katalyzátorů se využívá tzv. zdánlivá reakční rychlost, která se stanovuje ze závislosti lineárního sklonu křivky grafu $\ln(A/A_0)$, kde A/A_0 je absorbance 4-nitrofenolu normalizovaná k absorbanci na počátku reakce a času reakce.⁶³ V posledních letech kovy, jako jsou zlato, stříbro a palladium, prokázaly pozoruhodné fotokatalytické vlastnosti při redukci 4-nitrofenolu. Sun *et al.* využili nanočástice zlata jako katalyzátor k redukci 4-nitrofenolu za použití čtyř světelných zdrojů o různých vlnových délkách. Bylo zjištěno, že účinnost konverze má klesající tendenci s rostoucí vlnovou délkou od fialového až po červené světlo. Ve tmě byla účinnost přeměny ještě nižší. Fotokatalytická aktivita nanočástic zlata tedy pramení z fototermálního efektu (radiční cesta) a efektu horkých elektronů (neradiční cesta). Zároveň nárůst teploty způsobený světelným zdrojem je příliš nízký na to, aby výrazně zlepšil fotokatalytickou aktivitu, proto neradiční cesta hraje hlavní roli při redukci 4-nitrofenolu.⁶⁴



Obrázek č. 12: Redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol – upraveno dle⁵⁹

5 Chemická kinetika

Chemická kinetika představuje obor, který se zabývá rychlostí chemických reakcí a reakčními mechanismy. Rychlost chemické reakce závisí na vnějších podmínkách a mechanismus reakce určují reakční kroky, které vedou k žádané přeměně. Z pohledu chemické praxe je velice důležité znát, jak rychle chemická reakce probíhá, stejně tak zda se chemická přeměna uskutečňuje z výchozích látek přímo na produkty, nebo v různých mezistupních. Chemické reakce lze dělit podle dvou základních hledisek, a to obecných a kinetických. Zatímco obecná kritéria uvažují počet fází, způsob provedení a reakční podmínky, kinetické dělení zahrnuje také způsoby aktivace reakce, tvar a počet kinetických rovnic, ale také reakční řád a mechanismus. Abychom byli schopni určit, jak rychle chemické reakce probíhají, je nutno zavést veličinu reakční rychlost. Ta by se dala definovat jako množství vzniklého produktu za jednotku času. Nicméně toto vyjádření není úplně přesné, neboť by rychlost byla extenzivní veličinou. Aby byla intenzivní veličinou, definuje se reakční rychlost v jednotkovém objemu.

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{d\tau} \quad (5)$$

r...rychlost reakce

v_i ...stechiometrický koeficient

c_i ...koncentrace látky i

τ ...čas reakce

Stechiometrický koeficient je pro výchozí látky záporný, zatímco pro produkty nabývá kladné hodnoty. Kinetiku chemické reakce lze mimo jiné vyjádřit také pomocí koncentrace, jejíž časová změna je mírou reakční rychlosti jen tehdy, probíhá-li reakce za konstantního objemu, např. v uzavřeném reaktoru.^{4, 65}

5.1 Rychlostní rovnice

Pro vznik reakčních produktů je klíčový těsný kontakt částic reaktantů, který umožňuje výměnu nebo sdílení elektronů. Reakční rychlost ovlivňují faktory, které zvyšují pravděpodobnost takového kontaktu molekul, jsou to především zvýšení koncentrace a teploty, dále pak zvětšení povrchu. Rychlostní rovnice tedy vyjadřuje závislost reakční rychlosti na reakčních podmínkách. Obecně lze říci, že rychlost reakce je funkcí koncentrací všech látek v dané reakci a teploty. Rychlostní rovnice představuje u jednoduchých reakcí součin dvou funkcí, kdy jedna z nich závisí na teplotě, druhá pak na koncentracích.

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k(T)c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (6)$$

r_A ...rychlost reakce složky A

c_A ...koncentrace látky A

τ ...čas reakce

k ...rychlostní konstanta, která v sobě skrývá teplotní závislost reakční rychlosti

A, B...složky účastnící se reakce

α, β ...díleční řády reakce vzhledem ke složkám A, B

Exponenty α, β většinou představují celá čísla, přičemž jejich součet dává dohromady řád reakce. Rychlostní konstanta k je násobným faktorem, tzn. že čím je větší, tím rychleji reakce probíhá a naopak. Její jednotkou je pro reakce prvního řádu s^{-1} , pro reakce druhého řádu pak $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$. U reakcí s necelistvými řády se zavádí bezrozměrné koncentrace, tzn. vztažené na standardní jednotkovou koncentraci. Pak má rychlostní konstanta pro libovolný řád reakce rozměr $čas^{-1}$.⁴ Tato konstanta představuje veličinu, která se používá pro porovnávání rychlosti chemických reakcí. Jak již bylo zmíněno, rychlostní konstanta je funkcí teploty a její teplotní závislost se popisuje pomocí Arrheniovy rovnice.

$$k = A \cdot e^{-E^*/RT} \quad (7)$$

A...předexponenciální faktor

E^* ...(Arrheniova) aktivační energie

R...molární plynová konstanta

T...termodynamická teplota

Aktivační energie, stejně jako součin RT , představuje vždy kladnou hodnotu, proto rychlostní konstanta jednoduchých reakcí s teplotou stoupá. Empiricky bylo zjištěno, že zvýšením teploty o 10 °C vzroste reakční rychlost dvakrát až čtyřikrát.⁶⁵

5.2 Řád reakce

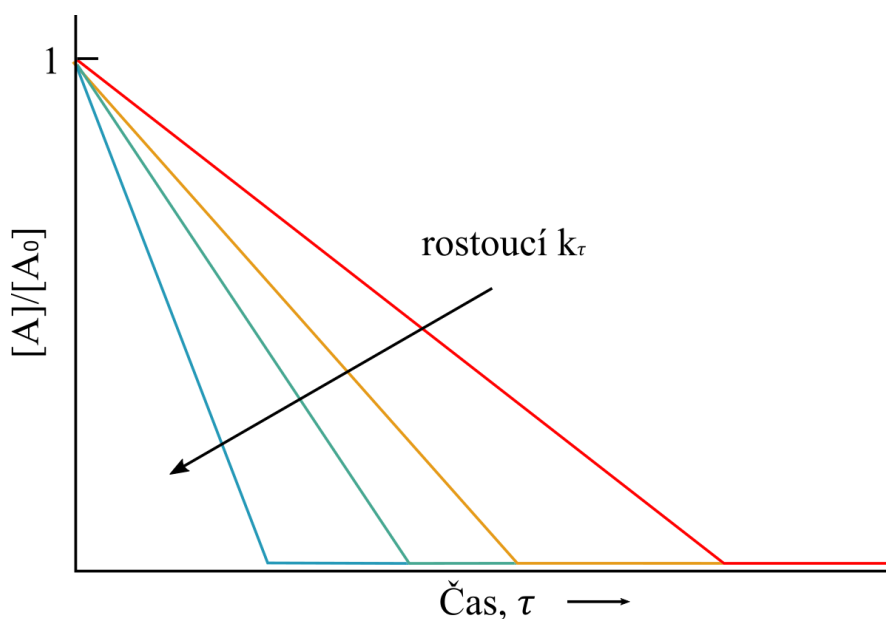
Řád reakce představuje součet dílečních řádů reakce, a protože vyplývá z empiricky nalezené rychlostní rovnice, nabývá nejrůznějších hodnot a současně nepodává informaci o reakčním mechanismu. Řád reakce se stanovuje pomocí různých metod. Integrální metoda porovnává experimentálně získanou časovou závislost koncentrace s údaji z integrovaných tvarů rychlostní rovnice, a to numericky či graficky. Metoda poločasů využívá poločasu reakce $\tau_{1/2}$, což je doba, za kterou klesne koncentrace výchozí látky na polovinu. Čím je poločas kratší, tím reakce probíhá rychleji. Diferenciální metoda se pak používá pro studium reakcí vyšších řádů, neboť pro tyto reakce je integrální metoda podstatně pracnější.^{4, 65}

5.2.1 Reakce nultého řádu

Pro reakce řídicí se nultým řádem platí, že je jejich rychlost nezávislá na koncentraci reaktantu. Rychlostní rovnice tohoto typu reakcí nabývá po integraci tvaru:

$$[A] = [A]_0 - k_\tau \tau \quad (8)$$

Mnoho reakcí, které jsou katalyzovány enzymy, se řídí nultým řádem. Avšak za předpokladu, že je koncentrace reaktantu mnohem vyšší v porovnání s koncentrací enzymu.^{66, 67}



Obrázek č. 13: Grafické vyjádření reakce nultého řádu – upraveno dle⁶⁶

5.2.2 Reakce prvního řádu

Reakce prvního řádu lze chápat jako chemické reakce, kterých se účastní pouze jedna výchozí látka. Schematicky ji lze jednoduše zapsat v následujícím tvaru.



Pro reakce řídicí se prvním řádem platí, že je jejich rychlost přímo úměrná koncentraci výchozí látky. Rychlost je z počátku vzhledem k velkému množství výchozí látky velká, ta ale s postupem času ubývá, tím pádem klesá rychlost reakce. Reakce tohoto typu jsou typické pro rozklady, izomerace a radioaktivní rozpady. Rychlostní rovnice nabývá tvaru

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A \quad (9)$$

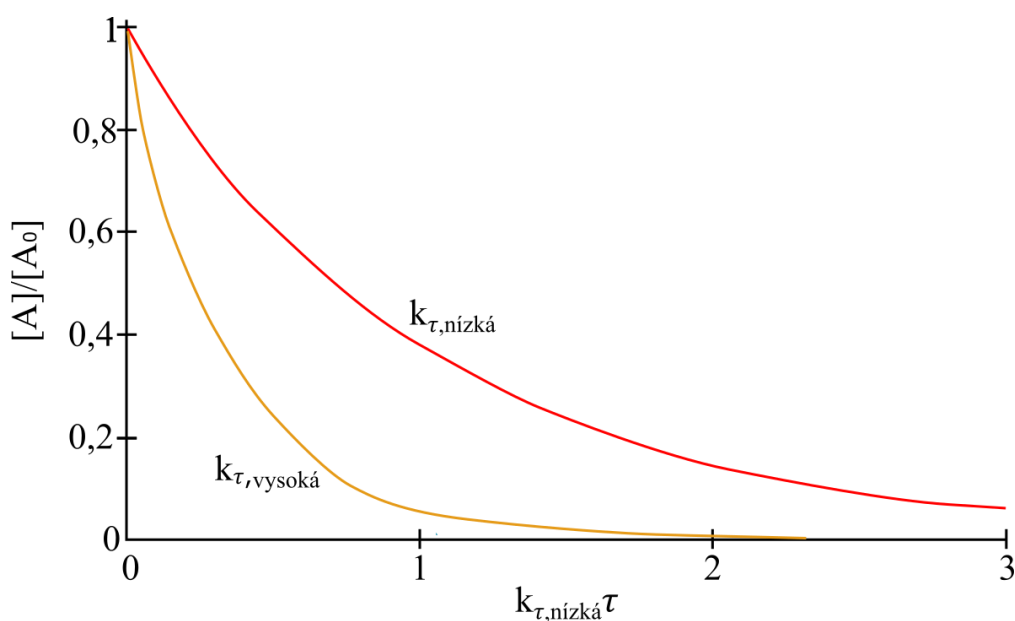
Po integraci rychlostní rovnice dostáváme

$$-\ln c_A + \ln c_{A0} = k\tau \quad (10)$$

Dosadíme-li do vztahu (10) $c_A = c_{A0}/2$, dostaneme vzorec pro poločas reakce.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (11)$$

Pro poločas reakce prvního řádu pak platí, že závisí pouze na hodnotě rychlostní konstanty, která čím je vyšší, tím je poločas reakce kratší.⁴



Obrázek č. 14: Grafické vyjádření reakce prvního řádu – upraveno dle⁶⁶

5.2.3 Reakce pseudo-prvního řádu

Pro mnoho chemických reakcí probíhajících ve vodném prostředí je uvažováno, že se řídí prvním nebo druhým řádem reakce. Ve skutečnosti se však může jednat o pseudo-první či dokonce pseudo-druhý řád. Příkladem může být voda, u které předpokládáme, že se reakce účastní jako látka B ve velkém přebytku oproti látce A. V čase τ bude koncentrace látky A rovna $c_A = c_{A0} - x$, zatímco

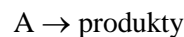
koncentrace látky B, vody, zůstane nezměněna $c_B = c_{B0} - x \approx c_{B0}$. Rychlostní rovnice pak nabývá tvaru

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A c_B = k'c_A \quad (12)$$

kde $k' = kc_{B0}$. O reakcích pseudo-prvního řádu lze tedy říci, že se jedná o reakce s přebytkem jedné výchozí látky.^{4, 66}

5.2.4 Reakce druhého řádu

Na reakce druhého řádu lze pohlížet ze dvou úhlů pohledů. Buď lze uvažovat, že se chemické reakce účastní pouze jedna výchozí látka, nebo se reakce účastní dvě výchozí látky, přičemž oba dílčí řády reakce jsou rovny jedné. V případě jedné výchozí látky uvažujeme následující chemickou reakci



Rychlostní rovnice nabývá podoby

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2 \quad (13)$$

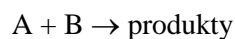
Po integraci rovnice výše dostáváme její integrovaný tvar

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k\tau \quad (14)$$

Poločas reakce druhého řádu pak nabývá tvaru

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{A0}} \quad (15)$$

Z předchozí rovnice je patrné, že poločas reakce závisí jak na hodnotě rychlostní konstanty, tak i na počáteční koncentraci. Pro dvě výchozí látky uvažujeme reakci



Rychlostní rovnice pro tento typ reakce má tvar

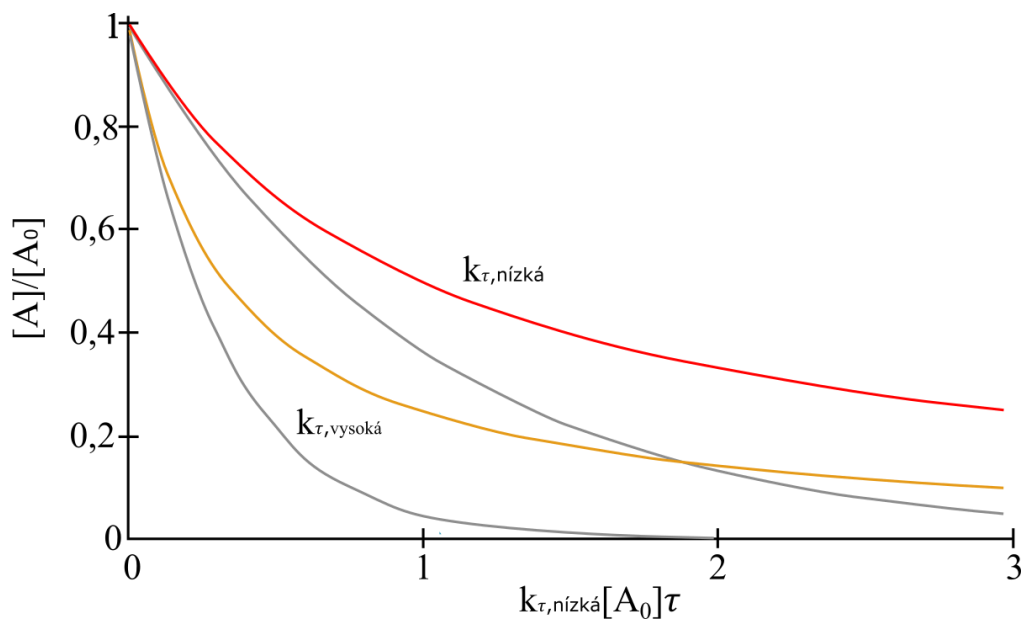
$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B \quad (16)$$

Pokud jsou výchozí látky ve stechiometrickém poměru, rovnice (16) přechází na tvar (13).
Pokud nejsou látky A a B ve stechiometrickém poměru, mění se na

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - x) \quad (17)$$

Integrovaný tvar rychlostní rovnice je vztah⁴

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = k\tau \quad (18)$$



Obrázek č. 15: Grafické vyjádření reakce druhého řádu – upraveno dle⁶⁶

Experimentální část

Experimentální část diplomové práce byla věnována přípravě plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů zlata a stříbra za účelem studia jejich fotokatalytické aktivity na modelové reakci, při které dochází k redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Jelikož je pro fotokatalytickou aktivitu nanočástic klíčová excitace povrchového plasmonu, bylo v experimentech využito ke zvýšení jejich katalytické aktivity laseru o vlnové délce 532 nm a výkonu 100 mW. Kvůli tomu bylo nejprve připraveno širší spektrum vzorků nanočástic zlata i stříbra za účelem nalezení nejvhodnější vlnové délky, která nejpřesněji koresponduje s vlnovou délkou použitého vnějšího zdroje záření. Následující kapitoly tedy pojednávají o použitých chemikáliích, přístrojích, přípravě jak plasmonických zlatých, tak i stříbrných nanočástic a katalytických experimentech s jejich následným vyhodnocením.

6 Materiál a přístrojové vybavení

6.1 Chemikálie

Pro přípravu plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů stříbra a zlata a pro měření katalytické aktivity byly použity následující chemikálie: dusičnan stříbrný (Fagron, p.a.), hydroxid amonný (Sigma-Aldrich, 28-30% vodný roztok, p.a.), dihydrogen citran draselný dihydrát (Lachema), tetrahydridoboritan sodný (Sigma-Aldrich, $\geq 98,0\%$), hydrazin monohydrát (Sigma-Aldrich, 64-65% vodný roztok, p.a.), trihydrát chloridu zlatitého (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$), hydroxid sodný – perly (Lach-Ner), pentahydrát thiosíranu sodného (Penta, p.a.) a 4-nitrofenol (Lachema).

6.2 Pomůcky a přístrojové vybavení

Veškeré chemikálie pevného skupenství byly váženy na digitálních analytických vahách. Přesný objem kapalných chemikálií byl zajištěn za využití automatických pipet značky Eppendorf. Hůře rozpustné chemikálie byly rozpouštěny v ultrazvukové lázni FB11201 (Fisher Brand). Pro zajištění důkladného promíchání roztoků byly použity magnetické míchačky typu Mr Hei-Mix S (Heidolph, Germany). Na úpravu pH byl použit pH metr Eutech pH 2700. Absorpční spektra připravených plasmonických nanočástic a jejich katalytická aktivita byla studována za využití UV/VIS spektrometru typu Specord S600 (AnalytikJena, Germany). Plasmonické nanočástice pak byly charakterizovány transmisním elektronovým mikroskopem JEM 2011 (Jeol, Japan). Pro katalytické experimenty bylo použito zelené laserové ukazovátko o vlnové délce 532 nm a výkonu 100 mW.

6.3 Příprava plasmonických nanočástic

Plasmonické nanočástice ušlechtilých kovů zlata a stříbra byly připraveny redukční metodou za použití různých redukčních činidel. Zatímco byla syntetická cesta u nanočástic stříbra modifikována odlišným přídavkem stabilizačního činidla, u nanočástic zlata pak různým přídavkem redukčního činidla.

6.3.1 Plasmonické nanočástice stříbra

Plasmonické nanočástice stříbra byly připraveny redukcí amoniakálního komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ za použití dvou redukčních činidel. Zásobní roztoky o příslušných koncentracích uvedených v tabulce č. 3 byly postupně v daném pořadí a o daných objemech pipetovány podle tabulky č. 4 do 50 ml kádinky umístěné na magnetické míchače, přičemž výsledný objem reakční směsi vždy odpovídal objemu 25 ml. Celá reakce probíhala při laboratorní teplotě. Tímto způsobem byla připravena série 9 koloidních disperzí.

Tabulka č. 3: Zásobní roztoky komponent o daných koncentracích pro přípravu plasmonických nanočástic stříbra

zásobní roztok	AgNO_3	NH_3	N_2H_4	NaBH_4	$\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
molární koncentrace [mol/l]	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	–
hmotnostní zlomek [%]	–				1

Tabulka č. 4: Pořadí a objemy zásobních roztoků pro přípravu jednotlivých koloidních disperzí stříbra

disperze	AgNO_3 [ml]	NH_3 [ml]	$\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	H_2O [ml]	NaBH_4 [ml]	N_2H_4 [ml]
1	5	1,25	0,25	14,425	0,075	4
2			0,50	14,175		
3			0,75	13,925		
4			1,00	13,675		
5			1,25	13,425		
6			2,00	12,675		
7			3,00	11,675		
8			4,00	10,675		
9			5,00	9,675		

Redukce výše zmíněného komplexu probíhala ve dvou stupních. Nejprve byl komplex redukován silnějším redukčním činidlem tetrahydridoboritanem sodným, po jehož přidavku vznikaly menší zárodky částic. Následným přidavkem slabšího redukčního činidla hydrazinu monohydrátu tyto zárodky částic narůstaly ve větší rozměry. Celá reakce probíhala v přítomnosti stabilizačního činidla dihydrogen citranu draselného dihydrátu, jehož přidávané množství se pro každou koloidní disperzi lišilo. Následně po celé reakci, která trvala přibližně 10 minut, bylo z každé disperze odebráno patřičné množství do skleněné kyvety, které bylo 10x naředěno destilovanou vodou a podrobena analýze na UV/VIS spektrometru v oblasti 300–800 nm.

6.3.2 Plasmonické nanočástice zlata

Plasmonické nanočástice zlata byly připraveny redukcí zlatité soli trihydrátu chloridu zlatitého. Nejprve byly připraveny zásobní roztoky o daných koncentracích uvedených v tabulce č. 5. Zlatitá sůl byla redukována thiosíranem sodným pentahydrátem. Celá reakce spočívala ve smísení určitého množství zásobních roztoků v patřičném pořadí podle tabulky č. 6.

Tabulka č. 5: Zásobní roztoky komponent pro přípravu plasmonických nanočástic zlata a jejich koncentrace

zásobní roztok	$\text{AuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
molární koncentrace [mol/l]	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Tabulka č. 6: Pořadí a objemy zásobních roztoků pro přípravu koloidních disperzí zlata

disperze	$\text{AuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [ml]
1	5	2,2
2		1,8
3		1,6
4		1,5
5		1,4
6		1,3
7		1,2
8		1,1
9		1,0

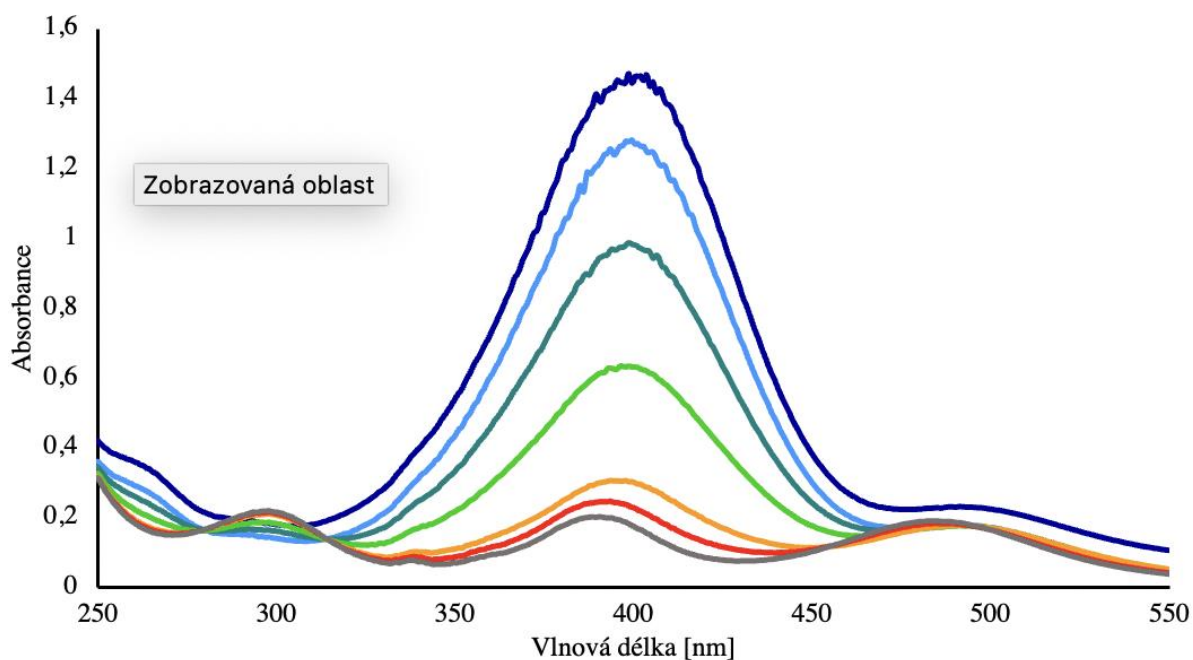
Syntéza plasmonických nanočástic zlata představuje jednoduchou cestu provedení syntézy, neboť celá reakce spočívala ve vzájemném smísení pouze dvou reakčních komponent. Objem zlatité soli byl pro každou disperzi stejný, lišil se pouze přidavek redukčního činidla. Redukce chloridu zlatitého proběhla téměř do 4 minut s výsledným vínově červeným zabarvením koloidní disperze zlata. Následně, stejně jako u koloidních disperzí stříbra, bylo odebráno patřičné množství disperze do skleněné kyvety, které bylo 3x naředěno destilovanou vodou a podrobena analýze na UV/VIS spektrometru. Nutno poznamenat, že absorpční spektrum pro disperzi zlata bylo po 1 hodině od syntézy znovu změřeno, neboť se během této doby vlivem dozrávání částic změnilo.

6.4 Charakterizace plasmonických nanočástic

Plasmonické nanočástice stříbra a zlata byly charakterizovány UV/VIS spektrometrií a transmisním elektronovým mikroskopem. K analýze byly využity křemenné kyvety. V nich byly disperze stříbra 10x naředěny destilovanou vodou, zatímco disperze zlata 3x. Na základě absorpčních spekter pak bylo zjištěno, při jakých vlnových délkách dané částice nejvíce absorbují elektromagnetické záření. Údaj o vlnové délce byl klíčový pro zvolení dvou reprezentativních vzorků disperzí stříbra a zlata ke studiu katalytické aktivity. Tyto vzorky byly následně podrobeny analýze pomocí TEM snímků, které byly využity také ke stanovení průměrné velikosti částic v disperzi, a to metodou obrazové analýzy za využití softwaru ImageJ verze 1.8.0_172.

6.5 Stanovení katalytické aktivity

Katalytická aktivita plasmonických nanočástic stříbra i zlata byla studována na modelové reakci, při které docházelo k redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Výhodou zmíněné reakce je studium v čase, tudíž ji lze během samotného měření analyzovat prostřednictvím UV/VIS spektrometru. Obě zmíněné látky absorbují elektromagnetické záření ve viditelné oblasti spektra. Zatímco 4-nitrofenol absorbuje elektromagnetické záření při 400 nm, 4-aminofenol při 300 nm. Proto lze redukci 4-nitrofenolu pozorovat jako klesající absorpční maximum při 400 nm se vznikem nového produktu 4-aminofenolu, jehož absorbance narůstá v oblasti 300 nm.



Obrázek č. 16: Kinetická křivka redukce 4-nitrofenolu

Před samotným zahájením katalytických experimentů byly připraveny zásobní roztoky reakčních komponent o příslušných koncentracích, které shrnuje tabulka č. 7. Katalytické experimenty probíhaly za laboratorní teploty v křemenné mikrokyvetě o objemu 1 ml ve vodném prostředí. Samotné měření katalytické aktivity spočívalo v napipetování příslušného množství katalyzátoru (nanočástice stříbra či zlata) spolu s redukčním činidlem (tetrahydridoboritan sodný) do modelového systému, tedy k redukující se látce (4-nitrofenol). Roztok 4-nitrofenolu byl po přípravě upraven roztokem NaOH ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) na $\text{pH} = 10$. Po napipetování patřičných množství reakčních komponent byla mikro-kyveta vložena do držáku spektrometru a bylo zahájeno měření v rozsahu vlnových délek 250–550 nm, přičemž spektra byla snímána v časových intervalech po 15 sekundách. Experimenty byly provedeny při různých koncentracích katalyzátoru a redukčního činidla v reakčním systému. Příslušná objemová množství reakčních komponent při jednotlivých koncentracích katalyzátoru a redukčního činidla shrnuje tabulka č. 8 pro nanočástice stříbra a tabulka č. 9 pro nanočástice zlata.

Tabulka č. 7: Zásobní roztoky komponent pro katalytické experimenty

zásobní roztok	NaBH ₄	4-nitrofenol
molární koncentrace [mol/l]	$3 \cdot 10^{-2}$ $2 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Tabulka č. 8: Objemová množství a koncentrace reakčních komponent v systému pro katalytické experimenty u nanočástic stříbra

C_{Ag} [mg/l]	C_{NaBH_4} [mol/l]			$C_{4\text{-nitrofenol}}$ [mol/l]	
2	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	
$V_{Ag} = 18,5 \mu\text{l}$	$V_{NaBH_4} = 170 \mu\text{l}$			$V_{4\text{-nitrofenol}} = 500 \mu\text{l}$	$V_{H_2O} = 311,5 \mu\text{l}$
5	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	
$V_{Ag} = 46,3 \mu\text{l}$	$V_{NaBH_4} = 170 \mu\text{l}$			$V_{4\text{-nitrofenol}} = 500 \mu\text{l}$	$V_{H_2O} = 283,7 \mu\text{l}$
10	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	
$V_{Ag} = 92,6 \mu\text{l}$	$V_{NaBH_4} = 170 \mu\text{l}$			$V_{4\text{-nitrofenol}} = 500 \mu\text{l}$	$V_{H_2O} = 237,4 \mu\text{l}$

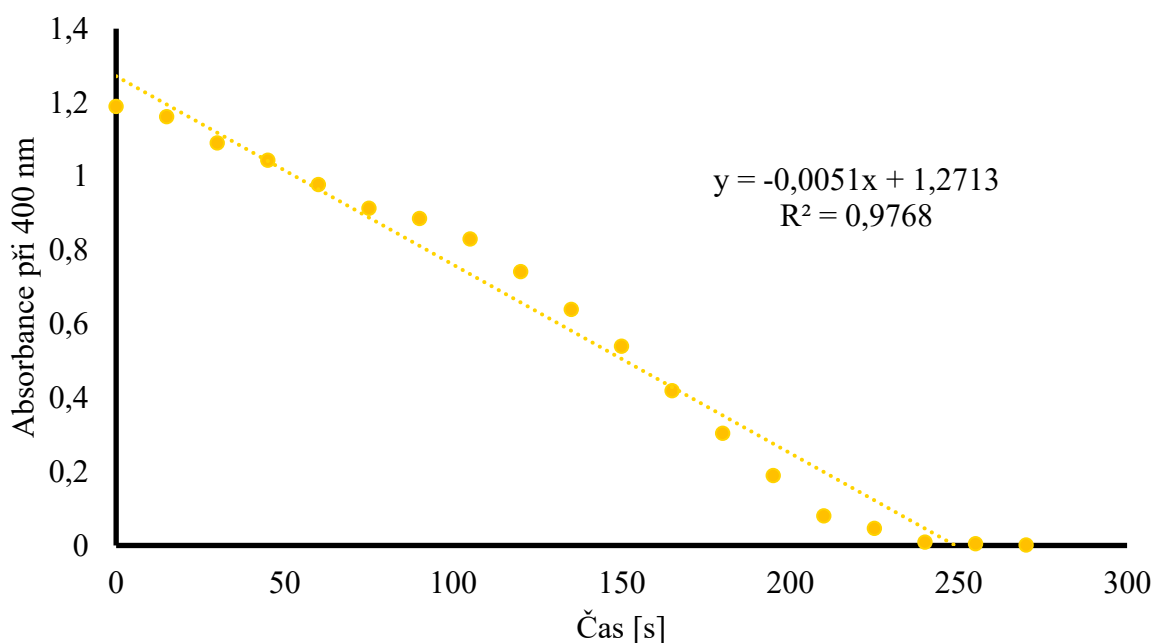
Tabulka č. 9: Objemová množství a koncentrace reakčních komponent v systému pro katalytické experimenty u nanočástic zlata

C_{Au} [mg/l]	C_{NaBH_4} [mol/l]			$C_{4\text{-nitrofenol}}$ [mol/l]	
2	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	
$V_{Au} = 10,2 \mu\text{l}$	$V_{NaBH_4} = 170 \mu\text{l}$			$V_{4\text{-nitrofenol}} = 500 \mu\text{l}$	$V_{H_2O} = 319,8 \mu\text{l}$
5	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	
$V_{Au} = 25,5 \mu\text{l}$	$V_{NaBH_4} = 170 \mu\text{l}$			$V_{4\text{-nitrofenol}} = 500 \mu\text{l}$	$V_{H_2O} = 304,5 \mu\text{l}$
10	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	
$V_{Au} = 51,0 \mu\text{l}$	$V_{NaBH_4} = 170 \mu\text{l}$			$V_{4\text{-nitrofenol}} = 500 \mu\text{l}$	$V_{H_2O} = 279,0 \mu\text{l}$

Katalytická reakce byla vždy zahájena přidavkem redukční látky, která byla do reakčního systému přidána jako poslední ze všech reakčních komponent. Redukční činidlo tetrahydridboritan sodný bylo vždy pro každý experiment nově připraveno a následně vpraveno do reakčního systému 2 minuty po přípravě. Kromě závislosti rychlosti redukce 4-nitrofenolu na různých koncentracích katalyzátoru a redukčního činidla byl pozorován také vliv vnějšího laserového záření. Z toho důvodu byly provedeny srovnávací experimenty, a to bez ozáření reakčního systému laserem a také s jeho ozářením. Použitý monochromatický zdroj záření disponoval vlnovou délkou 532 nm a výkonem 100 mW.

6.6 Stanovení rychlostní konstanty katalyzované reakce

Rychlostní konstanta je klíčový údaj pro porovnání rychlosti chemických reakcí. Kromě samotné syntézy plasmonických nanočástic bylo náplní této diplomové práce také studium jejich katalytické aktivity. Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, katalytická aktivita byla měřena na modelové reakci, při které docházelo k redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Pro každý připravený vzorek nanočástic bylo provedeno několik katalytických experimentů, a to v závislosti na koncentraci katalyzátoru a redukční látky v reakčním systému. Mimo jiné byly provedeny experimenty pro srovnání katalyzovaných reakcí za použití laserového zdroje, a i bez něj. Proto bylo důležité stanovit rychlostní konstanty daných reakcí, aby bylo zjištěno, jak použitý monochromatický zdroj záření ovlivnil rychlost modelové reakce. Rychlostní konstanta byla stanovena na základě vynesení hodnot klesajícího absorpčního maxima 4-nitrofenolu při 400 nm na době probíhající redukce do grafu. Takto byla graficky vytvořena lineární, respektive exponenciální závislost, ze které byla určena rychlostní konstanta.



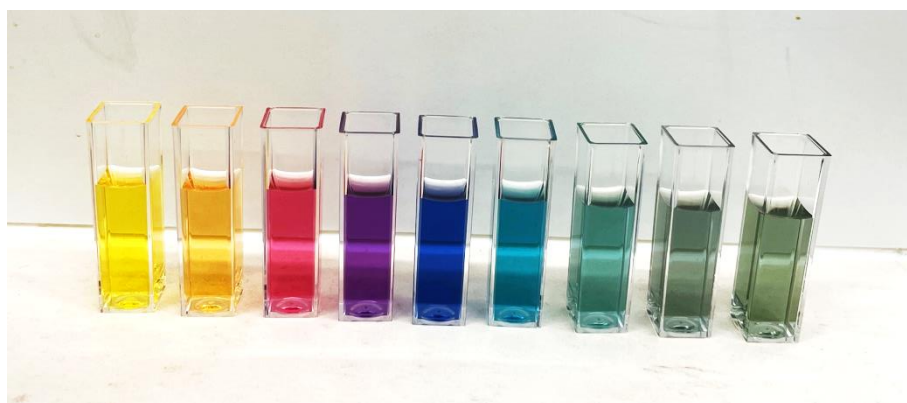
Obrázek č. 17: Grafické znázornění stanovení rychlostní konstanty jako závislosti poklesu absorbance nitrofenolu při 400 nm na době probíhající redukce

7 Výsledky a diskuze

Tato kapitola zahrnuje charakterizaci připravených plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů stříbra a zlata. Vychází ze změřených absorpčních spekter, které podávají informaci o přítomnosti izometrických či anizometrických částic, dále pak o absorpčních maximech a jejich pozici v absorpčním spektru. Kapitola mimo jiné uvádí snímky z transmisního elektronového mikroskopu, díky nimž lze popsat zastoupení částic různého tvaru a velikosti pro reprezentativní vzorky nanočástic stříbra a zlata. Stanovení velikosti bylo provedeno metodou obrazové analýzy pomocí softwaru ImageJ verze 1.8.0_172. Kromě toho zahrnuje také analýzu katalytické aktivity připravených nanočástic na modelové reakci, při které se redukuje 4-nitrofenol na 4-aminofenol. V samotném závěru této kapitoly jsou uvedeny a porovnány rychlostní konstanty katalyzovaných reakcí, a to jak s využitím laserového zdroje, tak i bez něj.

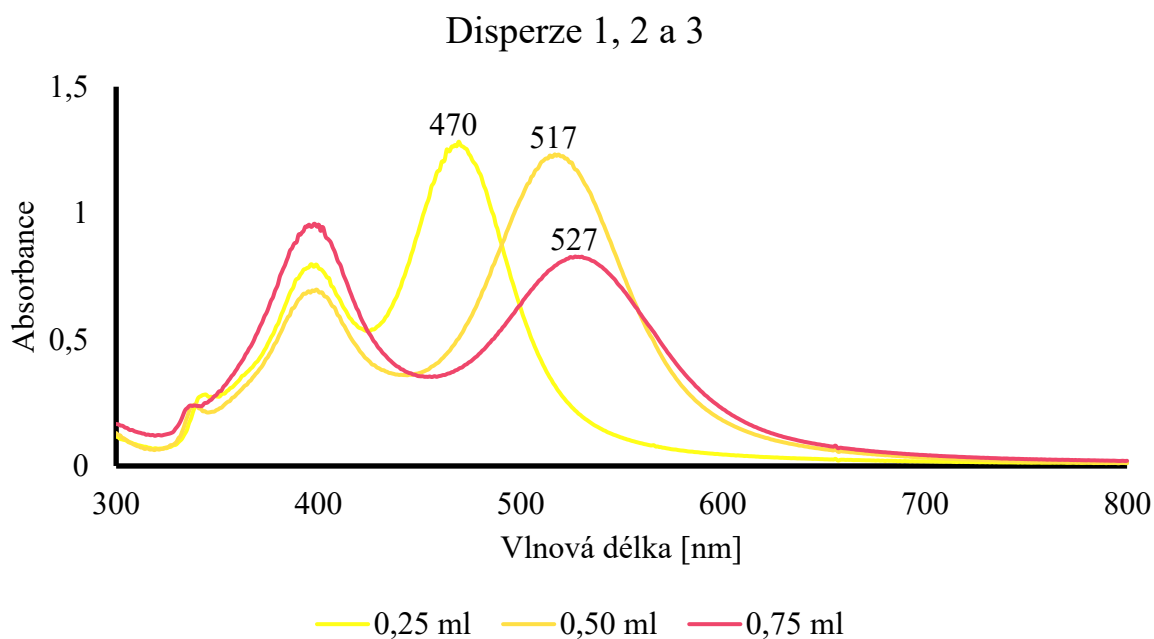
7.1 Plasmonické nanočástice stříbra

Plasmonické nanočástice stříbra byly připraveny dvoustupňovou redukcí diamin-stříbrného komplexního kationtu. Redukce probíhala ve dvou krocích, nejprve silnějším redukčním činidlem tetrahydridoboritanem sodným, s jehož přídavkem se tvořily zárodky částic. V druhém kroku bylo do reakčního systému přidáno slabší redukční činidlo, které způsobilo růst těchto zárodků ve větší rozměry. Celá reakce probíhala v přítomnosti stabilizačního činidla dihydrogen citranu draselného dihydrátu, jehož objem se v každé disperzi lišil. Tak byla připravena série 9 koloidních disperzí, které ilustruje obrázek níže.



Obrázek č. 18: Série 9 koloidních disperzí stříbra připravených redukcí komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

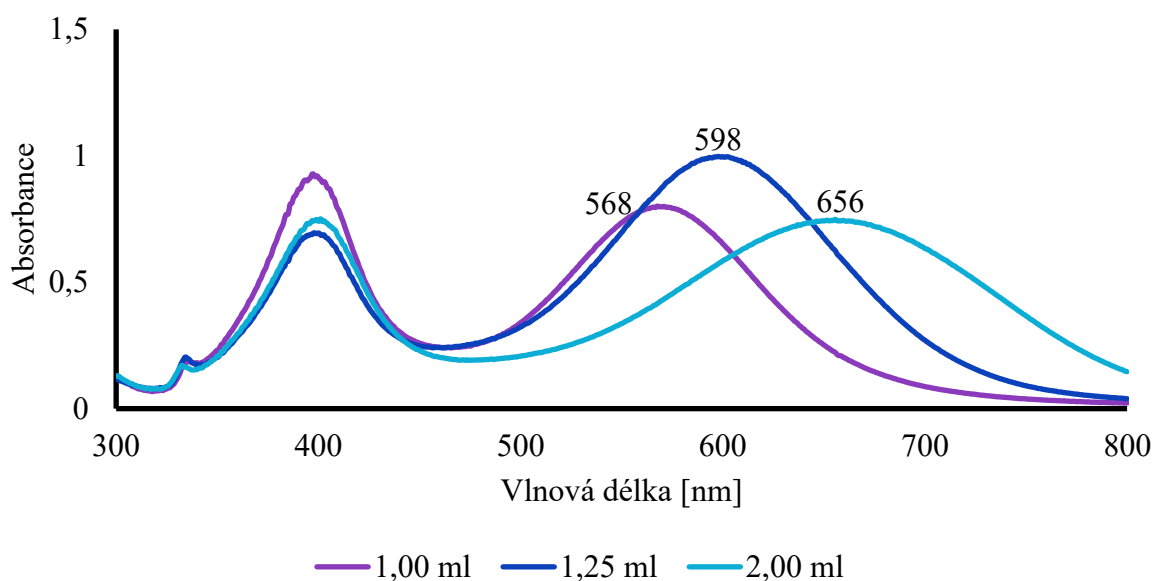
Z obrázku č. 18 je patrné, že zmíněným způsobem byly připraveny disperze odlišného zbarvení pokrývající paletu barev od žluté až po zelenou. Takové systémy vznikaly vlivem různého přídavku stabilizačního činidla, které zapříčinilo tvorbu nanočástic rozmanitých velikostí a tvarů. Koloidní disperze na obrázku výše jsou seřazeny zleva doprava počínaje žlutou disperzí částic stříbra v závislosti na přidaném objemu stabilizátoru podle tabulky č. 4 v kapitole 6.3.1.



Graf č. 1: Absorpční spektra disperzí stříbra s přídavkem citranu 0,25 ml; 0,50 ml a 0,75 ml

Disperze plasmonických nanočástic stříbra se vyznačují dvěma absorpčními maximy ve spektru. Maximum absorbance v oblasti 400 nm odpovídá izometrickým částicím kulovitěho tvaru, zatímco absorpční maximum v rozmezí vlnových délek 450–550 nm naznačuje přítomnost anizometrických částic různého tvaru. Z grafu č. 1 můžeme usoudit, že se ve všech třech koloidních systémech vyskytují izometrické i anizometrické částice. Ze změřených spekter disperzí dále vyplývá, že s rostoucím přídavkem citranu dochází k mírnému posunu druhého absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám. Hodnoty druhých maxim jsou 470 nm, 517 nm a 527 nm.

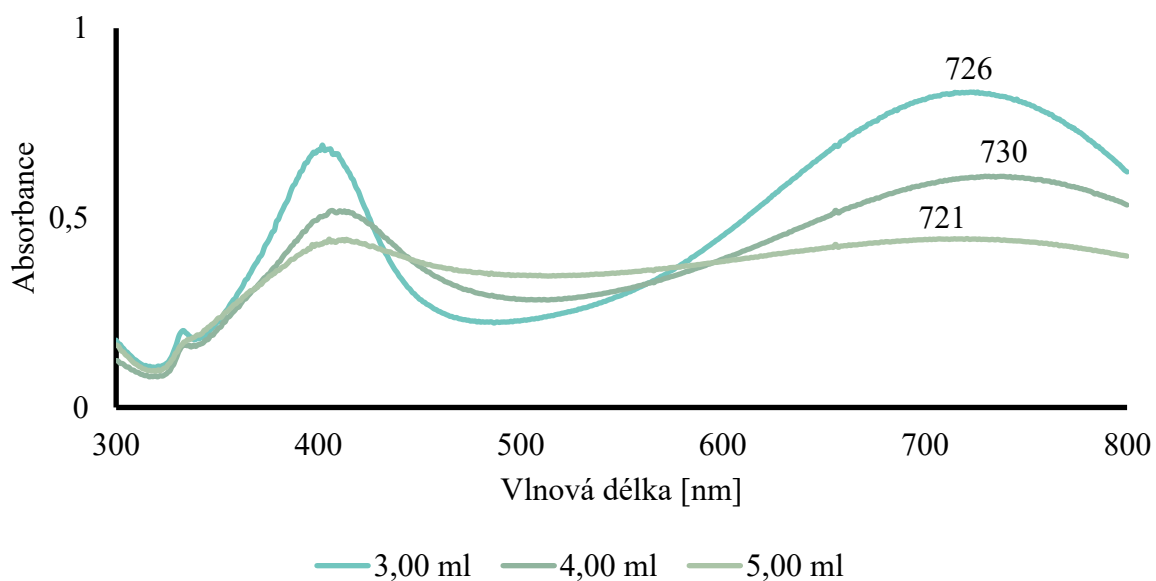
Disperze 4, 5 a 6



Graf č. 2: Absorpční spektra disperzí stříbra s přidavkem citranu 1,00 ml; 1,25 ml a 2,00 ml

S vyšším přidavkem citranu dochází k poklesu absorpčního maxima při vlnové délce 400 nm. To nasvědčuje snižování počtu kulovitých částic v systému. Současně se druhé absorpční maximum při přidavku citranu 1,25 ml vlivem přítomnosti vyššího počtu anizometrických částic mírně zvyšuje. Kromě toho můžeme pozorovat mírné rozšíření a posun druhých píků do oblasti 550–660 nm v důsledku vyšší heterodisperzity částic v systému. Hodnoty druhých maxim jsou 568 nm, 598 nm a 656 nm.

Disperze 7, 8 a 9



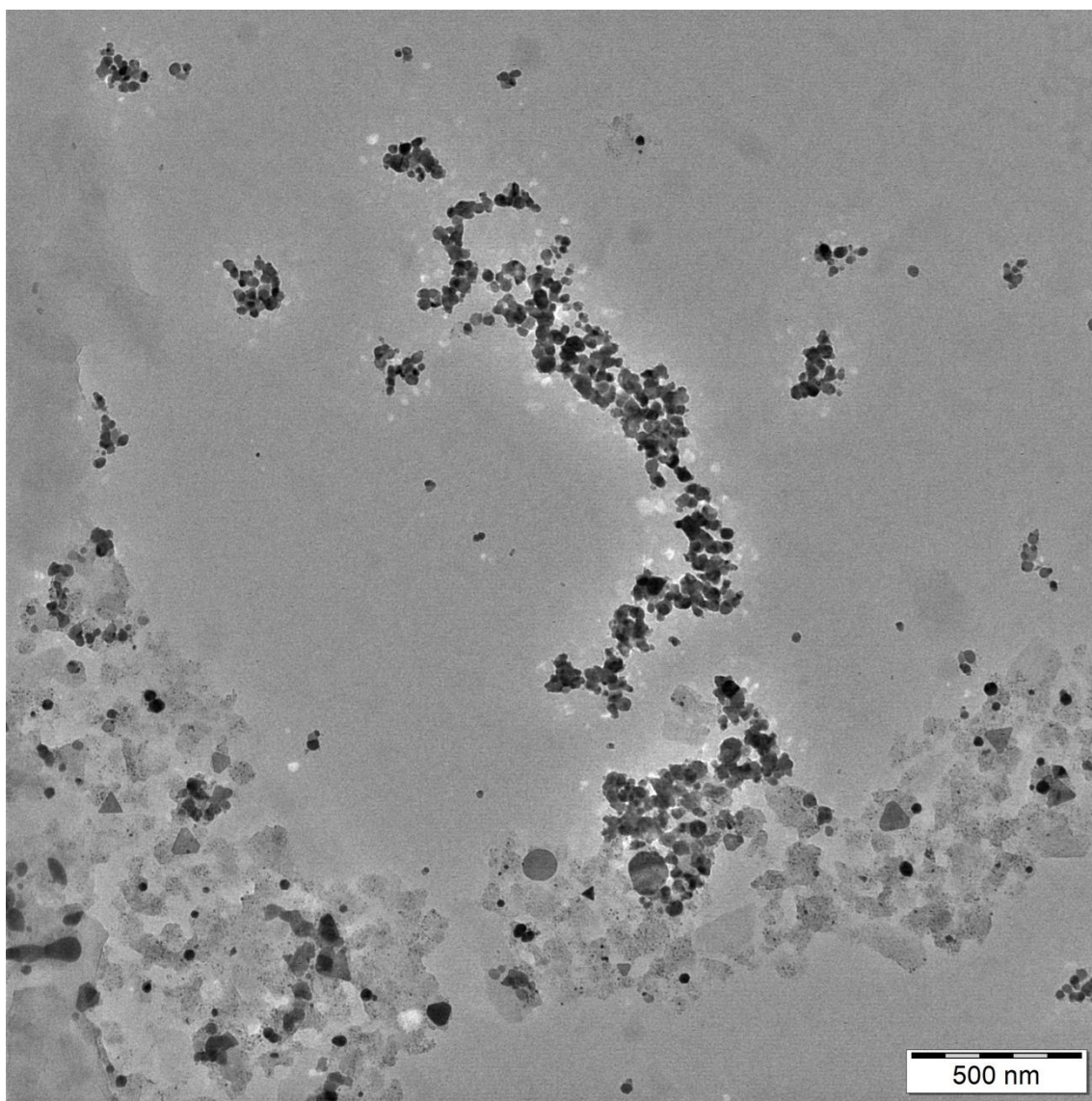
Graf č. 3: Absorpční spektra disperzí stříbra s přidavkem citranu 3,00 ml; 4,00 ml a 5,00 ml

S nejvyššími přídávky citranu dochází k poklesu prvních i druhých absorpčních maxim. Z toho lze usoudit, že se snižuje počet jak izometrických, tak i anizometrických částic v systému. Druhá maxima absorbance se navíc posouvají do oblasti 700–750 nm. Porovnáním grafu č. 3 s grafy č. 1 a č. 2 můžeme pozorovat znatelnější rozšíření píků v oblasti vyšších vlnových délek. Tuto skutečnost lze odůvodnit tím, že systém při vyšších přídávkách citranu obsahoval částice nejrůznějších velikostí i tvarů, které odlišně absorbovaly elektromagnetické záření. Hodnoty druhých absorpčních maxim jsou 726 nm, 730 nm a 721 nm.

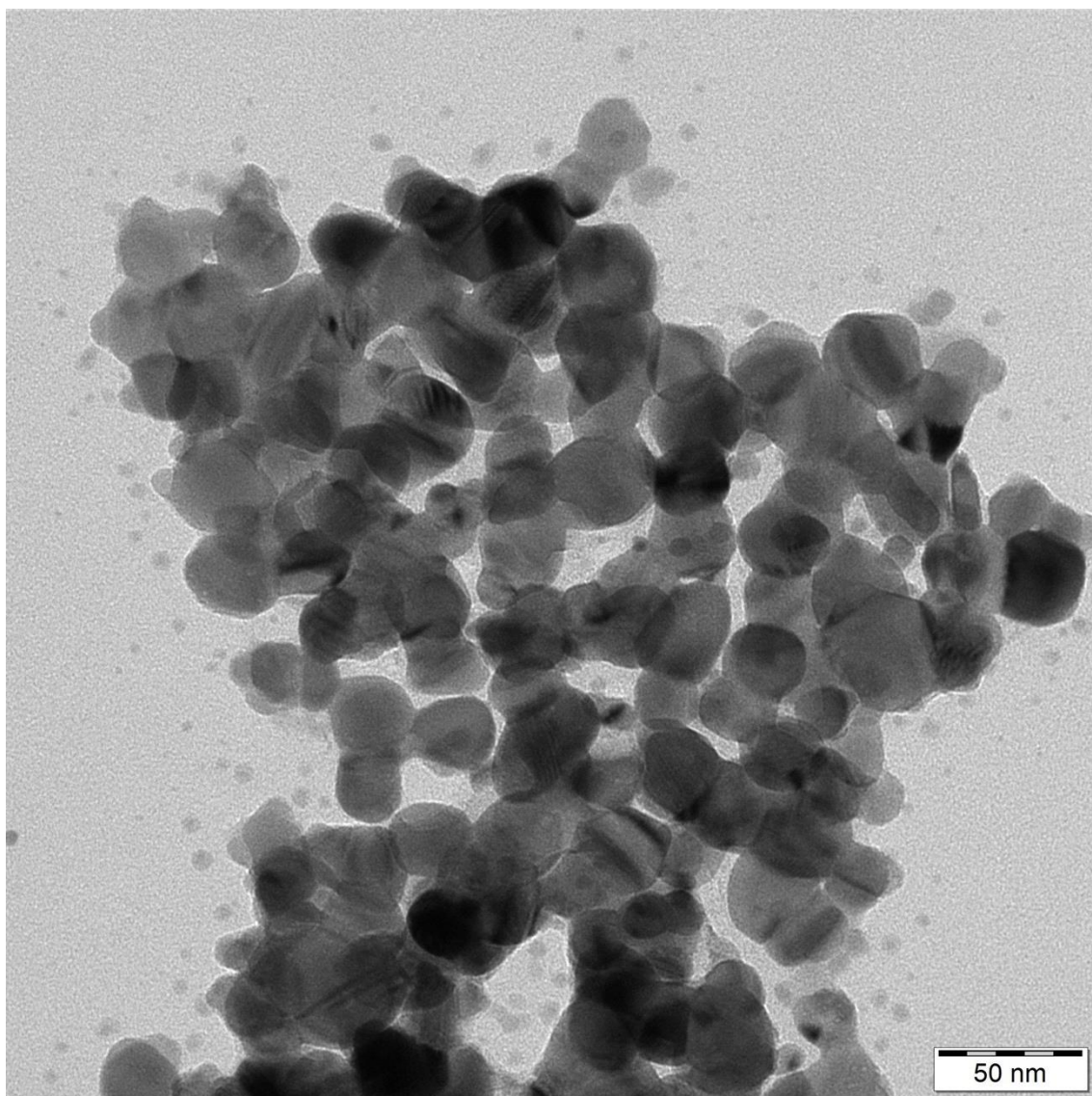
Tabulka č. 10: Souhrn absorpčních maxim jednotlivých disperzí

disperze	$V_{\text{KC6H7O7} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}$ [ml]	A_{max} [nm]
1	0,25	470
2	0,50	517
3	0,75	527
4	1,00	568
5	1,25	598
6	2,00	656
7	3,00	726
8	4,00	730
9	5,00	721

Součástí každého zanalyzovaného absorpčního spektra je vyznačená vlnová délka, při které dochází k nejvyšší absorpci elektromagnetického záření. Z předešlých grafů je patrné, že jsou posuzovány pouze vlnové délky druhých absorpčních maxim. Důvodem je, že pro katalytické experimenty bylo nutné použít katalyzátor o vlnové délce, která nejlépe koresponduje s vlnovou délkou 532 nm použitého monochromatického zdroje záření. Vzhledem k široké škále připravených plasmonických nanočástic stříbra bylo tedy možné vybrat vhodný vzorek pro aplikaci v katalytických experimentech. Tímto vzorkem, tedy katalyzátorem, byla disperze č. 3 s přídávkem citranu 0,75 ml a absorpčním maximem při vlnové délce 527 nm. Tabulka č. 10 shrnuje absorpční maxima připravených disperzí.



Obrázek č. 19: TEM snímek reprezentativního vzorku koloidní disperze č. 3 s přidavkem citranu 0,75 ml



Obrázek č. 20: TEM snímek reprezentativního vzorku koloidní disperze č. 3 s přídavkem citranu 0,75 ml

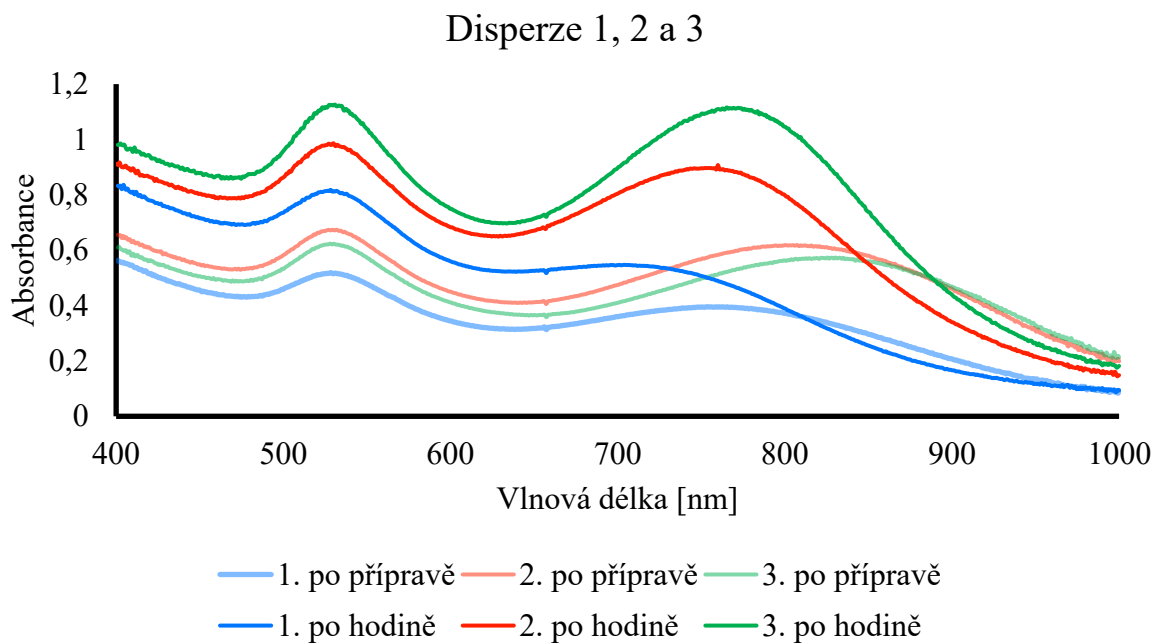
TEM snímky koloidní disperze stříbra potvrzují, že se redukcí amoniakálního komplexu podařilo připravit částice různé morfologie. V disperzi lze pozorovat vyšší zastoupení kulovitých částic. Vyskytují se zde však také anizometrické částice tvaru trojúhelníků se skosenými vrcholy, tvaru kulovitých a nepravidelných destiček. Průměrná velikost částic dosahovala velikosti $24 \pm 5,99$ nm. Hodnota směrodatné odchylky nasvědčuje skutečnosti, že je systém polydisperzní.

7.2 Plasmonické nanočástice zlata

Plasmonické nanočástice zlata byly připraveny redukcí zlatité soli thiosíranem sodným pentahydrátem. Objemové množství zlatité soli bylo pro každou disperzi totožné, v reakčním systému se lišil pouze objem redukčního činidla. Tak bylo připraveno 9 koloidních disperzí zlata. Příprava nanočástic zlata byla v porovnání s přípravou nanočástic stříbra podstatně jednodušší, neboť byly použity pouze dvě reakční komponenty, a to prekurzor a redukční činidlo. Na druhou stranu bylo nutné připravené disperze zlata proměřit na UV/VIS spektrometru s odstupem 1 hodiny, a to z důvodu delší doby zrání částic. Z obrázku č. 21 je zřejmé, že redukcí zlatité soli byly připraveny koloidní disperze vínově červeného zbarvení.

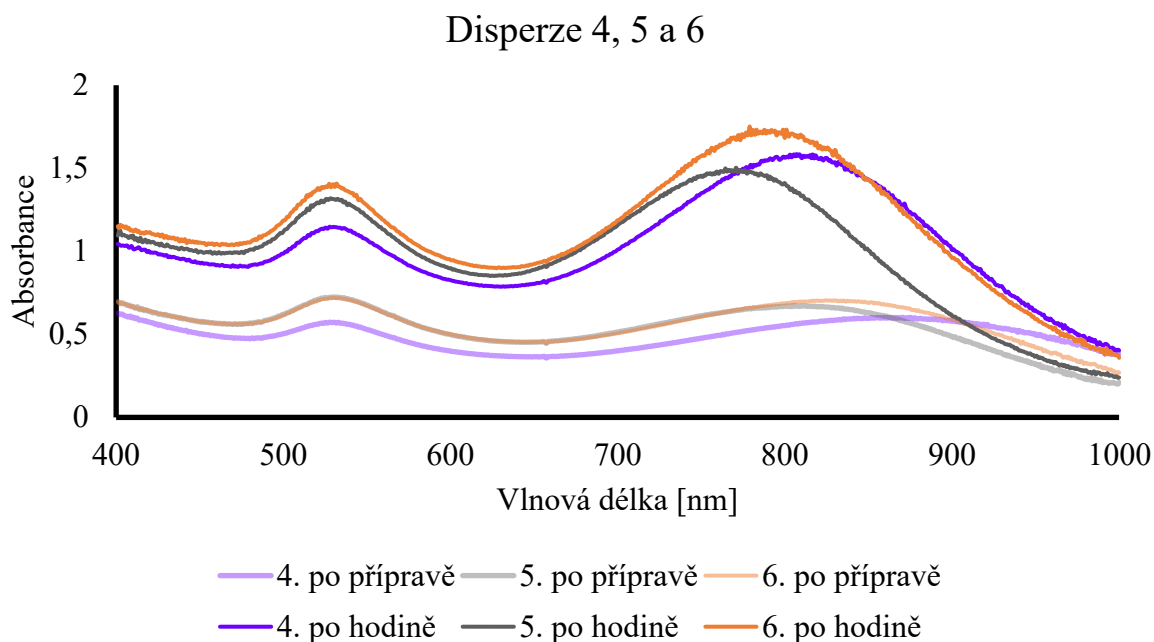


Obrázek č. 21: Série 9 koloidních disperzí zlata připravených redukcí zlatité soli



Graf č. 4: Absorpční spektra disperzí zlata s přidavkem redukčního činidla 2,2 ml; 1,8 ml a 1,6 ml

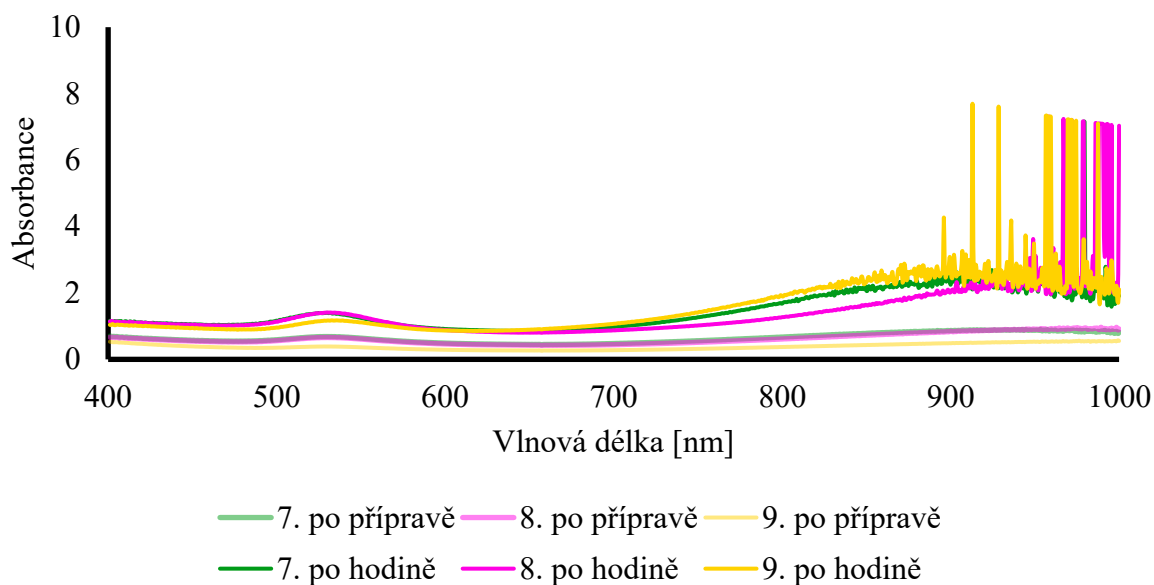
Disperze plasmonických nanočástic zlata se vyznačují dvěma absorpčními maximy. První v oblasti 525–535 nm, které odpovídá kulovitým částicím. Druhé maximum v oblasti 650–1000 nm reprezentuje anizometrické částice. Graf č. 4 vyobrazuje absorpční spektra disperzí, které byly připraveny za použití nejvyššího množství redukčního činidla. Můžeme pozorovat, že s klesající koncentrací redukčního činidla v systému dochází ke zvyšování absorpčních maxim, a to jak v oblasti 525–535 nm, tak i v oblasti 650–1000 nm. Současně si lze povšimnout, že absorpční spektra se po 1 hodině od přípravy mění a absorbance narůstá.



Graf č. 5: Absorpční spektra disperzí zlata s přidavkem redukčního činidla 1,5 ml; 1,4 ml a 1,3 ml

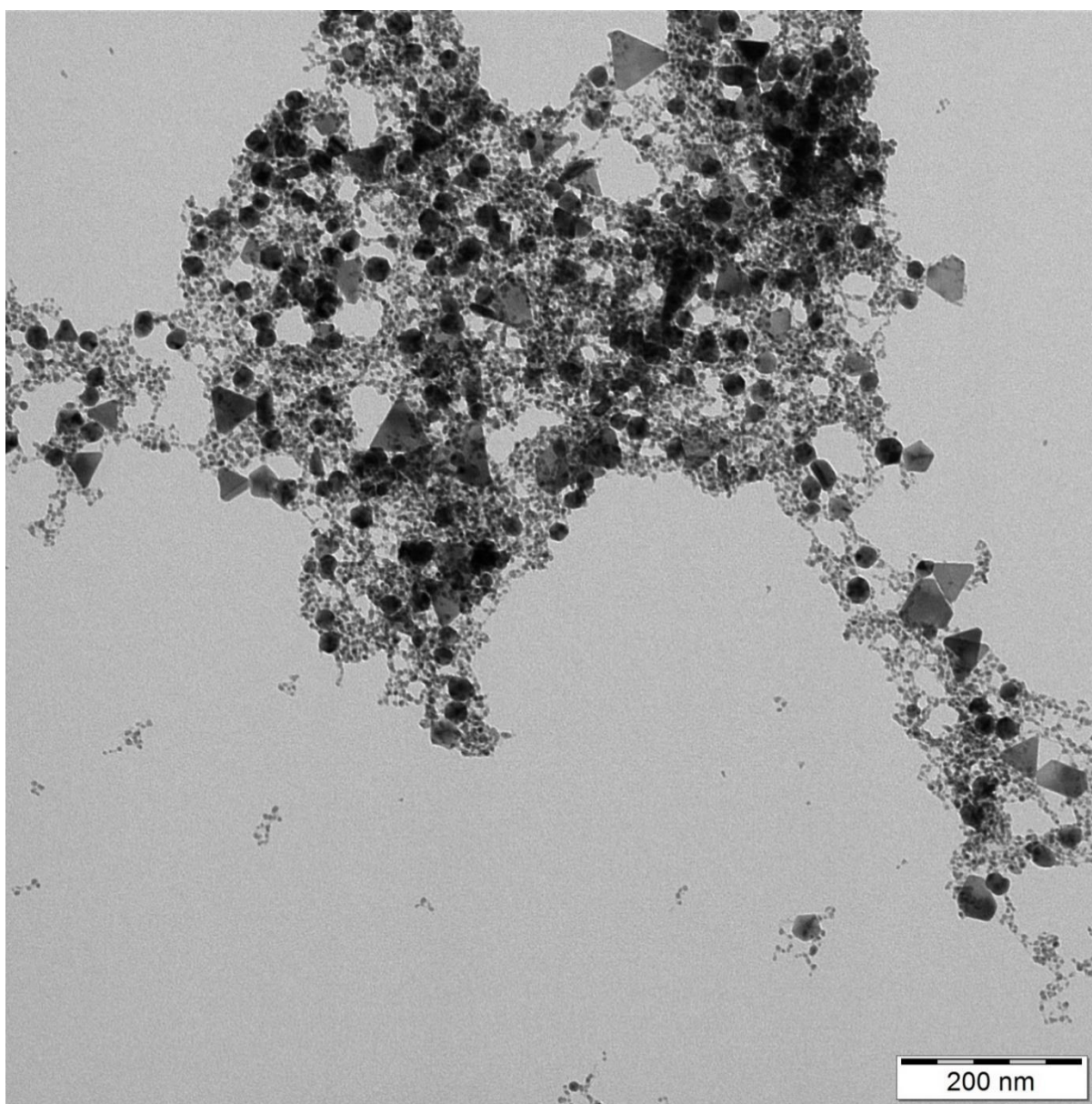
Graf č. 5 reprezentuje disperze s přidavkem redukčního činidla 1,5 ml; 1,4 ml a 1,3 ml. Oproti předešlým disperzím v grafu č. 4 můžeme pozorovat, že se výška absorpčních maxim v oblasti 525–535 nm ihned po přípravě pro jednotlivé disperze příliš neliší. To stejné platí i pro maxima ve vyšší spektrální oblasti, která se však vlivem vyšší heterodisperzity částic posouvají do oblasti vyšších vlnových délek. Spektra měřená po hodině od přípravy opět vykazují vyšší absorbanci.

Disperze 7, 8 a 9

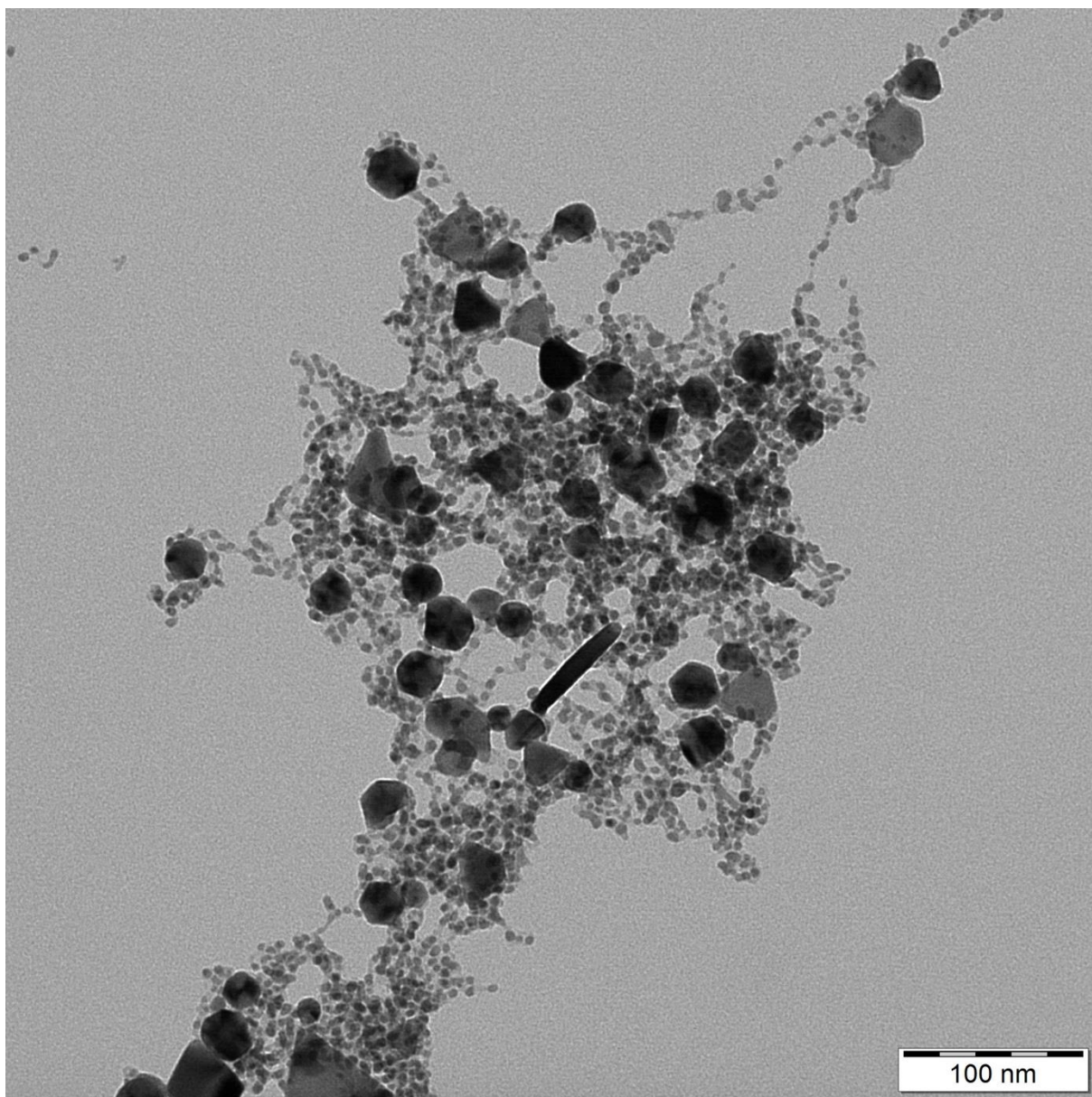


Graf č. 6: Absorpční spektra disperzí zlata s přidavkem redukčního činidla 1,2 ml; 1,1 ml a 1,0 ml

Disperze 7, 8 a 9 byly připraveny redukcí zlatité soli s nejnižšími přídávky redukčního činidla z celé série disperzí. Absorpční maxima v oblasti nižších i vyšších vlnových délek jsou po přípravě téměř stejná. Kromě toho se druhá maxima opět posouvají k vyšším vlnovým délkám, což nasvědčuje ještě vyšší heterodisperzitě částic. Po hodině od měření absorbance mírně narůstají. Stejně jako u disperzí stříbra bylo z disperzí zlata nutné vybrat reprezentativní vzorek pro katalytické experimenty, jehož vlnová délka nejlépe koresponduje s vlnovou délkou 532 nm laserového paprsku. Metodou redukce zlatité soli thiosíranem sodným pentahydrátem se však povedlo připravit všech 9 vzorků s absorpčním maximem blízkým vlnové délce monochromatického záření. Z toho důvodu bylo přihlíženo také k druhým píkům v oblasti 650–1000 nm tak, aby bylo jejich absorpční maximum co nejnižší. Z toho důvodu byla vybrána disperze č. 1 s přidavkem redukčního činidla 2,2 ml jako reprezentativní vzorek pro katalytické experimenty.



Obrázek č. 22: TEM snímek reprezentativního vzorku koloidní disperze č. 1 s přidavkem redukčního činidla 2,2 ml



Obrázek č. 23: TEM snímek reprezentativního vzorku koloidní disperze č. 1 s přídavkem redukčního činidla 2,2 ml

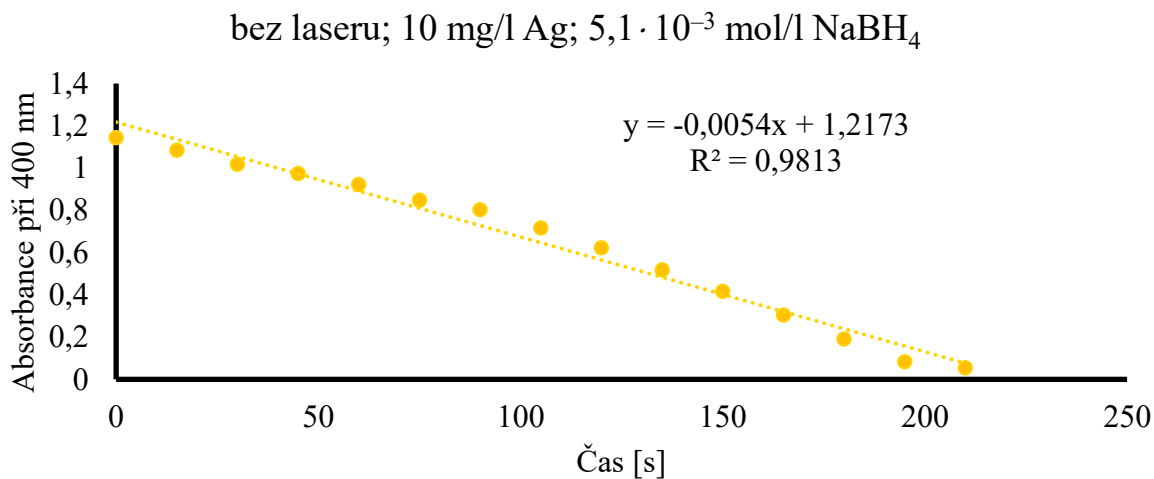
TEM snímky připravené koloidní disperze č. 1 potvrzují, že se redukcí zlatité soli podařilo připravit nanočástice zlata různé morfologie. V připravené disperzi se vyskytují částice různých tvarů. Nejčtenější z nich jsou kulovité částice. Dále se zde vyskytují částice tvaru trojúhelníků se skosenými vrcholy, nepravidelných mnohoúhelníků, hexagonálních a kulovitých destiček. Průměrná velikost částic dosahovala hodnoty $8 \pm 6,11$ nm. Na základě směrodatné odchylky lze říci, že je disperzní systém polydisperzní.

7.3 Stanovení katalytické aktivity

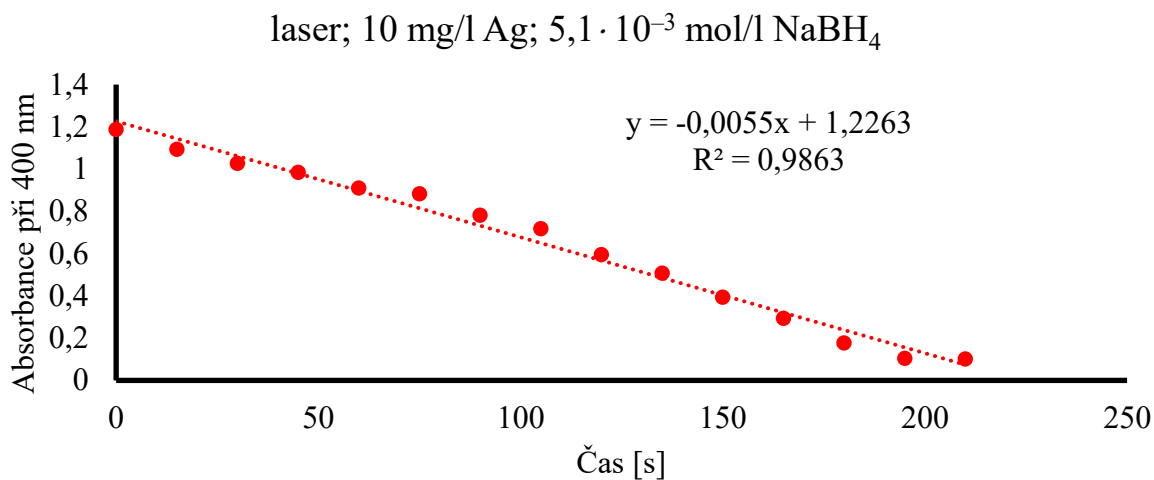
Katalytická aktivita obou ušlechtilých kovů byla studována na modelové reakci, při které se žlutě zbarvený 4-nitrofenol postupně odbarvoval a redukoval na čirý 4-aminofenol. Katalytická aktivita byla analyzována u dvou vybraných reprezentativních vzorků, konkrétně disperze částic stříbra č. 3 a disperze částic zlata č. 1. Experimenty byly prováděny při různých koncentracích katalyzátoru a redukčního činidla. Mimo jiné byl zkoumán vliv vnějšího laserového ozáření na dobu probíhající redukce. Ze závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu při vlnové délce 400 nm na době probíhající redukce byly stanoveny rychlostní konstanty katalyzovaných reakcí.

7.3.1 Katalytická aktivita plasmonických nanočástic stříbra

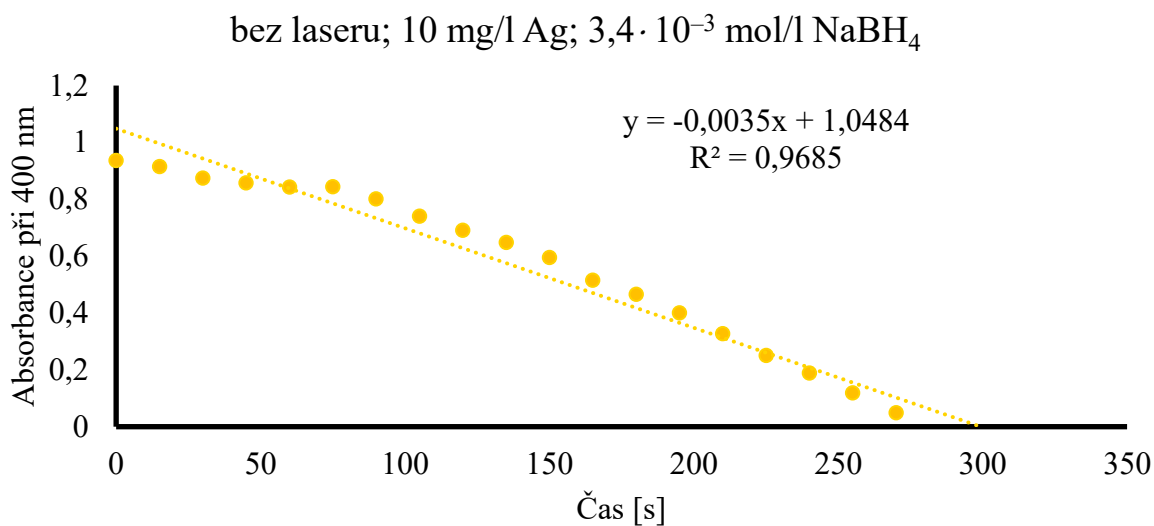
Přiložené grafy uvedené níže reprezentují stanovení rychlostní konstanty pro modelovou reakci katalyzovanou množstvím 10 mg/l nanočástic v reakčním systému. Z výsledků vyplývá, že konverze 4-nitrofenolu proběhla rychleji po ozáření systému laserovým paprskem. Nanočástice byly vlivem laseru vybudeny k vyšší fotokatalytické aktivitě, neboť jejich povrch absorboval dostatečné množství světelného záření a redukce se tak urychlila. Současně si lze povšimnout, že s klesajícím množstvím redukčního činidla v systému se prodlužovala doba probíhající redukce, tudíž docházelo k poklesu hodnoty rychlostní konstanty.



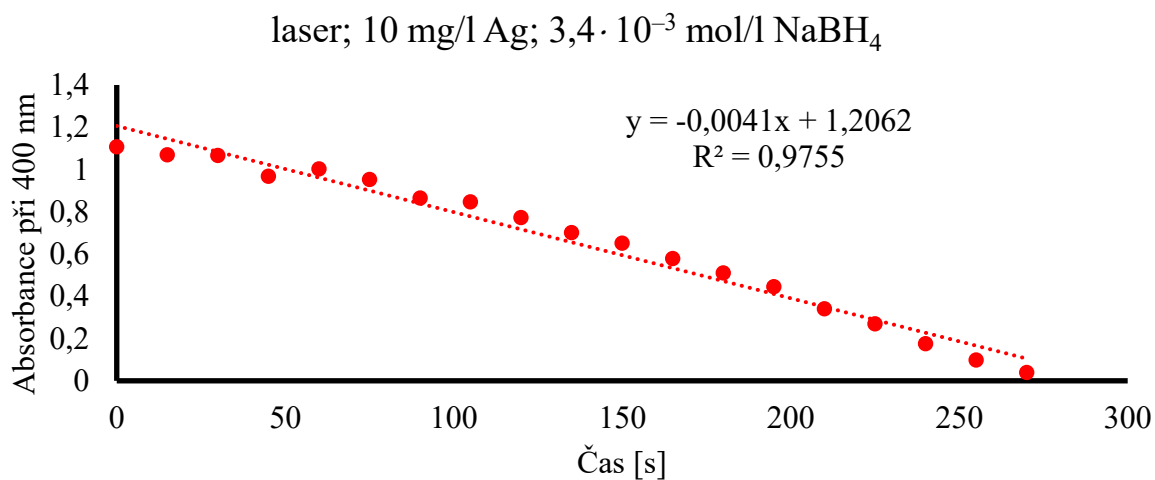
Graf č. 7: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému bez laserového ozáření



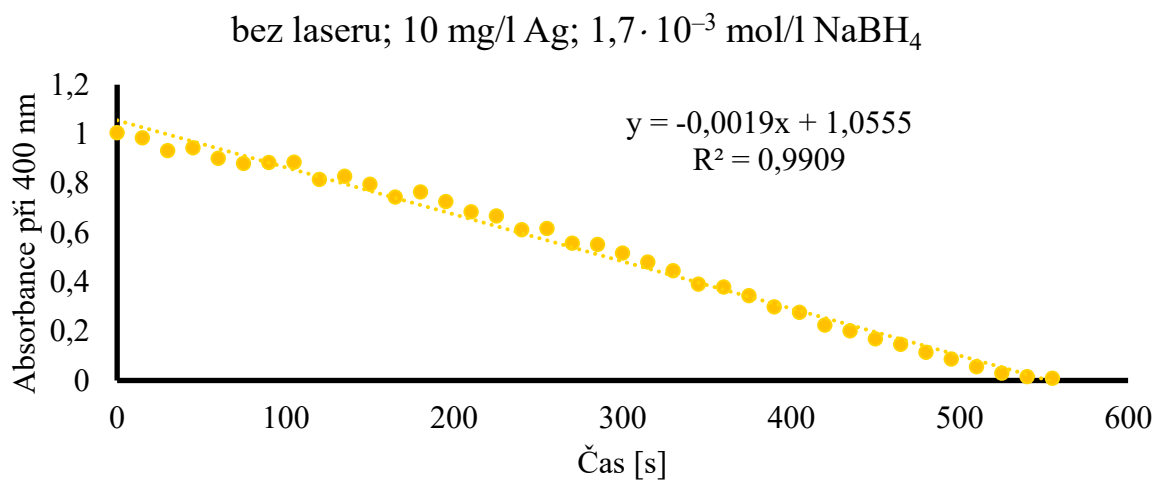
Graf č. 8: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému s laserovým ozářením



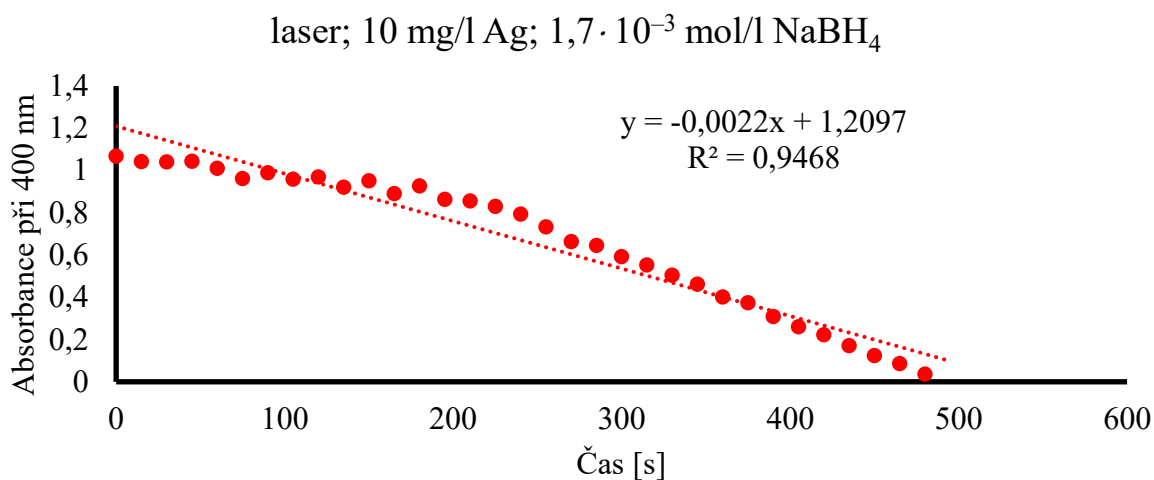
Graf č. 9: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému bez laserového ozáření



Graf č. 10: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému s laserovým ozářením

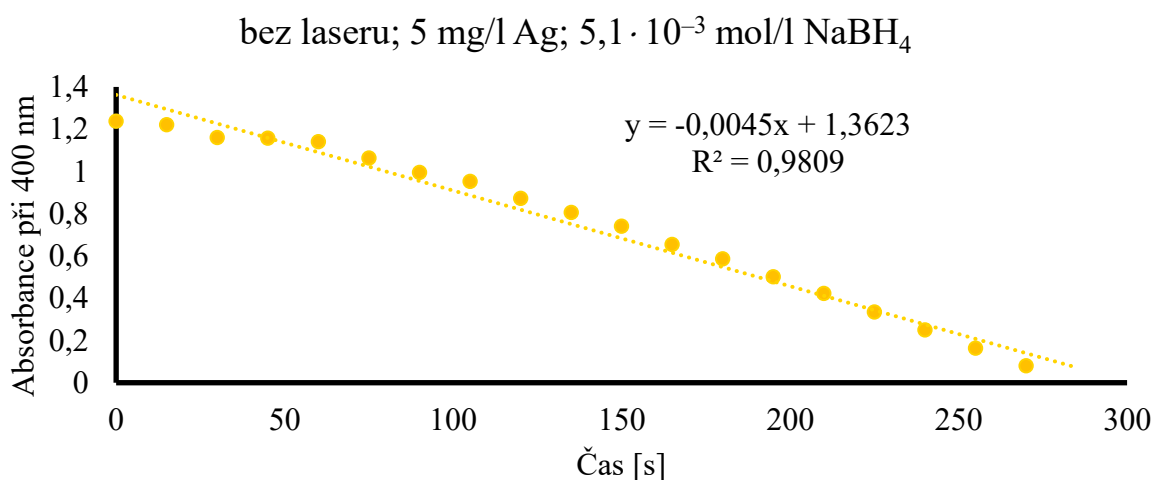


Graf č. 11: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému bez laserového ozářením

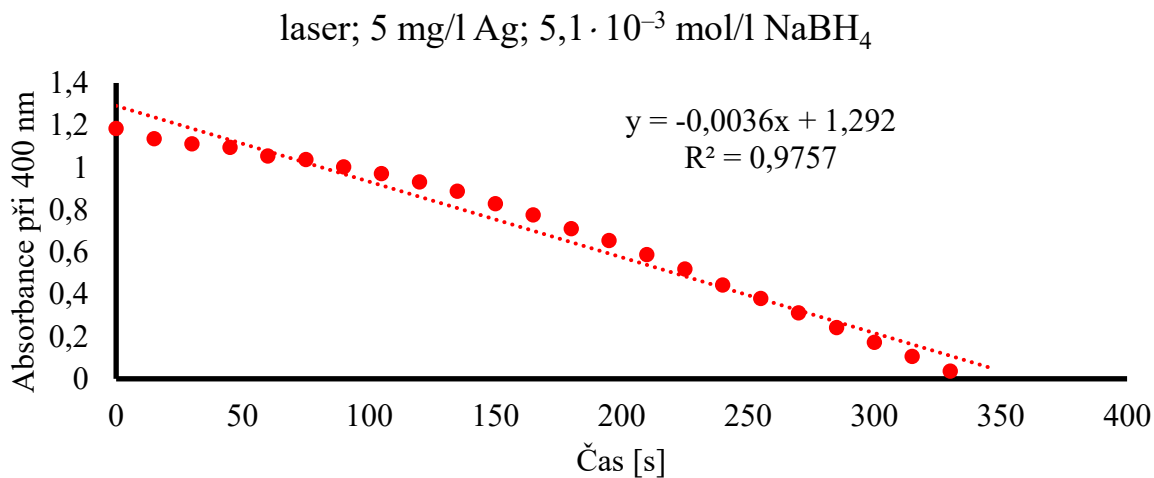


Graf č. 12: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému s laserovým ozářením

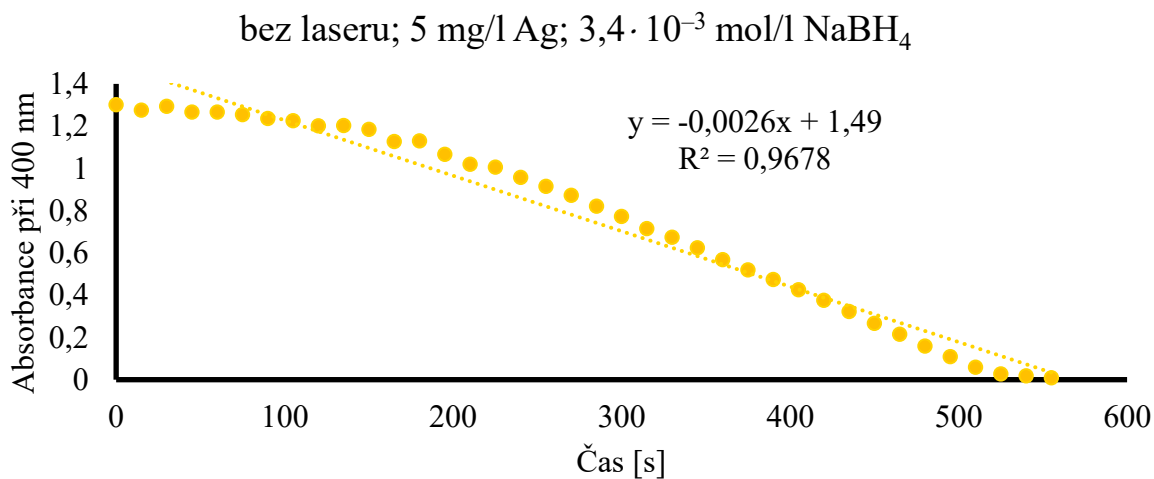
Grafy č. 13–18 reprezentují stanovení rychlostní konstanty modelové reakce při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v reakčním systému. Jelikož byla v této sérii experimentů použita 2x nižší koncentrace nanočástic stříbra, prodlužovala se doba probíhající redukce. Tedy lze pozorovat pokles hodnot rychlostních konstant u všech modelových reakcí. Na základě srovnávacích experimentů se systémy ozářenými laserovým paprskem a systémy bez laserového ozáření lze konstatovat, že důsledkem fototermálního efektu na nanočásticích proběhla redukční reakce rychleji. Tento výsledek však nepozorujeme při koncentraci redukční látky $5,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l v systému, kdy reakce proběhla rychleji v případě neozářeného systému. Mimo jiné se redukce prodlužovala s klesající koncentrací redukční látky v systému.



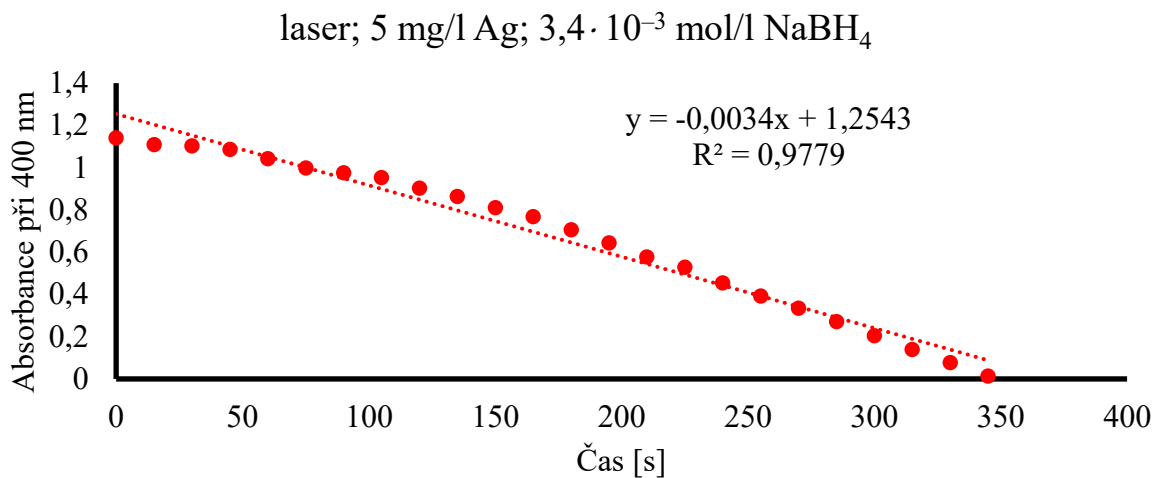
Graf č. 13: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému bez laserového ozáření



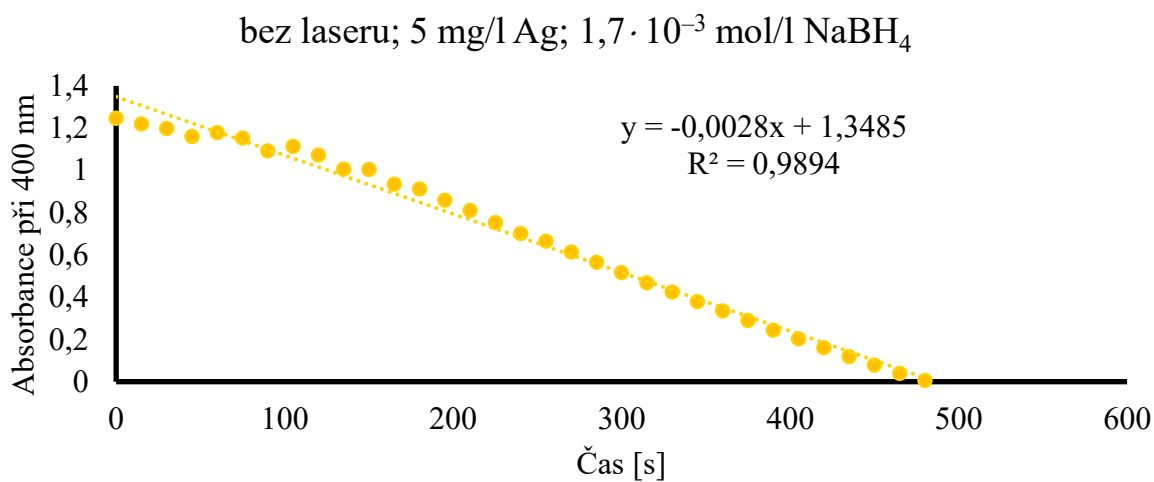
Graf č. 14: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému s laserovým ozářením



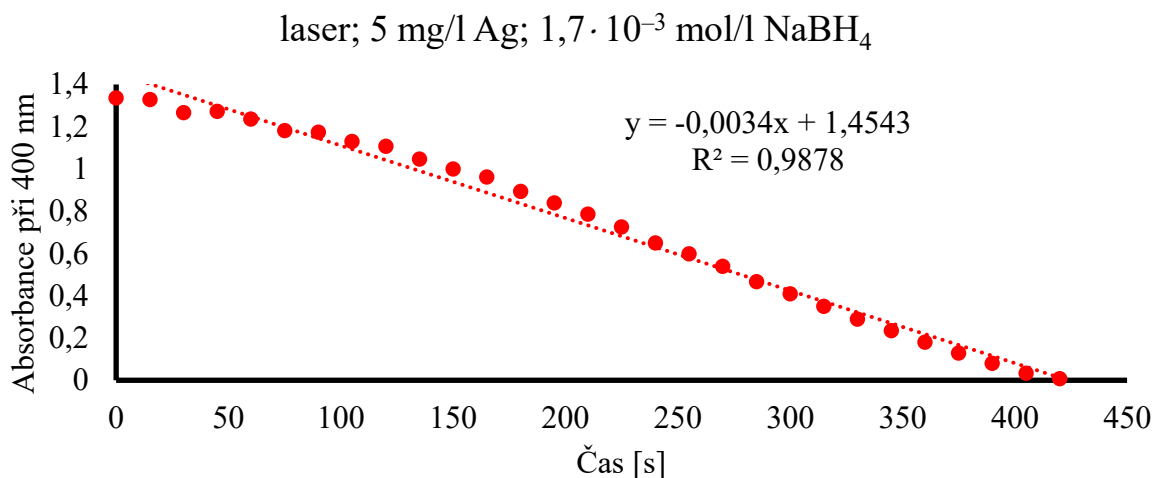
Graf č. 15: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému bez laserového ozáření



Graf č. 16: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému s laserovým ozářením

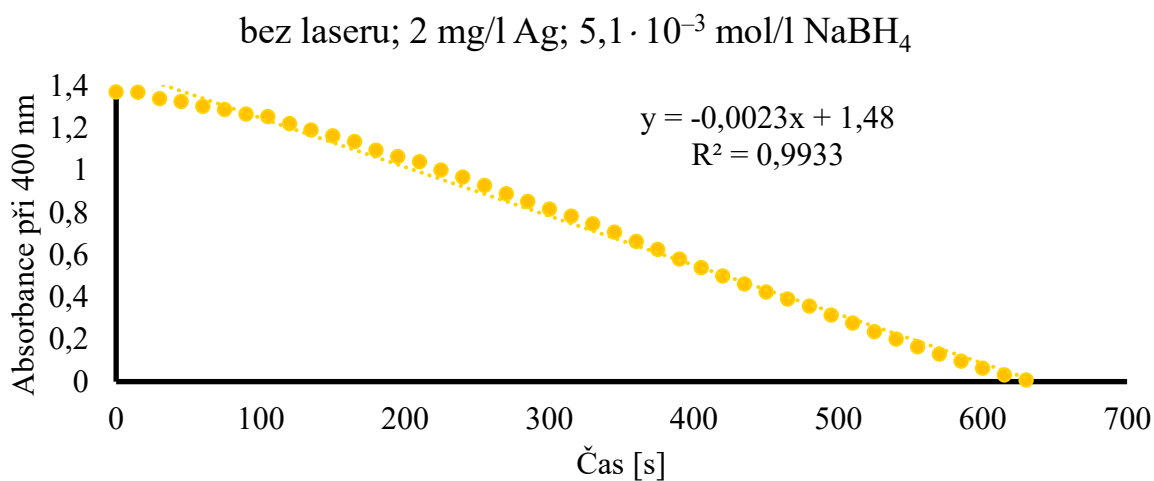


Graf č. 17: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému bez laserového ozářením

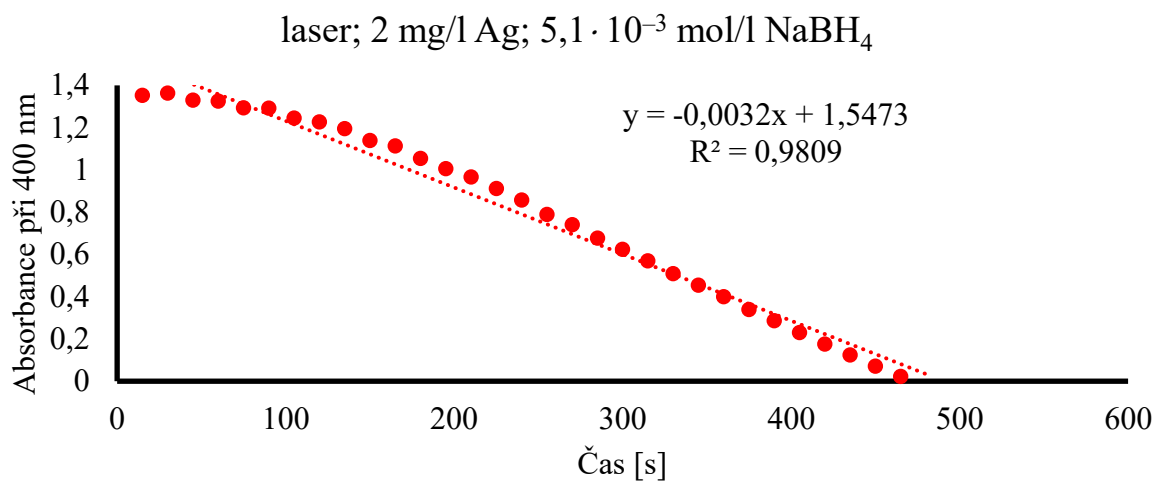


Graf č. 18: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému s laserovým ozářením

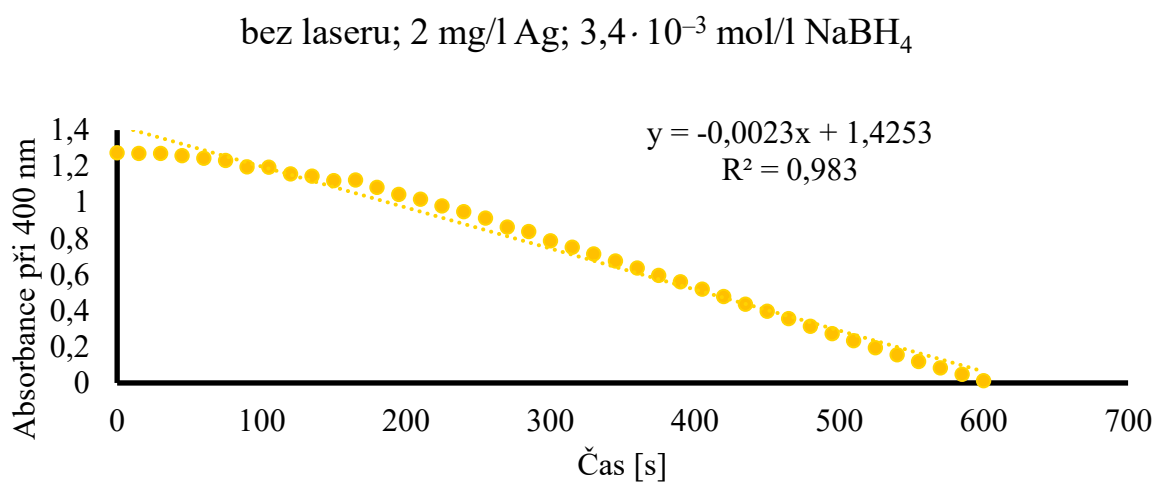
Grafy č. 19–24 reprezentují stanovení rychlostní konstanty modelové reakce při nejnižší koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v reakčním systému. Vlivem nízké koncentrace nanočástic stříbra se prodlužovala doba probíhající konverze 4-nitrofenolu, rychlostní konstanty reakcí se tedy zřetelně snižovaly. Fototermální efekt nebyl natolik účinný, neboť rychlost redukce probíhala při použití laserového zdroje buď nepatrně rychleji, nebo téměř stejně rychle v porovnání s redukcí bez laseru. Příčinou je příliš nízká koncentrace katalyzátoru v systému. Tabulka č. 11 níže shrnuje výsledky katalytických experimentů za využití plasmonických nanočástic stříbra jako katalyzátoru.



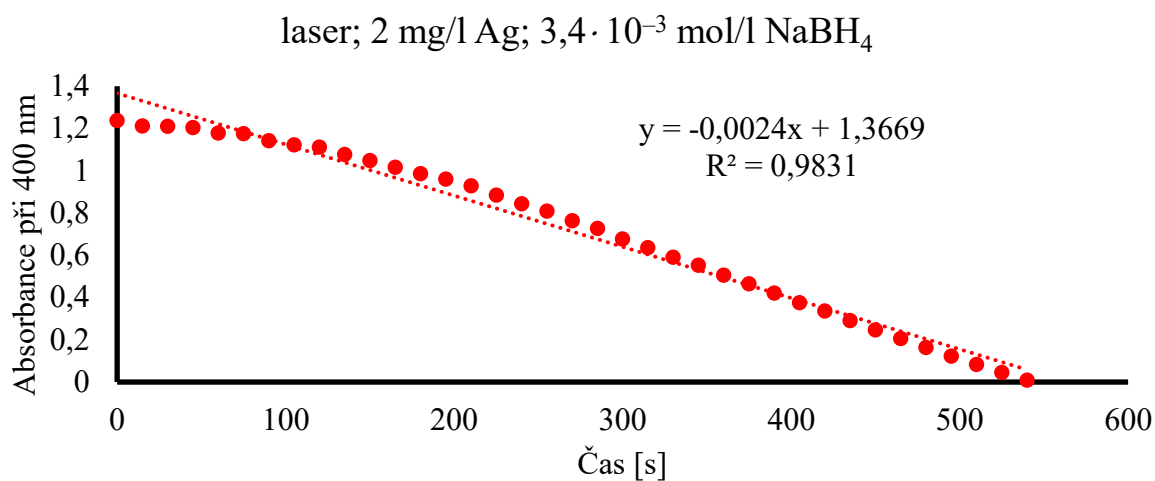
Graf č. 19: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému bez laserového ozářením



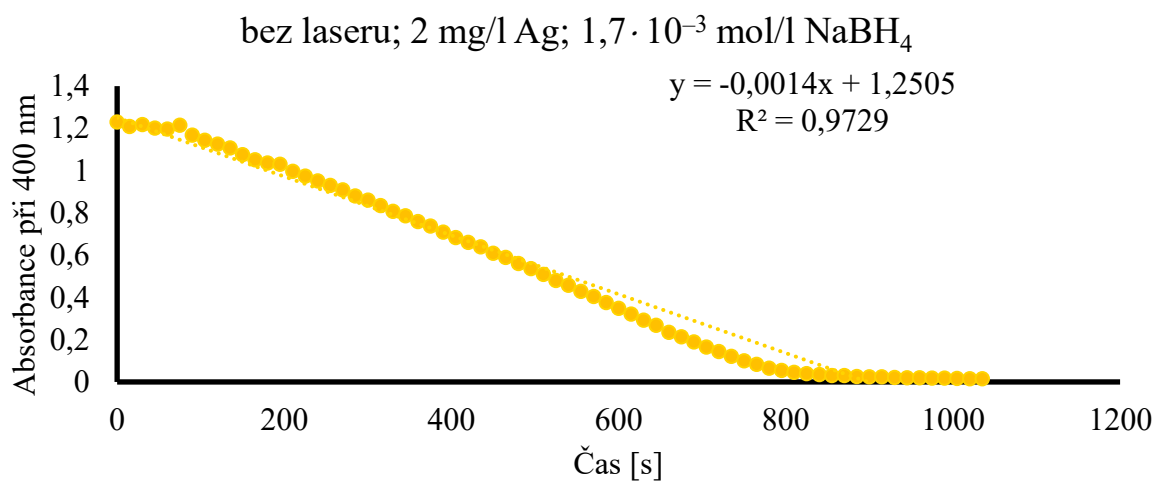
Graf č. 20: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému s laserovým ozářením



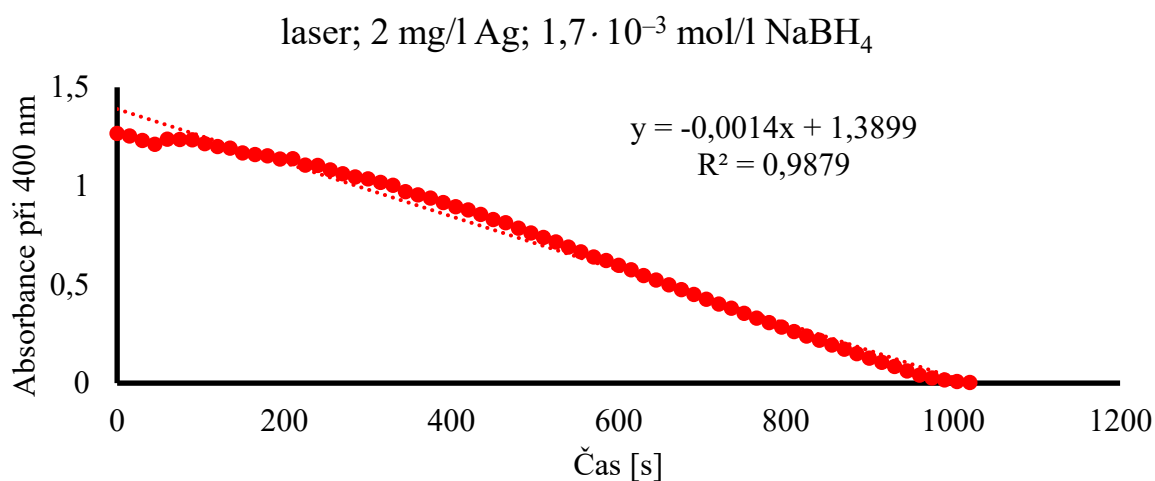
Graf č. 21: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému bez laserového ozářením



Graf č. 22: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému s laserovým ozářením



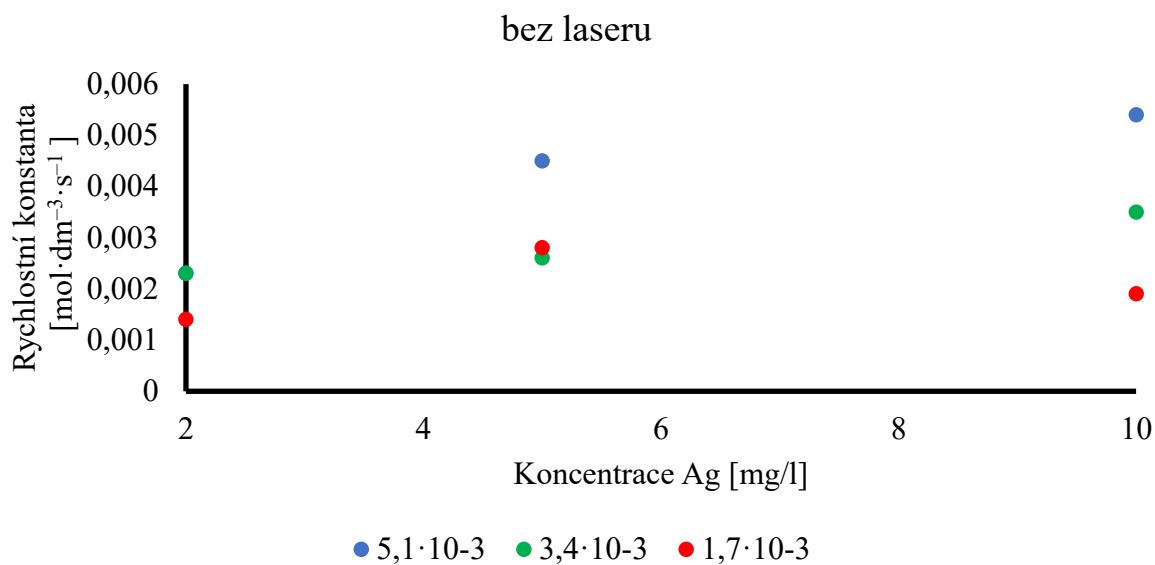
Graf č. 23: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému bez laserového ozářením



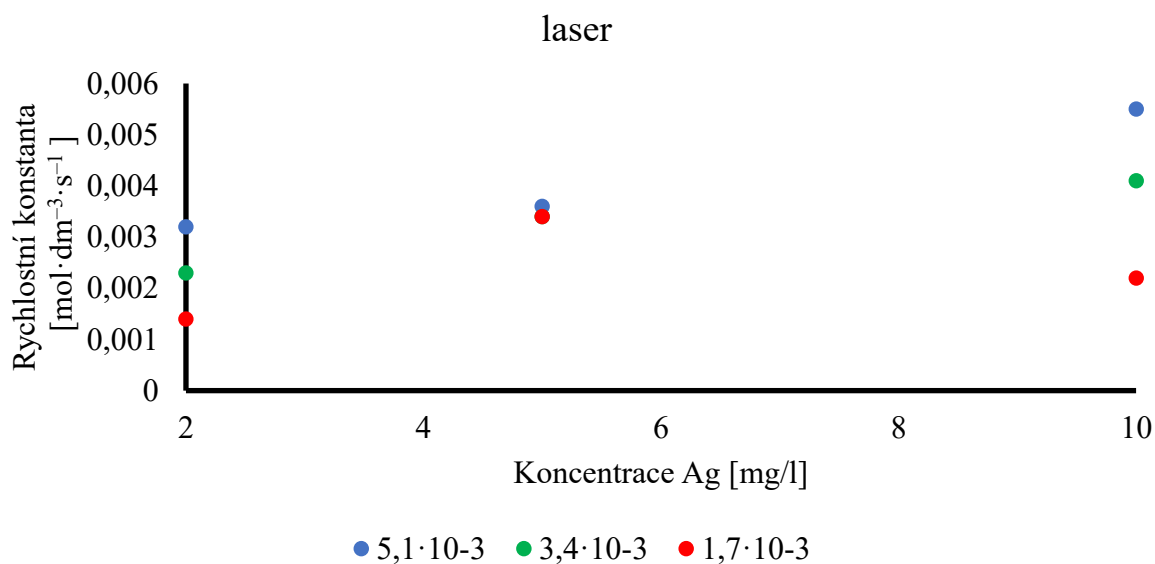
Graf č. 24: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému s laserovým ozářením

Tabulka č. 11: Tabulka shrnující rychlostní konstanty reakcí katalyzovaných plasmonickými nanočásticemi stříbra

c_{Ag} [mg/l]	c_{NaBH_4} [mol/l]	rychlostní konstanta [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹]			
		bez laseru	směrodatná odchylka	laser	směrodatná odchylka
10	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,0054	0,0004	0,0055	0,0003
	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,0035	0,0002	0,0041	0,0003
	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,0019	0,0001	0,0022	0,0001
5	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,0045	0,0004	0,0036	0,0002
	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,0026	0,0003	0,0034	0,0002
	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,0028	0,0004	0,0034	0,0001
2	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,0023	0,0002	0,0032	0,0003
	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,0023	0,0001	0,0024	0,0002
	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,0014	0,0002	0,0014	0,0003



Graf č. 25: Závislost rychlostní konstanty na koncentraci katalyzátoru pro tři různé koncentrace NaBH₄

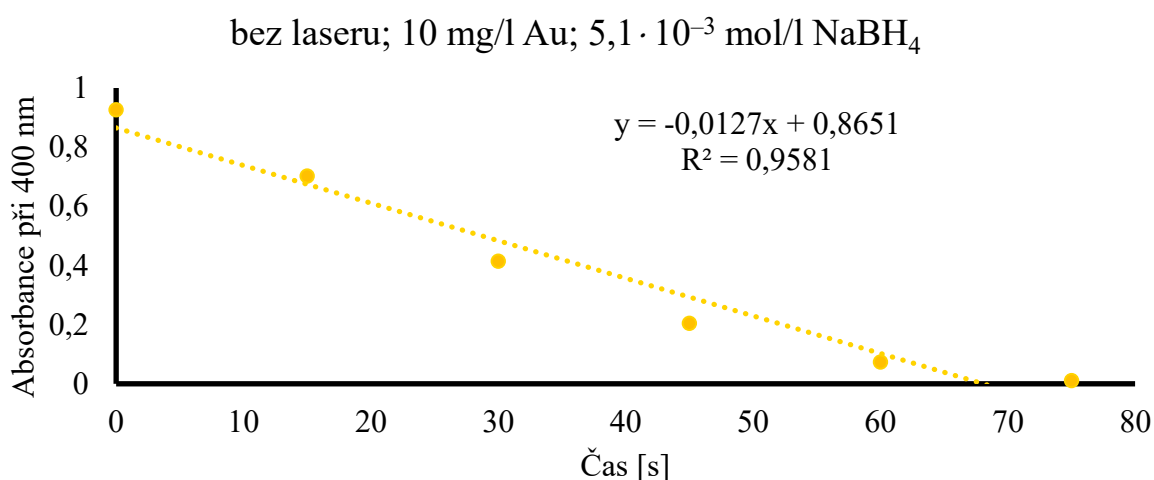


Graf č. 26: Závislost rychlostní konstanty na koncentraci katalyzátoru pro tři různé koncentrace NaBH₄

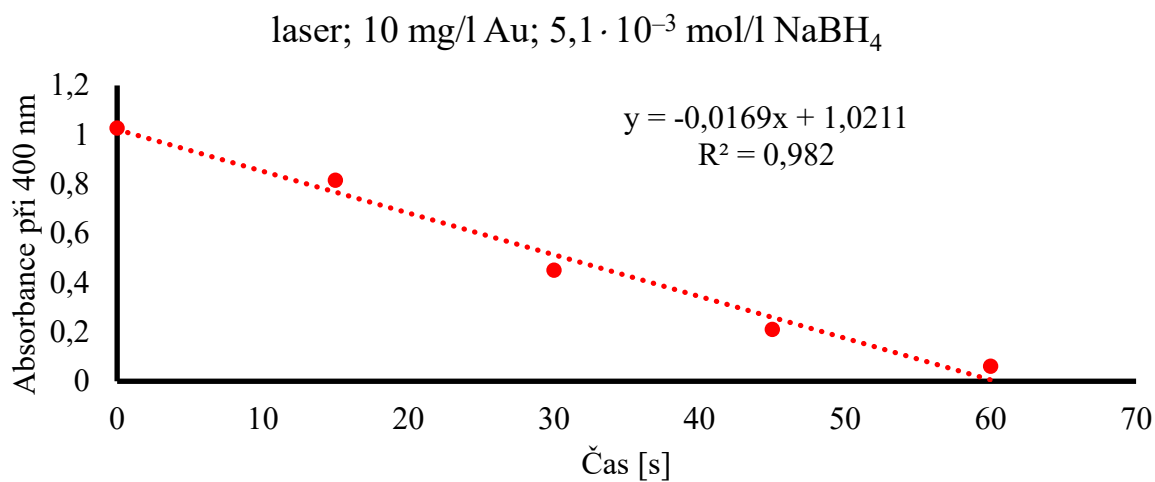
V této kapitole byly stanoveny rychlostní konstanty reakcí katalyzovaných plasmonickými nanočásticemi stříbra, a to vynesemím závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu v oblasti 400 nm na době probíhající redukce. Bylo zjištěno, že všechny z provedených reakcí vykazovaly lineární závislost a řídily se kinetikou reakcí nultého řádu. Na základě stanovení rychlostních konstant katalyzovaných reakcí bylo dále zjištěno, že monochromatický zdroj záření skutečně urychlil konverzi 4-nitrofenolu na 4-aminofenol, a to při všech třech použitých koncentracích katalyzátoru. Nanočástice stříbra svou vlnovou délkou 527 nm pozitivně reagovaly na vlnovou délku laserového záření 532 nm, díky čemuž došlo k vybuzení nosičů náboje na povrchu nanočástic stříbra.⁴⁷ Důsledkem fototermálního efektu docházelo k lokálnímu zahřívání částic a reakce proběhla rychleji. Po vynesení závislosti rychlostní konstanty na koncentraci nanočástic stříbra bylo zjištěno, že pro redukci modelové reakce byly optimální koncentrace $5,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l a $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaBH_4 v reakčním systému, a to jak za použití laserového zdroje, tak i bez něj.

7.3.2 Katalytická aktivita plasmonických nanočástic zlata

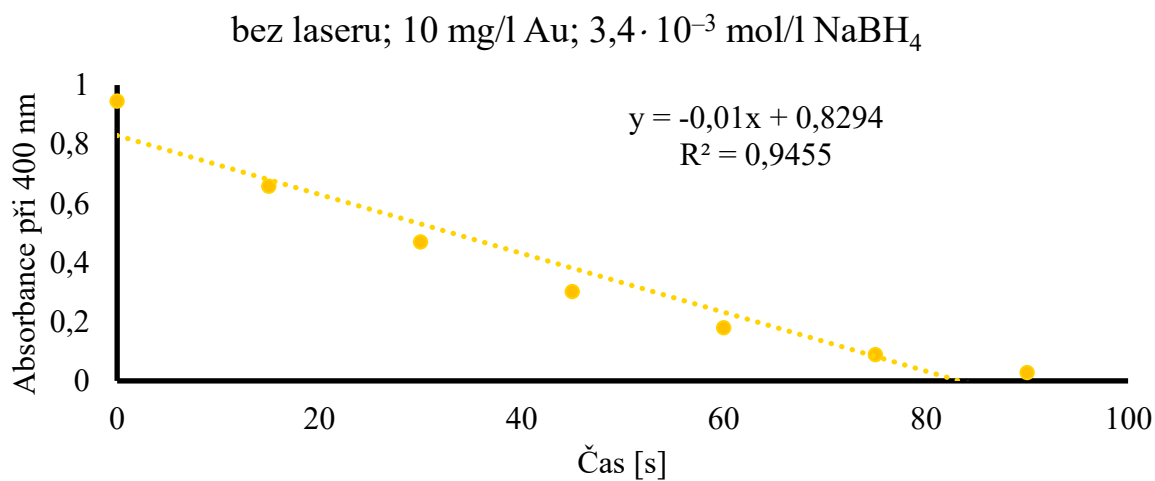
Grafy č. 27–32 reprezentují stanovení rychlostní konstanty při nejvyšší koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v reakčním systému. Z níže stanoveného vyplývá, že konverze 4-nitrofenolu na 4-aminofenol skutečně probíhá rychleji po ozáření reakčního systému monochromatickým zdrojem záření, neboť laserový paprsek vybudil zlaté nanočástice k vyšší fotokatalytické aktivitě. Lze si také povšimnout, že s klesající koncentrací redukčního činidla v systému rovněž klesá hodnota rychlostní konstanty. Doba redukce 4-nitrofenolu se tedy prodlužuje.



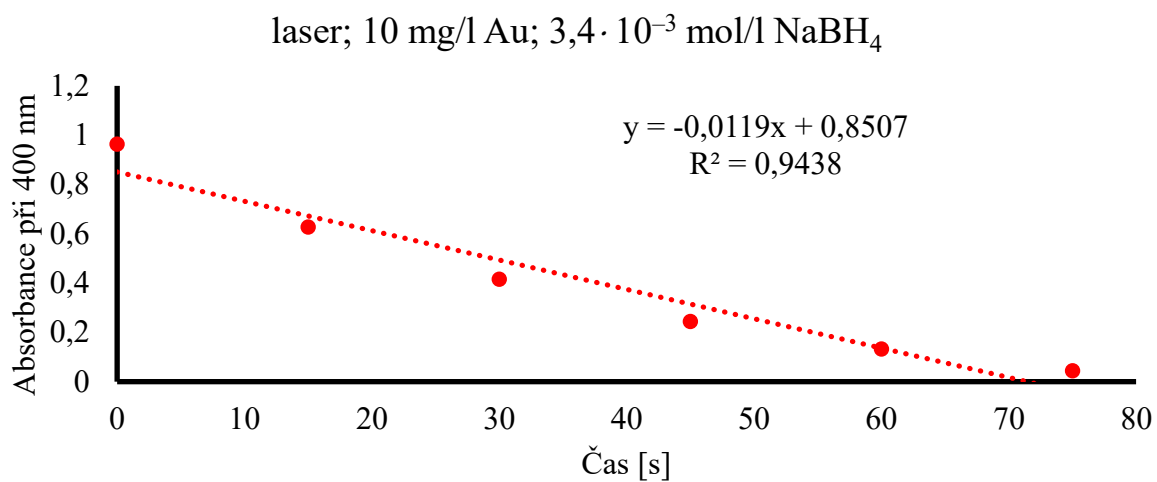
Graf č. 27: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému bez laserového ozáření



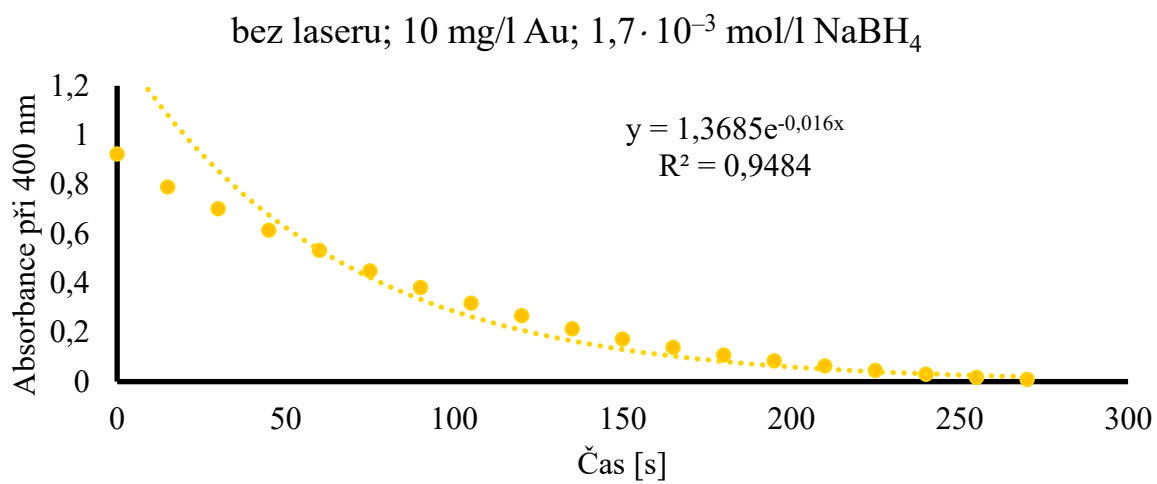
Graf č. 28: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému s laserovým ozářením



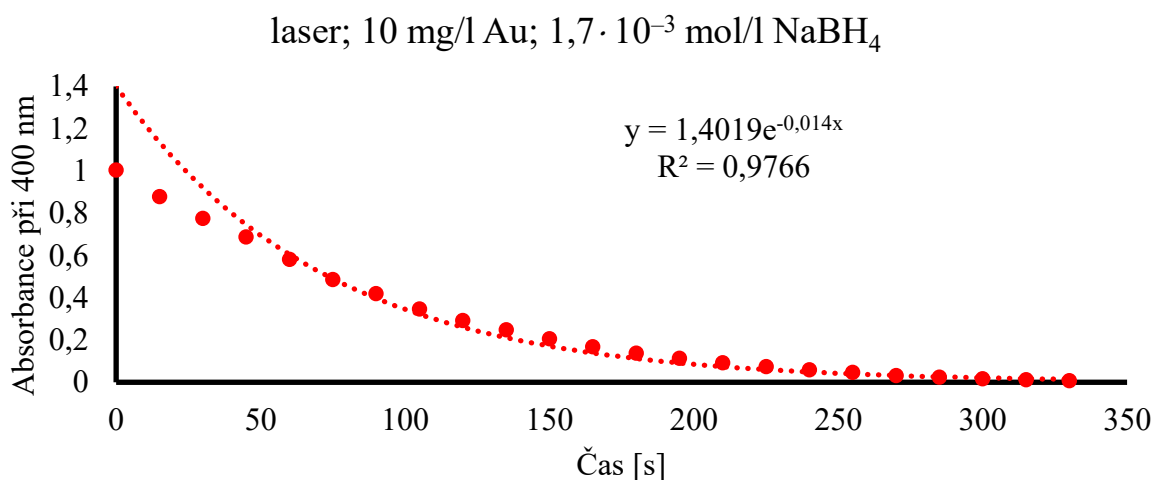
Graf č. 29: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému bez laserového ozáření



Graf č. 30: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému s laserovým ozářením

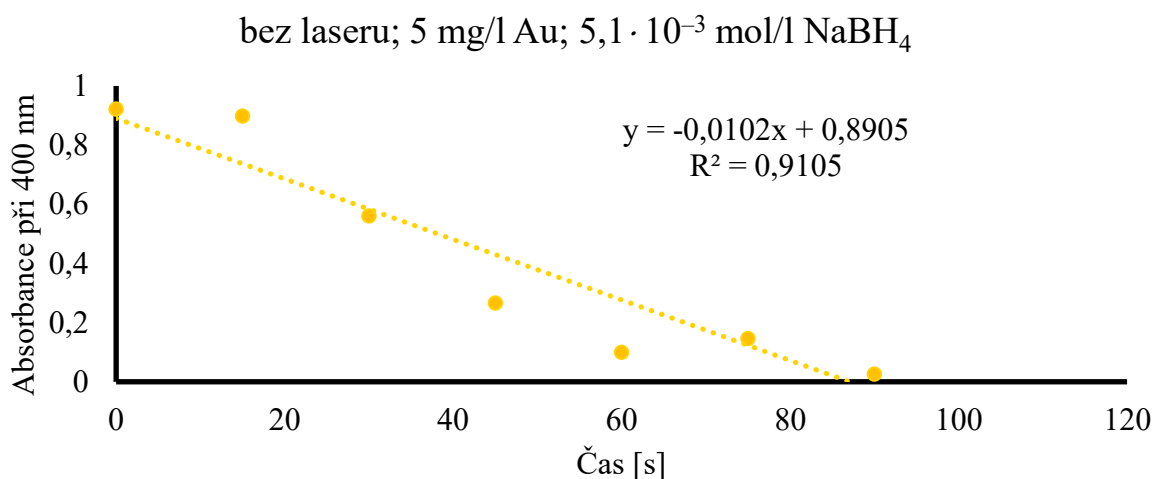


Graf č. 31: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému bez laserového ozářením

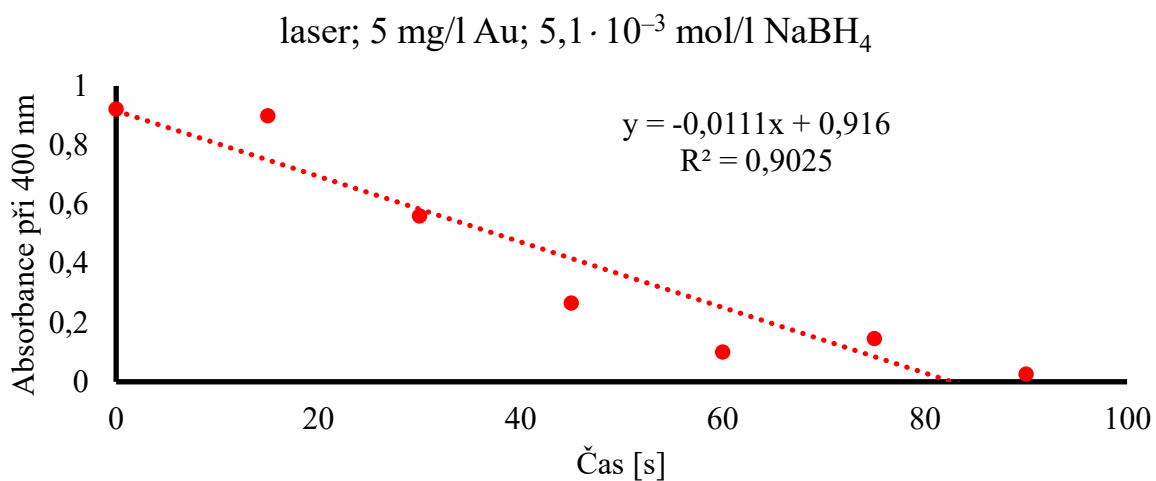


Graf č. 32: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 10 mg/l v systému s laserovým ozářením

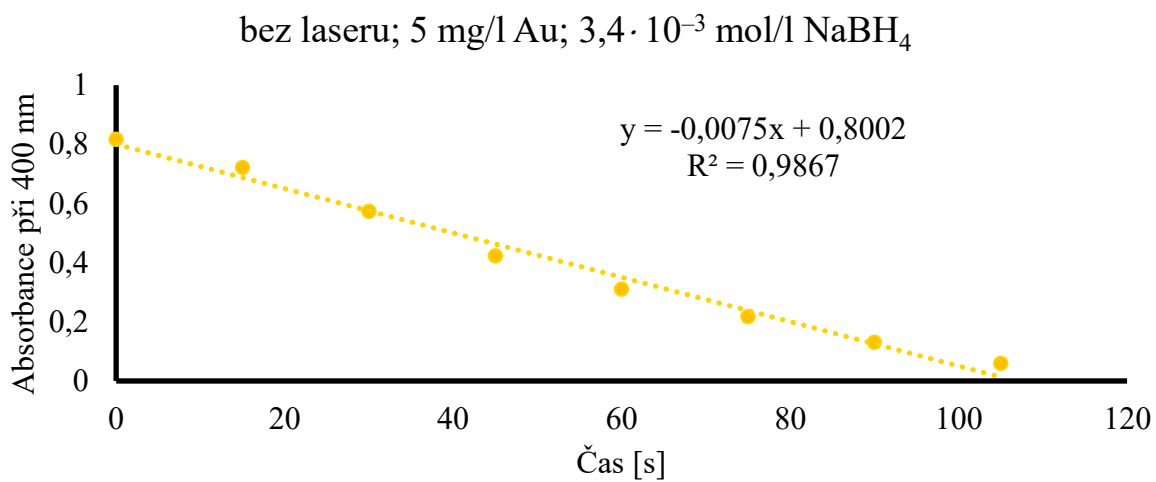
Grafy č. 33–38 reprezentují stanovení rychlostní konstanty katalyzované modelové reakce při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v reakčním systému. I přesto, že byla jeho koncentrace oproti sérii předchozích experimentů 2x nižší, laserový paprsek stále pozitivně ovlivnil průběh redukce. Povrch nanočástic totiž absorboval dostatečné množství dopadající světelné energie, tudíž byla reakce vlivem fototermálního efektu urychlena. Pro tuto sérii opět platí, že rychlost reakce klesala přímo úměrně koncentraci redukčního činidla v systému.



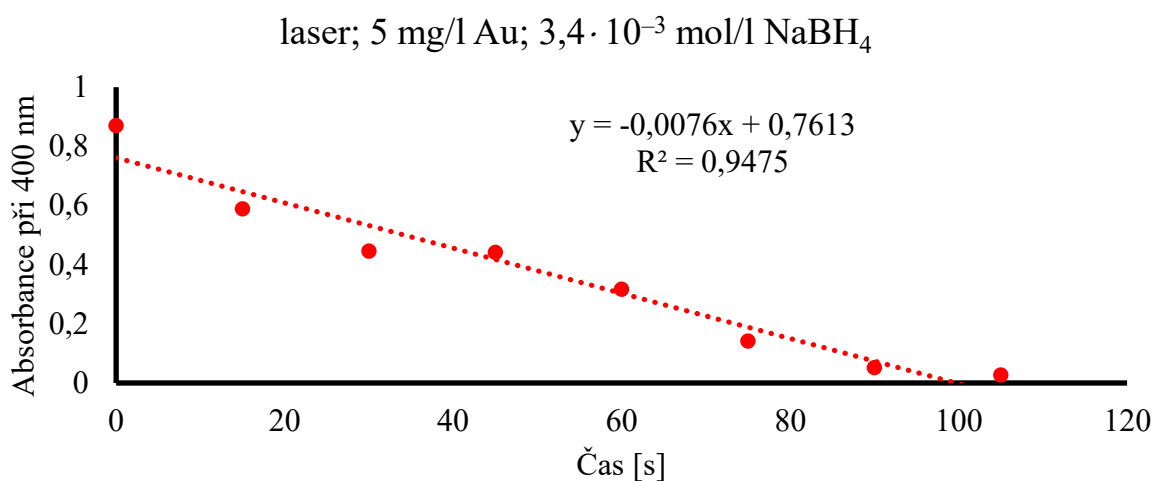
Graf č. 33: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému bez laserového ozáření



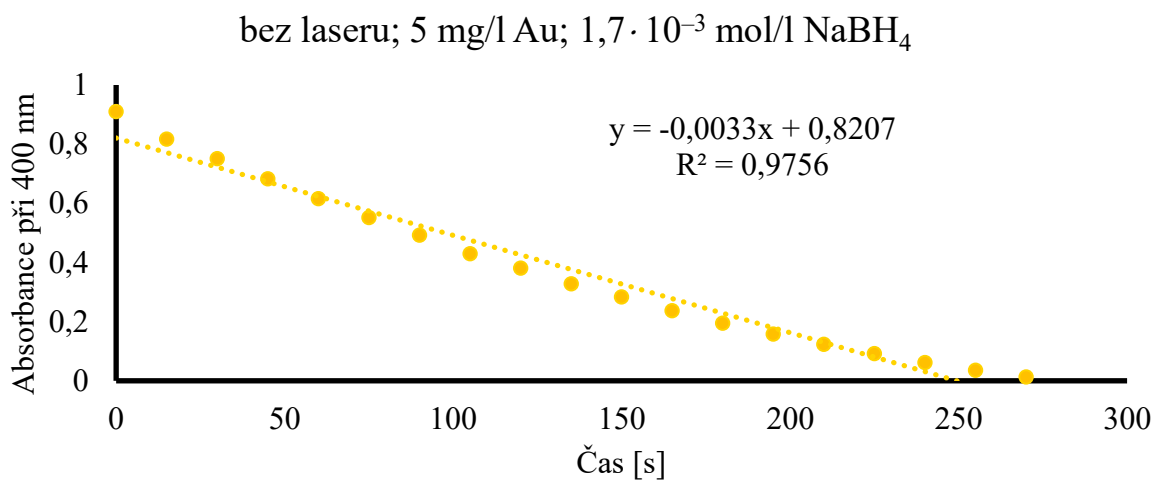
Graf č. 34: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému s laserovým ozářením



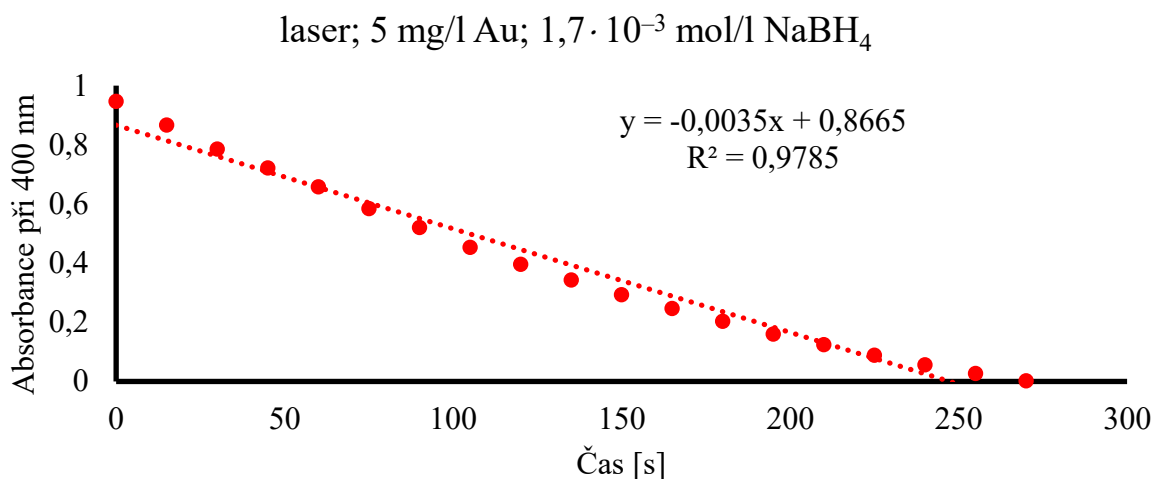
Graf č. 35: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému bez laserového ozáření



Graf č. 36: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému s laserovým ozářením

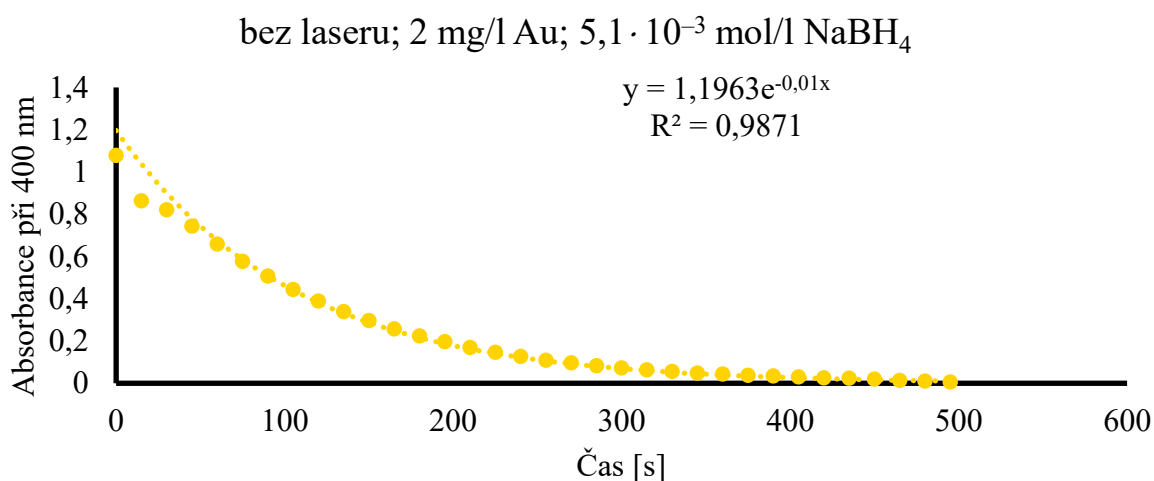


Graf č. 37: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému bez laserového ozářením

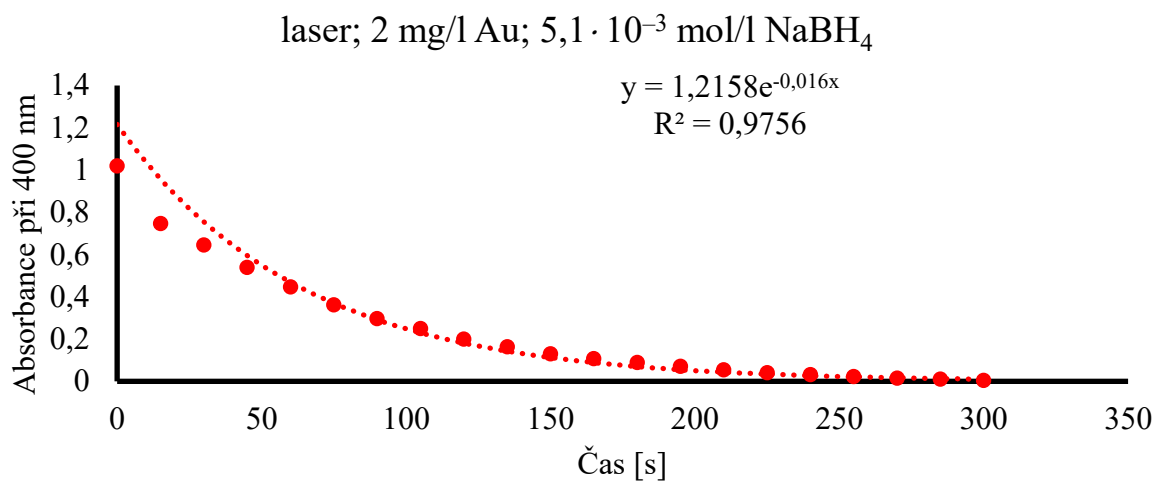


Graf č. 38: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l v systému s laserovým ozářením

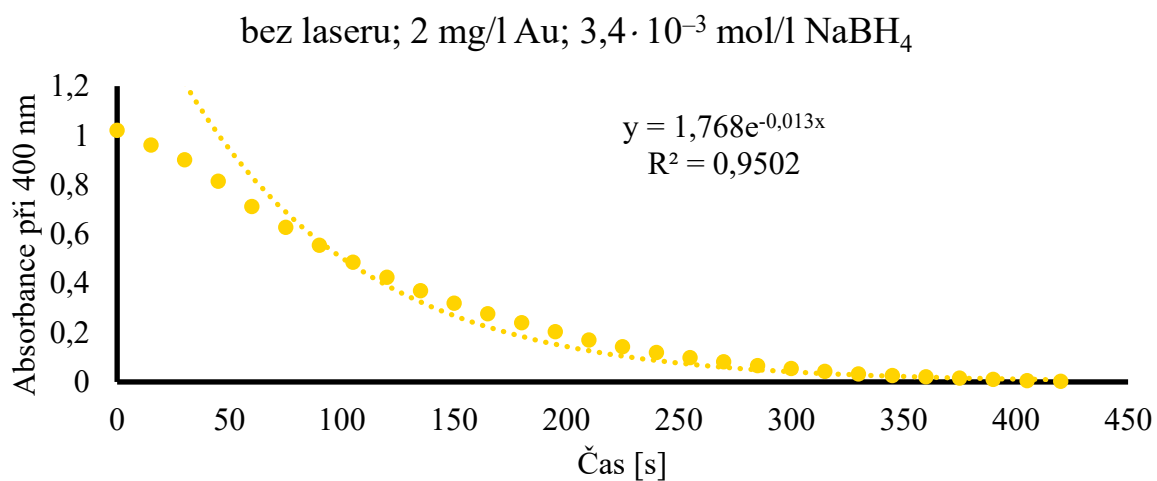
Série grafů č. 39–44 reprezentuje stanovení rychlostní konstanty katalyzované modelové reakce při nejnižší koncentraci katalyzátoru z celého měření, a to 2 mg/l nanočástic zlata v reakčním systému. Fototermální efekt nebyl vzhledem k nízké koncentraci nanočástic zlata natolik účinný, neboť laserový paprsek rychlost redukce příliš neurychlil. Současně lze pozorovat delší průběh redukce s klesajícím množstvím redukčního činidla v reakčním systému. Tabulka č. 12 shrnuje stanovené rychlostní konstanty ze všech katalytických experimentů za využití plasmonických nanočástic zlata jako katalyzátoru.



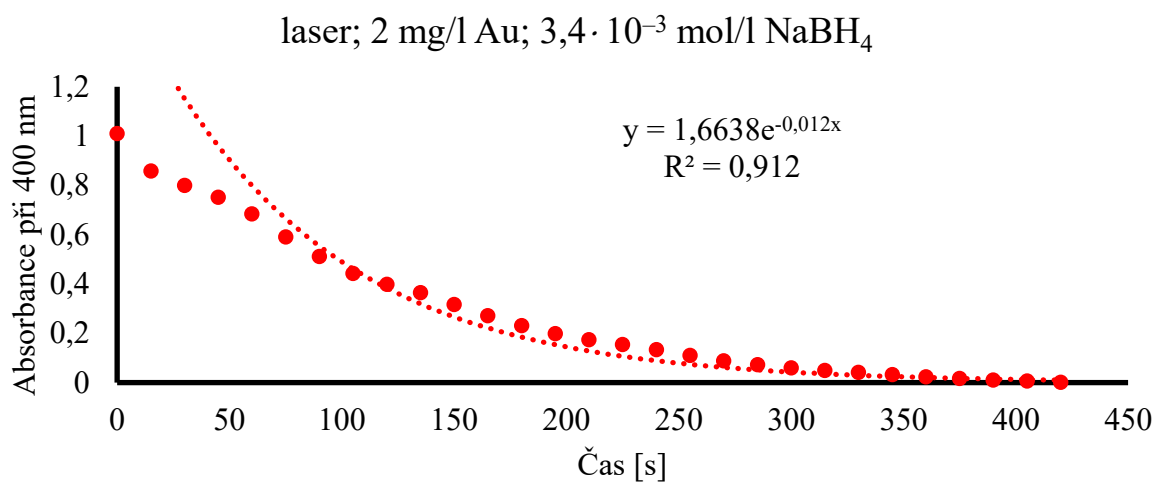
Graf č. 39: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému bez laserového ozářením



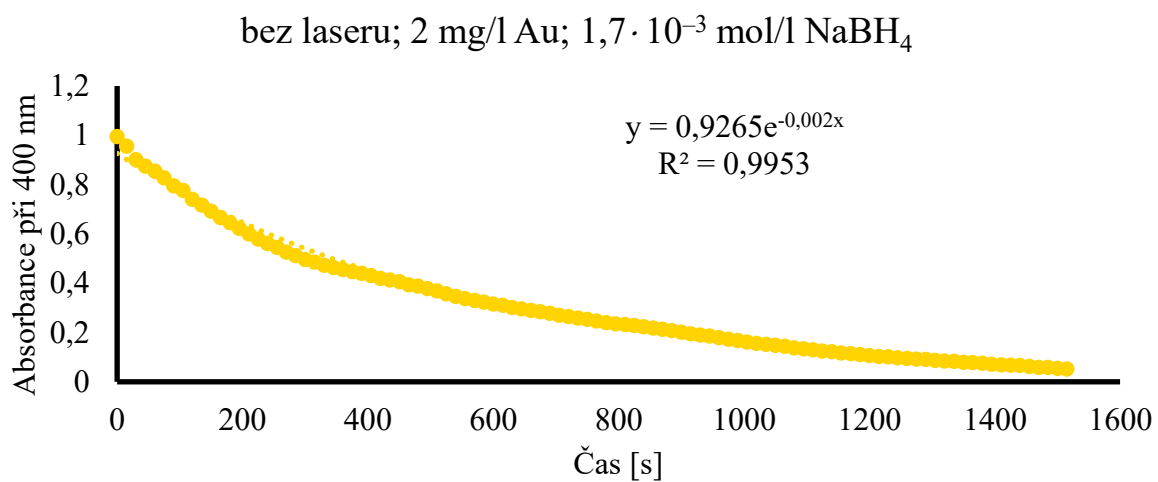
Graf č. 40: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému s laserovým ozářením



Graf č. 41: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému bez laserového ozářením

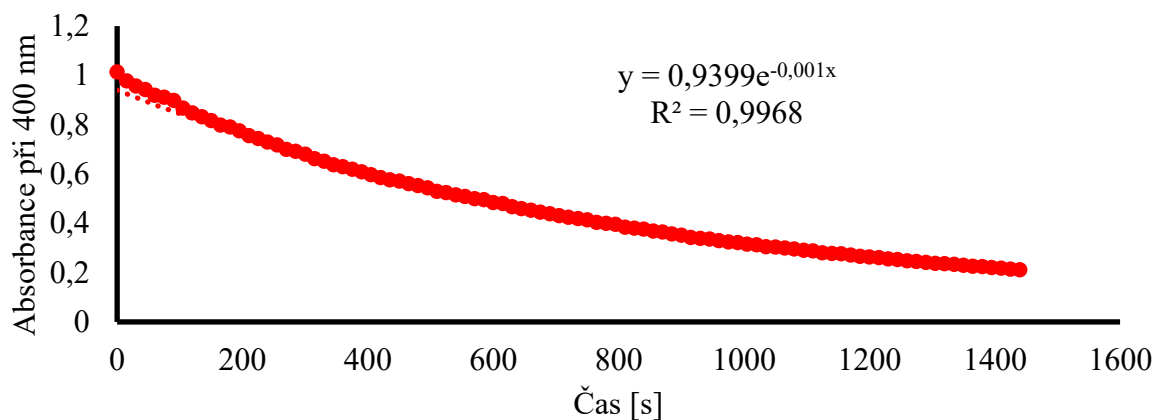


Graf č. 42: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému s laserovým ozářením



Graf č. 43: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému bez laserového ozářením

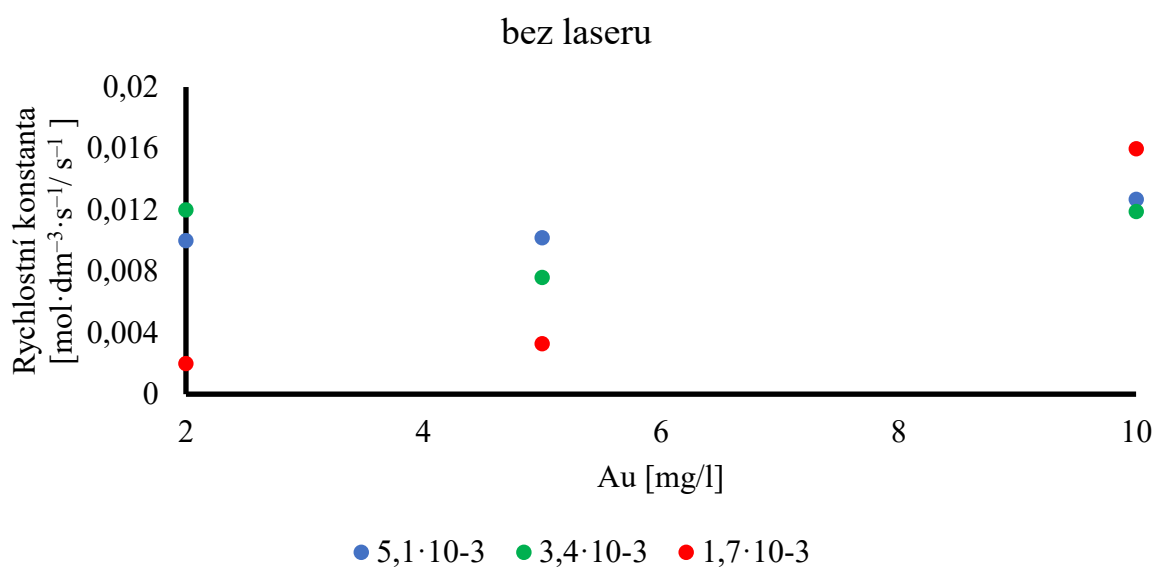
laser; 2 mg/l Au; $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaBH₄



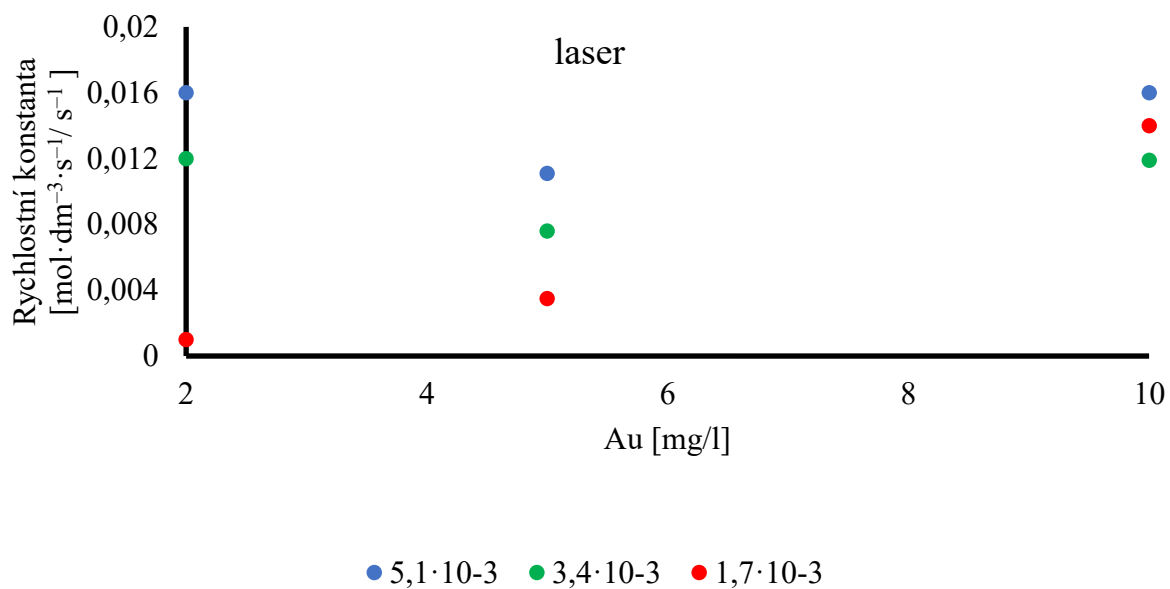
Graf č. 44: Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v systému s laserovým ozářením

Tabulka č. 12: Tabulka shrnující rychlostní konstanty reakcí katalyzovaných plasmonickými nanočásticemi zlata

c _{Au} [mg/l]	c _{NaBH₄} [mol/l]	rychlostní konstanta [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹ /s ⁻¹]	
		bez laseru	laser
10	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,0127 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0169 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,0100 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0119 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,016 s ⁻¹	0,014 s ⁻¹
5	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,0102 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0111 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,0075 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0076 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,0033 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0035 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
2	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,0100 s ⁻¹	0,0160 s ⁻¹
	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,0130 s ⁻¹	0,0120 s ⁻¹
	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,0020 s ⁻¹	0,0010 s ⁻¹



Graf č. 45: Závislost rychlostní konstanty na koncentraci katalyzátoru pro tři různé koncentrace NaBH₄



Graf č. 46: Závislost rychlostní konstanty na koncentraci katalyzátoru pro tři různé koncentrace NaBH₄

Tato kapitola byla zaměřená na analýzu katalytické aktivity plasmonických nanočástic zlata, která byla studována na modelovém reakčním systému, kdy docházelo k redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Vynesením závislosti poklesu absorpčního maxima 4-nitrofenolu při 400 nm na době probíhající redukce byly stanoveny rychlostní konstanty jednotlivých reakcí, které byly katalyzovány různými koncentracemi plasmonických nanočástic zlata při různých koncentracích redukčního činidla. U katalyzovaných reakcí byl pozorován jak lineární, tak exponenciální průběh. Exponenciální závislost byla charakteristická pro koncentraci katalyzátoru 2 mg/l v reakčním systému, nicméně se objevila také při koncentraci zlata 10 mg/l a koncentraci redukčního činidla $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Reakce se řídily kinetikou nultého a pseudo-prvního řádu. Porovnáním rychlostních konstant katalyzovaných reakcí s ozářením a bez ozáření systému si lze povšimnout, že monochromatický zdroj pozitivně ovlivnil průběh redukce. To nasvědčuje skutečnosti, že důsledkem fototermálního efektu byly nanočástice vybuzeny k vyšší fotokatalytické aktivitě. Tabulka č. 13 shrnuje výsledky stanovených rychlostních konstant. Všechny koncentrace redukčního činidla z hlediska závislosti rychlostní konstanty reakce na koncentraci katalyzátoru byly vhodné pro redukci modelové reakce, a to jak pro ozářené, tak i neozářené systémy.

I přes to, že veškeré katalytické experimenty s oběma ušlechtilými kovy probíhaly za stejných reakčních podmínek, byl pozorován rozdíl v rychlostních konstantách katalyzovaných reakcí. Bylo zjištěno, že plasmonické nanočástice zlata zvyšují rychlost konverze 4-nitrofenolu více než nanočástice stříbra. Příčinou může být z jedné strany vyšší hustota vysokoenergetických elektronů na povrchu nanočástic zlata. Na druhou stranu lze tento markantní rozdíl vysvětlit zastoupením částic nejrůznějších tvarů a velikostí v obou připravených disperzích. Tabulka č. 13 porovnává rozdíly v rychlostních konstantách reakcí katalyzovaných plasmonickými nanočásticemi stříbra a zlata.

Tabulka č. 13: Porovnání rychlostních konstant reakcí katalyzovaných plasmonickými nanočásticemi stříbra a zlata

c_{NaBH_4} [mol/l]	rychlostní konstanta Ag [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹]; Au [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹ /s ⁻¹]					
	c_{Ag} [mg/l]	bez laseru	laser	c_{Au} [mg/l]	bez laseru	laser
$5,1 \cdot 10^{-3}$	10	0,0054	0,0055	10	0,0127 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0169 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
$3,4 \cdot 10^{-3}$		0,0035	0,0041		0,0100 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0119 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
$1,7 \cdot 10^{-3}$		0,0019	0,0022		s ⁻¹	0,0140 s ⁻¹
$5,1 \cdot 10^{-3}$	5	0,0045	0,0036	5	0,0102 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0111 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
$3,4 \cdot 10^{-3}$		0,0026	0,0034		0,0075 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0076 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
$1,7 \cdot 10^{-3}$		0,0028	0,0034		0,0033 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0035 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
$5,1 \cdot 10^{-3}$	2	0,0023	0,0032	2	0,0100 s ⁻¹	0,0160 s ⁻¹
$3,4 \cdot 10^{-3}$		0,0023	0,0024		0,0130 s ⁻¹	0,0120 s ⁻¹
$1,7 \cdot 10^{-3}$		0,0014	0,0014		0,0020 s ⁻¹	0,0010 s ⁻¹

Sarina et al. ve studii uvádí, že fotokatalytická aktivita závisí nejen na silné absorpci světla, ale také na velikosti specifického povrchu. Čím větší je specifický povrch, tím více aktivních míst katalyzátor obsahuje. Rychlost katalyzované reakce tedy závisí na počtu a energii vodivostních elektronů, jejichž počet lze zvýšit aplikací vysoké intenzity světla.⁵²

Laserový paprsek urychlil konverzi 4-nitrofenolu, což lze pozorovat z hodnot rychlostních konstant v tabulce č. 13. Vlnová délka použitého laserového paprsku výborně korespondovala s vlnovými délkami plasmonů obou ušlechtilých kovů. Absorpci dopadajícího paprsku byly excitovány povrchové plasmony, které pravděpodobně zvýšily adsorpci molekul reaktantu na povrch kovu, což ve studii uvádí Zhang *et al.*⁴⁶ Adsorbované reakční molekuly následně mohly získat energii plasmonů pro zprostředkování reakce neradičním nebo radičním mechanismem. Podle Linic *et al.* se radiční mechanismus, tedy zpětná elastické emise fotonů, uplatňuje pouze u nanočástic, jejichž velikost

dosahuje v průměru více než 50 nm.⁴⁷ V této diplomové práci však byly připraveny podstatně menší nanočástice (stříbrné $24 \pm 5,99$ nm, zlaté $8 \pm 6,11$ nm), proto reakční molekuly mohly získat potřebnou energii spíše neradiačně, a to generací párů elektron-díra. Tím pádem nastalo fototermální zahřívání plasmonických nanočástic a redukce 4-nitrofenolu tak proběhla rychleji. Změna teploty nebyla v rámci této práce zkoumána. Kang *et al.* však zjistili, že po ozáření nanočástic zlata laserem o intenzitě 4 W/cm^2 po dobu 12 minut došlo k navýšení teploty pro nejvyšší koncentraci nanočástic až na hodnotu $77 \text{ }^\circ\text{C}$.⁶⁹ Také Peng *et al.* potvrdili, že zvýšená katalytická aktivita plasmonických nanočástic zlata je důsledkem fototermálního efektu.⁵⁹ Pro důkaz lokálního zahřívání nanočástic po ozáření laserem lze uvést také experiment, při kterém byla zkoumána biologická aktivita plasmonických nanočástic stříbra. Tento experiment byl proveden pracovníky z Lékařské fakulty Univerzity Palackého při laboratorní teplotě. Teplota nanočástic se po ozáření laserem o intenzitě 100 mW po době téměř 6 minut blížila hodnotě $39 \text{ }^\circ\text{C}$. Také Sun *et al.* zkoumali fotokatalytickou aktivitu nanočástic zlata na redukci 4-nitrofenolu. Po ozáření systému laserem o intenzitě $0,11 \text{ W/cm}^2$ po dobu 16 minut teplota vzrostla pouze o $1,8 \text{ }^\circ\text{C}$ v závislosti na použité vlnové délce laseru. Nárůst teploty byl tedy příliš nízký na to, aby zlepšil fotokatalytickou aktivitu. Ve studii zjistili, že dalším možným příspěvkem ke zvýšení rychlosti reakce mohou být horké elektrony, které unikly z povrchu nanočástic zlata a aktivovaly molekuly 4-nitrofenolu.⁶⁴

Důsledkem fototermálního efektu tedy skutečně dochází k lokálnímu zahřívání plasmonických nanočástic. Kritickými parametry jsou však vlnová délka a intenzita použitého laserového zdroje. Na základě porovnání s literaturou a použití monochromatické zdroje záření o intenzitě 100 mW v této diplomové práci lze konstatovat, že konverze 4-nitrofenolu proběhla rychleji nejpravděpodobněji v důsledku fototermálního efektu na plasmonických nanočásticích obou ušlechtilých kovů. Lze tedy předpokládat, že ozáření laserem vedlo ke zvýšené generaci párů elektron-díra, které pak indukovaly fotochemické přeměny prostřednictvím ohřevu nanočástic.

Závěr

Cílem této diplomové práce byla syntéza plasmonických nanočástic ušlechtilých kovů stříbra a zlata. Nanočástice stříbra byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ dvěma redukčními činidly. Celá redukce probíhala v přítomnosti stabilizačního činidla dihydrogen citranu draselného dihydrátu, jehož přídavek se pro každou disperzi lišil. Každá z disperzí byla podrobena analýze na UV/VIS spektrometru, přičemž na základě pozice absorpčních maxim byl vybrán reprezentativní vzorek. Tím byla disperze č. 3 s přídavkem citranu 0,75 ml a absorpčním maximem při 527 nm. TEM snímky této disperze dokazují, že se v systému vyskytovaly částice spíše kulovitěho tvaru. Vyskytovaly se v něm ale také anizometrické částice. Průměrná velikost částic dosahovala hodnoty $24 \pm 5,99$ nm.

Nanočástice zlata byly připraveny redukcí zlatité soli $\text{AuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ thiosíranem sodným pentahydrátem. Připravené disperze byly podrobeny spektrofotometrické analýze. Na základě absorpčních spekter byl opět vybrán reprezentativní vzorek. Tím byla disperze č. 1 s přídavkem redukčního činidla 2,2 ml. Analýza pomocí snímků z transmisního elektronového mikroskopu poukazuje na přítomnost kulovitých i anizometrických částic v této disperzi. Částice dosahovaly průměrné velikosti $8 \pm 6,11$ nm.

Reprezentativní vzorky plasmonických nanočástic stříbra a zlata byla následně podrobeny analýze fotokatalytické aktivity na modelové reakci, při které se redukoval 4-nitrofenol na 4-aminofenol. U katalytických experimentů s plasmonickými nanočásticemi stříbra bylo zjištěno, že se všechny z provedených reakcí řídily kinetikou nultého řádu. Reakce katalyzované nanočásticemi zlata se pak řídily kinetikou nultého a pseudo-prvního řádu. Porovnáním katalytické účinnosti obou ušlechtilých kovů bylo zjištěno, že jsou nanočástice zlata lepším katalyzátorem pro danou modelovou reakci. Také byl pozorován vliv fototermálního efektu vyvolaného ozářením nanočástic kovů v reakčním systému laserovým paprskem o vlnové délce 532 nm na rychlost katalyzované reakce. Bylo pozorováno, že monochromatický zdroj urychlil konverzi 4-nitrofenolu, jelikož vlnová délka použitého laserového paprsku korespondovala s vlnovou délkou plasmonů obou vybraných vzorků. Adsorbované molekuly na povrchu katalyzátoru tak získaly energii excitovaného plasmonu pro zprostředkování reakce pravděpodobně neradiačním mechanismem, tedy generací párů elektron-díra. Lze tedy předpokládat, že laserový paprsek urychlil zmíněnou konverzi v důsledku fototermálního efektu na nanočásticích.

Plasmonické nanočástice zlata a stříbra dokážou v důsledku fototermálního efektu pozitivně ovlivňovat průběh chemických reakcí. Vyžadují výrazně nižší energii k aktivaci dané reakce oproti běžně používaným heterogenním katalyzátorům, u kterých je potřeba vyšší energie k překonání

energetické bariéry. Proto plasmonické nanočástice, u kterých je fotokatalýza řízena povrchovým plasmonem, představují potenciální kandidáty pro aplikaci napříč různými chemickými průmysly pro urychlování chemických procesů. energii k zprostředkování daných reakcí může poskytnout sluneční záření, které je přírodním nevyčerpatelným zdrojem. Začlenění plasmonických fotokatalyzátorů do průmyslové výroby by tak představovalo šetrnější způsob provedení katalýzy pro životní prostředí.

Summary

The aim of this thesis was the synthesis of plasmonic nanoparticles of noble metals – silver and gold. The silver nanoparticles were prepared by a two-step reduction of the ammonium complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ by using two reducing agents. The entire reduction was carried out in the presence of the stabilizing agent potassium citrate dihydrate, whose quantity varied for each dispersion. The dispersions were analyzed by a UV/VIS spectrometer and based on the position of the absorption spectra a representative sample was then selected. This sample was dispersion No. 3 with an absorption maximum at 527 nm. TEM images of this dispersion showed that rather spherical particles were present in the system. However, anisometric particles were present as well. The average particle size was 24 ± 5.99 nm.

Gold nanoparticles were prepared by reduction of the gold salt $\text{AuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ by sodium thiosulfate. The prepared dispersions were subjected to spectrophotometric analysis. A representative sample of gold nanoparticles was also selected on the basis of the absorption spectra. This sample was dispersion No. 1. Analysis using a transmission electron microscope indicated the presence of both spherical and anisometric particles in this dispersion. The particles reached an average size of 8 ± 6.11 nm.

Representative samples of plasmonic silver and gold nanoparticles were subsequently subjected to photocatalytic activity analysis on a model reaction in which 4-nitrophenol was reduced to 4-aminophenol. In catalytic experiments with plasmonic silver nanoparticles, it was found that all the performed reactions followed a zero-order kinetics. The reactions catalyzed by gold nanoparticles followed zero-order and pseudo-first-order kinetics. By comparing the catalytic efficiency of the two noble metals, gold nanoparticles were found to be the better catalyst for the model reaction. The influence of the photothermal effect induced by irradiation of metal nanoparticles in the reaction system with a laser beam of a wavelength of 532 nm on the catalyzed reaction rate was also observed. The monochromatic source accelerated the conversion of 4-nitrophenol, since the wavelength of the used laser beam corresponded to the wavelength of the plasmons of both selected samples. Thus, the adsorbed molecules on the catalyst surface gained the energy of the excited plasmon to mediate the reaction probably by a non-radiative mechanism, i.e., by the generation of electron-hole pairs. Thus, it can be assumed that the laser beam accelerated the mentioned conversion due to the photothermal effect on the nanoparticles.

Plasmonic gold and silver nanoparticles can positively influence the course of chemical reactions due to the photothermal effect. They require significantly less energy to activate a given reaction compared to commonly used heterogenous catalysts, which require higher energy to overcome the

energy barrier. Therefore, plasmonic nanoparticles, where photocatalysis is controlled by a surface plasmon, are potential candidates for application across various chemical industries to accelerate chemical processes. The energy to mediate the reactions can be provided by the Sun, which is a natural inexhaustible resource. Incorporating plasmonic photocatalysts into industrial production would thus represent a more environmentally friendly way of performing the catalysis.

Seznam použité literatury

1. Bartovská, L., Randová, A. *Fázová rozhraní, koloidy a nanosystémy*. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2019. ISBN 978-80-7592-050-8.
2. Kvítek, L., Panáček, A. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 978-80-244-1669-4.
3. Kvítek, L. *Metody studia koloidních soustav*. [online]. Prozatímní učební text, Olomouc: Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc, 2006. [cit 2021-12-05]. Dostupné z WWW: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>
4. Novák, J. a kol. *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
5. Shaw, D. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4. vyd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 978-0750611824.
6. Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*. 1. vyd. London: Royal Society of Chemistry, 1992. ISBN 0-85186-443-0.
7. Vojuckij, S. S. *Kurs koloidní chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1984. ISBN 04-620-84.
8. Ščukin, E. D., Percov, A. V., Amelinová, E. A. *Koloidní chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 1990. ISBN 80-200-0259-6.
9. Iheaturu, N. Synthesis, Preparation and Characterization of Nanoporous Core-Shell-Clay Epoxy composites [online]. Owerri, 2014 [cit. 2021-12-10]. Dostupné z WWW: https://www.researchgate.net/publication/308629880_Synthesis_Preparation_and_Characterization_of_Nanoporous_Core-Shell-Clay_Epoxy_Composites. Disertační práce. Federal University of Technology Owerri.
10. Pouchlý, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2001. ISBN 978-80-7080-422-X.
11. Lead, J. R., Wilkinson, K. J. Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends. *Environmental Chemistry*, 2006, 3(3).
12. Hough, R. M., Noble, R. R. P., Reich, M. Natural gold nanoparticles. *Ore Geology Reviews*, 2011, 42(1), 55-61.
13. Heiligtag, F. J., Niederberger, M. The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*, 2013, 16(7-8), 262-271.
14. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.*, 2010, 110(4), 2574.

15. Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., Kim, K. S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(4), 724-803.
16. Khan, I., Saeed, K., Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(7), 908-931.
17. Panigrahi, S., Kundu, S., Ghosh, S., Nath, S. et al. General method of synthesis for metal nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, 6, 411-414.
18. Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., Kalaskar, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery, Science and Technology*, 2019, 53, 101174.
19. Reverberi, A. P., Kuznetsov, N. T., Meshalkin, V. P., Salerno, M. et al. Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis. *Theor Found Chem Eng*, 2016, 50, 59-66.
20. Song, T., Gao, F., Zhang, Y., Li, S. et al. A review of the role and mechanism of surfactants in the morphology control of metal nanoparticles. *Nanoscale*, 2021, 13(7), 3895-3910.
21. Damonte, L. Mendoza-Zélis, L., Soucase, B. M., Hernández-Fenollosa, M. A. Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling. *Powder Technology*, 2004, 148(1), 15-19.
22. Yadav, T. P., Yadav, R. M., Singh, D. P. Mechanical milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, 2(3), 22-48.
23. Ealia, S. A. M., Saravanakumar, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 263(3), 22-48.
24. Salavati-Niasari, M., Davar, F., Mir, N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 2008, 27(17), 3514-3518.
25. Odularu, A. T. Metal nanoparticles: Thermal Decomposition, Biomedical Applications to Cancer Treatment, and Future Perspectives. *Biorganic Chemistry and Applications*, 2018, 2018, 1-6.
26. Karimadom, B. R., Kornweitz, H. Mechanism of Producing Metallic Nanoparticles, with and Emphasis on Silver and Gold Nanoparticles, Using Bottom-Up Methods. *Molecules*, 2021, 26(10), 2968.
27. Sinha, B., Müller, R. H., Möschwitzer, J. P. Bottom-up approaches for preparing drug nanocrystals: Formulations and factors affecting particle size. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, 453(1), 126-141.
28. Pandey, P. A., Bell, G. R., Rourke, J. P., Sanchez, A. M. et al. Physical Vapor Deposition of Metal Nanoparticles on Chemically Modified Graphene: Observations on Metal-Graphene Interactions.
29. Karatutlu, A., Barhoum, A., Sapelkin, A. Liquid-phase synthesis of nanoparticles and nanostructured materials. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, 2018, 2018, 1-28.

30. Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář, M. et al. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33), 16248-16253.
31. Zhang, Xi-Feng, Liu, Zhi-Guo, Shen, W., Gurunathan, S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, 2016, 17(9).
32. Schulz, C., Dreier, T., Wiggers, M. Gas-phase synthesis of functional nanomaterials: Challenges to kinetics, diagnostics, and process development. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(1), 83-108.
33. Adleman, J. R., Boyd, D. A., Goodwin, D. G. et al. Heterogeneous Catalysis Mediated by Plasmon Heating. *Nano Letters*, 2009, 9(12), 4417-4423.
34. Yang, P., Zheng, J., Xu, Y., Zhang, Q. et al. Colloidal Synthesis and Applications of Plasmonic Metal Nanoparticles. *Advanced Materials*, 2016, 28(47), 10508-10517.
35. Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 110(10), 3806-3819.
36. Yeshchenko, O. A., Dmitruk, I. M., Alexeenko, A. A., Kotko, A. V. et al. Size and Temperature Effects on the Surface Plasmon Resonance in Silver Nanoparticles. *Plasmonics*, 2012, 7(4), 685-694.
37. Pheng, S., McMahon, M. J., Schatz, G. C., Gray, S. K. et al. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(33), 14530-14534.
38. Ashkarran, A. A., Bayat, A. Surface plasmon resonance of metal nanostructures as a complementary technique for microscopic size measurement. *International Nano Letters*, 2013, 3(50).
39. Mia, Y., Ding, Y., Lim, B., Skrápala, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 4(1), 60-103.
40. Wiley, B., Sun, Y., Mayers, B., Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanoparticles: The Case of Silver. *Chemistry – A European Journal*, 2005, 11(2), 454-463.
41. Jauffred, L., Samadi, A., Klingberg, H., Bendix, P. M. et al. Plasmonic Heating of Nanostructures. *Chem. Rev.*, 2019, 119, 8087-8130.
42. Li, S., Miao, P., Zhang, Y., Wu, J. et al. Recent Advances in Plasmonic Nanostructures for Enhanced Photocatalysis and Electrocatalysis. *Advanced Materials*, 2020, 33(6).
43. Naldoni, A., Riboni, A., Guler, U., Boltasseva, A. et al. Solar-Powered Plasmon-Enhanced Heterogeneous Catalysis. *Nanophotonics*, 2016, 5(1), 112-133.
44. Kale, M. J., Avanesian, T., Christopher, P. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. *ACS Catal*, 2014, 4(1), 116-128.

45. Cheng, H., Fuku, K., Kuwahara, Y., Mori, K. et al. Harnessing single-active plasmonic nanostructures for enhanced photocatalysis under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10), 5244-5258.
46. Zhang, X., Chen, Y. L., Liu, Ru-Shi, Tsai, D. P. Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics*, 2013, 76(4).
47. Linic, S., Aslam, U., Boerigter, C., Morabito, M. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. *Nature Materials*, 2015, 14(6), 567-576.
48. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19), 9919-9986.
49. Guo, Q., Zhou, Ch., Ma, Z., Yang, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 2019, 31(50).
50. Christopher, P., Ingram, D. B., Linic, S. Enhancing Photochemical Activity of Semiconductor Nanoparticles with Optically Active Ag Nanostructures: Photochemistry Mediated by Ag Surface Plasmons. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(19), 9173-9177.
51. Long, R., Li, Y., Song, L., Xiong, Y. Coupling Solar Energy into Reactions: Materials Design for Surface Plasmon-Mediated Catalysis. *Small*, 2015, 11(32), 3873-3889.
52. Sarina, S., Waclawik, E. R., Zhu, H. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry*, 2013, 15(7).
53. Zhu, H., Ke, X., Yang, X., Sarina, S. et al. Reduction of Nitroaromatic Compounds on Supported Gold Nanoparticles by Visible and Ultraviolet Light. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(50), 9657-9661.
54. Christopher, P., Xin, H., Linic, S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature Chemistry*, 2011, 3(6), 476-472.
55. Wee, Tse-Luen (E.), Schmidt, L. C., Scaiano, J. C. Photooxidation of 9-Anthraldehyde Catalyzed by Gold Nanoparticles: Solution and Single Nanoparticle Studies Using Fluorescence Lifetime Imaging. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(45), 24373-24379.
56. Alejo, C. J. B., Fasciani, Ch., Greiner, M. Netto-Ferreira, J. C. et al. Reduction of resazurin to resorufin catalyzed by gold nanoparticles: dramatic reaction acceleration by laser or LED plasmon excitation. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(8).
57. Hajfathalian, M., Gilrov, K., Yaghoubzade, A., Sundar, A. et al. Photocatalytic Enhancements to the Reduction of 4-Nitrophenol by Resonantly Excited Triangular Gold-Copper Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(30), 17308-17315.
58. Hervés, P., Pérez-Lorenzo, M., Liz-Marzán, L., Dzubielia, J. et al. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(17).
59. Peng, T., Miao, J., Gao, Z., Zhang, L. et al. Reactivating Catalytic Surface: Insights into the Role of Hot Holes in Plasmonic Catalysis. *Small*, 2018, 14(12).

60. Keblinski, P., Cahill, D. G., Bodapati, A., Sullivan, Ch. R. et al. Limits of localized heating by electromagnetically excited nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(5).
61. Pineda, A., Gomez, L., Balu, A. M., Sebastian, V. et al. Laser-driven heterogenous catalysis: efficient amide formation catalysed by Au/SiO₂ systems. *Green Chemistry*, 2013, 15(8).
62. Trammell, S. A., Nita, R., Moore, M., Zabetakis, D. et al. Accelerating the initial rate of hydrolysis of methyl parathion with laser excitation using monolayer protected 10 nm Au nanoparticles capped with a Cu(bpy) catalyst. *Chemical Communications*, 2012, 48(34).
63. Neal, R. D., Inoue, Y., Hughes, R. A., Neretina, S. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Catalysts: The Influence of Borohydride Concentration on the Induction Time. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(20), 12894-12901.
64. Sun, L., Zhou, M., Yin, Z., Zhang, L. et al. Rapid synthesis of gold nanoparticles for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *Research on Chemical Intermediates*, 2020, 46(11), 5117-5131.
65. Bartovská, L. *Chemická kinetika*. Ver. 1. Praha: VŠCHT Praha, 2008, ISBN 978-80-7080-670-8.
66. Atkins, P., De Paula, J., Keeler, J. *Atkin's physical chemistry*. 11. vyd. Oxford: Oxford University Press, 2018. ISBN 978-0-19-108255-9.
67. Tinoco, L., Sauer, K., Wang, J. C., Puglisi, J. D. et al. *Physical Chemistry: Principles and Applications in Biological Sciences*. 5. vyd. Boston: Pearson, 1995. ISBN 978-0-13-605606-5.
68. rktz. Tyndall effect, scattering of light in mixtures: solutions, colloids, suspensions, vector illustration. In: Shutterstock [online]. [cit 2022-01-20]. Dostupné z WWW: <https://www.shutterstock.com/cs/image-vector/tyndall-effect-scattering-light-mixtures-solutions-1918666268>
69. Kang, M., Kim, Y. Photothermal reduction of 4-nitrophenol using rod-shaped core-shell structured catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 86, 61-72.