

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Syntéza plasmonických nanočástic stříbra a zlata
pro katalytické aplikace**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	Bc. Daniela Schwarzová
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

V Olomouci 2024

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Aleše Panáčka, Ph.D. a všechny mnou použité literární zdroje jsou uvedeny v seznamu literatury.

V Olomouci dne.....

.....

Bc. Daniela Schwarzová

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné rady, připomínky a trpělivost. Mé poděkování patří také paní laborantce Karle Slavičkové a Dagmar Musilové za ochotu a pomoc v laboratoři a celému kolektivu Katedry fyzikální chemie. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své rodině za podporu během celého studia.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autorky	Bc. Daniela Schwarzová
Název práce	Syntéza plasmonických nanočástic stříbra a zlata pro katalytické aplikace
Typ práce	Diplomová
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2024
Abstrakt	<p>Cílem diplomové práce je syntéza plasmonických nanočástic stříbra a zlata. Nanočástice stříbra byly připraveny redukcí rozpustné soli pomocí dvou redukčních činidel – tetrahydridoboritanem sodným a hydrazinem. Připravené částice byly kulovitého a anizometrického tvaru. Nanočástice zlata byly připraveny pomocí dvoustupňové a jednostupňové redukce. U dvoustupňové reakce bylo využito dvou redukčních činidel – tetrahydridoboritanu sodného a kyseliny askorbové. Připravené částice byly ve tvaru hvězdiček. V případě jednostupňové reakce byla zlatitá sůl redukována pentahydrátem thiosíranu sodného a připravené částice byly anizometrického tvaru. Připravené disperze nanočástic obou kovů byly charakterizovány UV/VIS spektroskopií a transmisní elektronovou mikroskopií (TEM). U vybraných reprezentativních vzorků byla následně studována katalytická aktivita na modelové reakci – redukcí 4-nitrofenolu na 4-aminofenol.</p>
Klíčová slova	nanočástice stříbra, nanočástice zlata, katalýza
Počet stran	88
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Author's first name and surname	Bc. Daniela Schwarzová
Title	Synthesis of plasmonic silver and gold nanoparticles for catalytical applications
Type of thesis	Master's thesis
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Year of presentation	2024
Abstract	<p>The aim of the thesis is the synthesis of plasmonic nanoparticles of silver and gold. Silver nanoparticles were prepared by reducing the ammonia complex using two reducing agents – sodium tetraborate and hydrazine. The prepared particles were spherical and anisometric in shape. Gold nanoparticles were prepared using two-step and one-step reduction. In the two-stage reaction, two reducing agents were used – sodium borohydride and ascorbic acid. The prepared particles were in the shape of stars. In the case of a one-step reaction, the gold salt was reduced with sodium thiosulfate pentahydrate and the prepared particles were anisometric in shape. The prepared dispersions of nanoparticles of both metals were characterized by UV/VIS spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic activity of the model reaction – the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol was subsequently studied for selected representative samples.</p>
Keywords	silver nanoparticles, gold nanoparticles, catalysis
Number of pages	88
Language	Czech

Obsah

Úvod	8
Teoretická část	9
1 Koloidní soustavy	10
2 Nanomateriály	10
2.1 Metody přípravy nanomateriálů.....	11
2.1.1 Top-down metody.....	12
2.1.2 Bottom-up metody.....	13
2.2 Vlastnosti nanomateriálů	14
2.2.1 Absorpce záření.....	14
2.2.2 Rozptyl záření	14
2.2.3 Povrchový plasmon	15
2.2.4 Elektrické vlastnosti nanomateriálů	17
2.3 Aplikace nanomateriálů.....	18
3 Nanočástice stříbra.....	21
3.1 Příprava nanočástic stříbra.....	21
4 Nanočástice zlata	24
4.1 Příprava nanočástic zlata	24
5 Chemická kinetika	26
5.1 Řád reakce	27
5.1.1 Reakce nultého řádu	27
5.1.2 Reakce prvního řádu.....	28
5.1.3 Reakce druhého řádu	28
5.1.4 Reakce pseudoprvního řádu.....	29
6 Katalýza.....	30
6.1 Heterogenní katalýza.....	30
6.1.1 Adsorpční rovnováha.....	33

7	Plasmonická fotokatalýza.....	34
	Experimentální část.....	37
8	Materiál a přístrojové vybavení.....	38
8.1	Chemikálie.....	38
8.2	Přístrojové vybavení.....	39
9	Pracovní postupy	39
9.1	Syntéza plasmonických nanočástic stříbra	39
9.2	Syntéza plasmonických nanočástic zlata.....	40
9.3	Příprava kompozitu Ag/g-C ₃ N ₄	42
9.3.1	Stanovení koncentrace stříbra v kompozitu metodou AAS.....	42
9.4	Stanovení katalytické aktivity a rychlostních konstant plasmonických nanočástic stříbra, zlata a kompozitu Ag/g-C ₃ N ₄	42
10	Výsledky a diskuze	44
10.1	Charakterizace plasmonických nanočástic stříbra pomocí UV/VIS spektroskopie a TEM.....	44
10.2	Charakterizace plasmonických nanočástic zlata pomocí UV/VIS spektroskopie a TEM.....	49
10.3	Charakterizace kompozitu Ag/g-C ₃ N ₄ pomocí TEM.....	56
10.4	Stanovení katalytické aktivity a rychlostních konstant plasmonických nanočástic stříbra.....	57
10.5	Stanovení katalytické aktivity a rychlostních konstant plasmonických nanočástic zlata	67
10.6	Stanovení katalytické aktivity a rychlostních konstant kompozitu Ag/g-C ₃ N ₄	77
	Závěr	79
	Summary.....	81
	Seznam literatury	83

Úvod

Nanočástice jsou materiály, ve kterých částice dosahují alespoň v jednom rozměru velikost v rozmezí 1-100 nm. Díky svým unikátním fyzikálně-chemickým vlastnostem nachází nanočástice široké uplatnění jako je například katalýza, medicína, energetika, sensorika či kosmetika.

Velkým přínosem v koloidní chemii je schopnost syntézy nanočástic kovů s řízenou velikostí a tvarem, což umožňuje ovládat mimo jiné optické vlastnosti nanomateriálů. Jednou z těchto optických vlastností je interakce nanočástic kovů (Ag, Au, Cu) s viditelným zářením, při které dochází k excitaci plasmonu. Tento jev nachází využití v heterogenní katalýze. Řízením velikosti a tvaru nanočástic kovů je možné ovládat chemické přeměny probíhající na nanočásticích, a tím měnit průběh katalytických procesů. Pro studium katalytické aktivity lze použít různé modelové reakce. Jednou z modelových reakcí je například redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol, kterou lze sledovat pomocí UV/VIS spektrometrie. Pro zvýšení katalytické aktivity za použití vnějšího monochromatického záření.

Cílem diplomové práce byla příprava plasmonických nanočástic stříbra a zlata. Syntéza nanočástic stříbra probíhala pomocí dvoustupňové redukce amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ tetrahydridoboritanem sodným a hydrazinem v přítomnosti stabilizátoru dihydrátu dihydrogencitrátu draselného. Nanočástice zlata byly připraveny pomocí jednostupňové a dvoustupňové syntézy. Jednostupňová syntéza byla založena na redukci zlatité soli pentahydrátem thiosíranu sodného. Dvoustupňová reakce probíhala za využití dvou redukčních činidel – tetrahydridoboritan sodný a kyselina askorbová. Připravené nanočástice byly následně využity ke studiu jejich fotokatalytické aktivity na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol s použitím laserového paprsku o vlnových délkách 405, 637, 660 a 785 nm.

Teoretická část

1 Koloidní soustavy

Koloidní soustavy řadíme společně s analytickými a hrubými soustavami částic mezi tzv. disperzní soustavy. Koloidní disperze se vyznačují především díky svým specifickým fyzikálně chemickým vlastnostem, které u analytických či hrubých disperzí nepozorujeme. [1] Jedná se o heterogenní soustavy s velikostí dispergovaných částic v rozmezí 10^{-9} až 10^{-6} m, tedy částic větších, než jsou částice analytických disperzí a menších, než jsou částice hrubých disperzí. Unikátní vlastnosti koloidních soustav souvisí s jejich velkým specifickým povrchem, který je zodpovědný za jejich vysokou katalytickou aktivitu, ale také za termodynamickou nestálost. [2] Plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím roste s klesající velikostí částic, resp. roste podíl povrchových molekul stýkajících se s disperzním prostředím oproti počtu molekul uvnitř dispergovaných částic. Koloidní disperze lze označit jako soly. Předpona *aero* (*aero* = vzduch) označuje soly s plynným disperzním prostředím a předpona *lyo* (*lyos* = rozpouštědlo) označuje soly s kapalným disperzním prostředím. [1]

Disperze lze rozdělit podle různých kritérií. Jedná se o klasifikaci podle velikosti nebo tvaru dispergovaných částic nebo podle skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu. Velikost částic lze vyjádřit stupněm disperzity. **Stupeň disperzity** je převrácená hodnota lineárního rozměru částice (např.: délka hrany, průměr atd.). [1] Čím je disperzní fáze jemněji rozptýlená, tím má vyšší stupeň disperzity. Jestliže mají všechny částice disperzní fáze stejnou velikost, označujeme soustavu jako monodisperzní. V opačném případě soustavu s různou velikostí částic jako polydisperzní. [1]

2 Nanomateriály

Nanomateriály lze definovat jako materiály o velikosti 1 – 100 nm alespoň v jednom rozměru. Nanomateriály se vyznačují svými unikátními chemickými a fyzikálními vlastnostmi od ostatních materiálů v závislosti na velikosti a tvaru částic. Díky jedinečným vlastnostem nacházejí nanomateriály široké uplatnění. [3] [4]

Nanomateriály byly používány již před 4500 lety, kdy lidé využívaly azbestová nanovlákna k vyztužení keramických směsí. Staří Egyptané používali nanočástice PbS ve složení na barvení vlasů. Jedním z nejzajímavějších příkladů je Lykurgův pohár. Tento pohár představuje nejstarší slavný příklad dichroického skla demonstrováný Římany ve 4. století našeho letopočtu. Dichroické sklo se na přímém světle jeví jako zelené, zatímco při osvětlení

vykazuje červenofialovou barvu. Dichroismus poháru analyzovaný v roce 1990 vědci pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) je způsoben přítomností nanočástic stříbra a zlata. [5] [6]

Nanomateriály můžeme rozdělit podle velikosti a tvaru do 4 základních tříd. První třídou jsou zero-dimenzionální neboli 0D nanomateriály, které mají všechny své rozměry pod 100 nm. Do této třídy řadíme nanočástice, nanotyčinky a kvantové tečky. Druhou třídu označujeme jako jednorozměrné či 1D nanomateriály jejichž jeden rozměr je v nanoměřítku a dva rozměry jsou mimo nanoměřítko. Mezi 1D nanomateriály patří nanorody, nanotrubic, nanodrátka a nanovlákna. Dvourozměrné neboli 2D nanomateriály, jsou materiály jejichž dva rozměry jsou v nanoměřítku a jeden rozměr je mimo nanoměřítko. 2D nanomateriály zahrnují nanofilmy, nanovrstvy a nanopovlaky. Trojrozměrné (3D) nanomateriály mají všechny tři rozměry nad 100 nm. Mezi 3D nanomateriály patří nanokompozity, svazky nanotrubic a svazky nanodrátků. [3] [4] [7]

Nanomateriály se vyskytují hojně všude kolem nás. Zdroje nanomateriálů můžeme rozdělit do tří kategorií na základě jejich původu. První kategorií jsou náhodné nanomateriály, které vznikají náhodně při průmyslových i přírodních procesech jako vedlejší produkty. Příkladem náhodných nanomateriálů při průmyslových procesech jsou nanočástice produkované z výfukových plynů motorů vozidel, výpary ze svařování či spalovací procesy. Z přírodních procesů jde o fotochemické reakce, sopečné erupce, prachové bouře, lesní požáry a vypařování vod z oceánů. Další kategorií jsou umělé nanomateriály vyrobené lidmi s požadovanými vlastnostmi pro dané aplikace. Tato kategorie zahrnuje jednoduché spalování při vaření, výfukových plynů ve vozidlech, svařování či chemická výroba. Poslední kategorií jsou přirozeně vyrobené nanomateriály, které se vyskytují v živých organismech mikroorganismů, tělech organismů, hmyzu, rostlin, zvířat a lidském těle. [8]

2.1 Metody přípravy nanomateriálů

Nanomateriály lze připravit pomocí dvou metod – „**top-down**“ (**zhora dolů**) a „**bottom-up**“ (**zdola nahoru**). Metody top-down jsou založené na dispergaci na menší částice. Mezi tyto metody zahrnujeme mletí či laserovou ablací. Při bottom-up je proces opačný, nanočástice jsou připraveny z malých molekul. [9]

2.1.1 Top-down metody

Top-down metody jsou destruktivní metody, kdy dochází k rozkladu sypkého materiálu na malé nanočástice, které se dále přeměňují na nanomateriály. Hlavní nevýhodou těchto metod je obtížné získávání požadované velikosti a tvaru částic. Příkladem těchto metod je mechanické mletí, laserová ablace, tepelný rozklad (termolýza), naprašování, nanolitografie. [9] [10]

- **Mechanické mletí**

Mechanické mletí je jednoduchá a hojně rozšířená top-down metoda při které vznikají nanočástice otěrem. Sypký materiál se umístí do uzavřené nádoby společně s kuličkami ze skla, keramiky či nerezové oceli. Kuličky tvoří při míchání smykovou sílu a přeměňují sypký materiál na malé částice nanomateriálu. Mechanické mletí může probíhat v inertní atmosféře, nejčastěji plynného dusíku. Sypký materiál je umístěn do vysokoenergetického kulového mlýnu, ve kterém se rozpadá na drobnější částice. [9] [11]

- **Laserová ablace**

Metoda laserové ablace využívá k přípravě mikro/nano struktur z povrchu substrátu silným laserovým paprskem o vysoké intenzitě. Laserová ablace se běžně provádí zaostřením laserového paprsku na kovový terč v kapalině, nejběžněji acetonu, ethanolu, vodě či chloroformu. Dochází k vytvoření páry obsahující kapičky roztaveného kovu za vzniku nanočástic. Morfologii a vlastnosti nanočástic lze upravit pomocí nastavení intenzity laseru nebo volbou kapalného média. [9]

- **Tepelný rozklad (termolýza)**

Tepelný rozklad je endotermický děj, při kterém dochází k produkci tepla. Teplo způsobí přerušování chemické vazby v molekule za vzniku menších molekul. Tato metoda je oblíbená pro výrobu stabilních monodisperzních suspenzí, které mají schopnost samouspořádání. Metoda tepelného rozkladu má oproti ostatním metodám řadu výhod. Metoda nevyžaduje použití rozpouštědel, jednoduchá kontrola tloušťky filmu a je vhodná pro materiály s nízkým bodem tání. [9]

2.1.2 Bottom-up metody

Metody bottom-up jsou konstruktivní metody při které vznikají nanočástice s dobře definovaným tvarem z částic malých rozměrů. Příkladem metod jsou chemická depozice par (CVD), sol-gel metoda, hydrotermální metoda nebo metoda koprecipitace. [12]

- **Chemická depozice z plynné fáze (CVD)**

Principem CVD je nanášení tenkého filmu plynných reaktantů na substrát v reakční komoře. [10] Při kontaktu plynu s ohřátým substrátem dojde k chemické reakci a k vytvoření tenkého filmu na substrátu. Proces je doprovázen produkcí vedlejších chemických produktů, které jsou toxické, samozápalné nebo žíravé. Hlavní výhodou CVD je nanášení filmů o vysoké čistotě s relativně rychlým nanášením. [12]

- **Sol-gel metoda**

Sol-gel metoda je široce využívaná chemická metoda k přípravě nanočástic stejné velikosti. [13] Principem sol-gel metody je rozpuštění prekursoru, alkoxid kovu ve vodě nebo alkoholu, což vede ke vzniku roztoku hydroxidu. Následně se roztok hydroxidu zahříváním a mícháním přemění na gel. Nakonec se gel vysuší pomocí vhodných metod na prášek jemné krystalové povahy. Metoda je vhodná pro přípravu skleněných a keramických materiálů za nízké teploty. Hlavní výhodou je nízká cena a čistota produktů. [4] [9] [13]

- **Hydrotermální metoda**

Principem hydrotermální metody je reakce pevného materiálu s vodným roztokem při vysoké teplotě a tlaku za vzniku usazování částic. Reakce probíhá v ocelové tlakové nádobě (autoklávu), kde lze definovat teplotu a tlak. Výhodou hydrotermální metody jsou kontrola velikosti částic a šetrnost k životnímu prostředí. [9]

- **Metoda koprecipitace**

Jde o nejzákladnější metodu pro přípravu široké škály nanomateriálů. Principem metody koprecipitace je srážecí reakce dvou a více kationtů v homogenním roztoku. Celá reakce probíhá v alkalickém prostředí, přidáním redukčního činidla jako je amoniak, hydroxid sodný a další. Vzniklá sraženina se nechá stárnout pro vytvoření větších částic. Následně je nutné pro získání čistých částic a odstranění kontaminantů promýt ethanolem, destilovanou vodou nebo jiným rozpouštědlem. Konečným krokem je žíhání nebo kalcinace vedoucí ke vzniku nanomateriálu o požadované krystalické struktuře. Nevýhodou metody

koprecipitace je použití mnoha chemikálií, které mohou přispívat ke vzniku nebezpečného odpadu. [9]

2.2 Vlastnosti nanomateriálů

Optické vlastnosti nanomateriálů výrazně závisí na velikosti koloidních částic v soustavě. Při dopadu elektromagnetického záření na koloidní soustavu dochází k pravé absorpci a rozptylu dopadajícího záření. [1] Typická vlastnost pro koloidní soustavy je jejich charakteristická barva, kterou způsobuje stupeň disperzity částic, tvar částic a také jejich struktura. [14]

2.2.1 Absorpce záření

Během absorpce záření dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření, které vede ke změně energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. [1] Při absorpci se zvyšuje energie molekul systému, která se přemění na energii tepelnou. [1] Absorpci kvantitativně popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (1)$$

kde A je absorbující látka, I je intenzita prošlého záření látkou, I_0 je intenzita dopadajícího světla na látku, ε je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka absorpční vrstvy. [1]

U koloidních soustav Lambert-Beerův zákon závisí na velikosti částic, což lze pozorovat ve spektru. Absorpční spektra se snižující se velikostí částic posouvají ke kratším vlnovým délkám. [1]

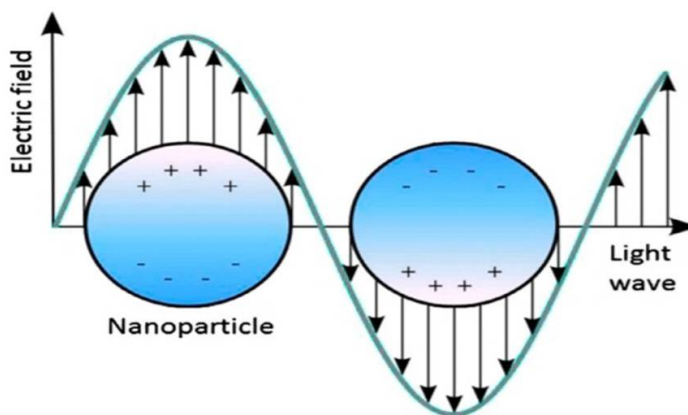
2.2.2 Rozptyl záření

Druhým optickým jevem je rozptyl záření. Rozptyl je složitý jev, který zahrnuje odraz, ohyb, lom a interferenci světla. [1] Při rozptylu na rozdíl od absorpce nedochází k pohlcení kvanta světelné energie a ke změně energetických stavů, ale dochází k náhodnému vyzáření všemi směry. Tento jev popsal v 19. století kvantitativně popsal Tyndall, podle kterého nese název Tyndallův jev. Ve svých experimentech zaznamenal efekt rozšiřujícího se paprsku ve tvaru kužele, který prochází disperzním prostředím. Rozptyl světla na koloidních částicích popsal v roce 1871 Rayleigh. Rayleighova teorie je však omezena jen na velmi malé částice kulovitěho tvaru. Pokud nahradíme klasický zdroj světla koherentním zdrojem, laserem, dochází při jeho průchodu částicemi k zesílení interference,

kteřá způsobí zesílení intenzity rozptýleného záření. Tento jev nazýváme Dynamický rozptyl světla (DLS), který se využívá pro stanovení velikosti částic. [1] [15]

2.2.3 Povrchový plasmon

Další optickou vlastností nanočástic, především kovových, je silná interakce s viditelným světlem, která způsobuje excitaci povrchového plasmonu. Plasmon popisuje kolektivní oscilaci volných elektronů v kovech. [16] [17] Při dopadu elektromagnetického záření jsou volné elektrony v kovu poháněny střídavým elektrickým polem k oscilaci ve stejné fázi. Tento jev je známý jako **povrchová plasmová rezonance (SPR)**. [18] [19] Kovové nanočástice, které mají velikost menší, než je vlnová délka dopadajícího světla, dochází při excitaci světlem ke koncentraci povrchového náboje na povrchu nanočástice. Dosažení rezonančního stavu nastane tehdy, pokud je frekvence kolektivní oscilace stejná jako intenzita dopadajícího světla. Tento jev nazýváme jako **lokalizovaná povrchová plasmová rezonance (LSPR)**. LSPR ovlivňuje několik faktorů, jako jsou velikost, tvar a geometrie plasmonických nanočástic, dále dielektrické vlastnosti okolního prostředí a mezičásticové vazebné interakce. Jelikož povrchový plasmon vede k intenzivní absorpci světla, nachází plasmonické nanočástice široké uplatnění v optoelektronice a katalýze. [19]

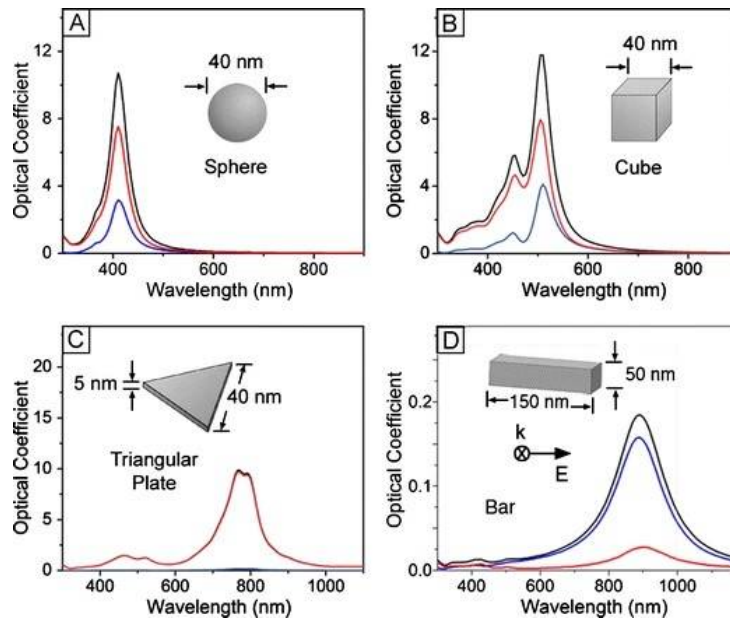


Obrázek č. 1: Schéma povrchové plasmové rezonance (SPR) [20]

S rozvojem nanotechnologií lze připravit plasmonické nanočástice kovů pomocí různých chemických metod, nejčastěji jde o koloidní syntézy. Výhodou těchto metod je příprava plasmonických nanočástic s požadovanými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Koloidní syntéza umožňuje výběr různých redukčních činidel, rozpouštědel či stabilizujících látek pro přípravu plasmonických nanočástic s řízenou kontrolou tvarů a velikostí, které lze dobře optimalizovat pro další širší aplikace. [19]

Optické a elektronické vlastnosti plasmonických nanočástic kovů výrazně ovlivňuje faktor velikostního omezení vodivostních elektronů. Velikostní efekty ovlivňují polohu, šířku kolektivní koherentní excitace volných elektronů neboli vlnovou délku (pás rezonance) povrchových plasmonů. V případě kovových nanočástic existují dva velikostní efekty, a to vnější a vnitřní. Vnější (elektrodynamický) efekt velikosti je způsoben zpomalením elektromagnetických vln a je popsán Mieovou teorií. Vnitřní efekt velikosti je způsoben uzavřením vodivostních elektronů uvnitř nanočástice, který vede k rozptylu elektronů na povrchu nanočástice. LSPR nanočástic kovů je charakterizován absorpcí a rozptylem, označované jako extinkce, na specifických rezonančních vlnových délkách. Plasmonické vrcholy extinkčního spektra konkrétní nanočástice závisí na velikosti a tvaru nanočástice. Se snižující se velikostí nanočástic dochází ke snižování absorpčního maxima. [21] [22] [23]

Tvarová symetrii nanostruktur ovlivňuje rezonanci plasmonu, kdy počet vrcholů koreluje s počtem způsobů polarizace. Jako příklad lze uvést vrcholy nanočástic stříbra. U jednotlivých tvarů nanostruktur může symetrie i ostrost rohu změnit povrchovou polarizaci i vrchol LSPR. Tvarová symetrie ovlivňuje i intenzitu rezonančního vrcholu, pokud jsou povrcové náboje na nanočástici odděleny zrcadlovou symetrií, tím bude větší intenzita dipólové rezonance. Na **obrázku č. 2** lze vidět extinkční, absorpční a rozptylová spektra. Nanokuličky o velikosti 40 nm vykazují ve spektru pouze jeden plasmonický pík při vlnové délce 410 nm. Nanokrychle má tři plasmonické píky a nejintenzivnější pík je posunutý oproti nanokouly do červené oblasti o 100 nm. Trojúhelníkové nanodestičky a nanobary vykazují také červený posun. Obecně lze říci, že klesající symetrie znamená více plasmonických píků ve spektru. [22] [24]



Obrázek č. 2: Schéma UV/VIS extinkce (černá), absorpční (červená) a rozptylová (modrá) spektra ilustrující vliv tvaru a intenzity píků na způsob polarizace [22]

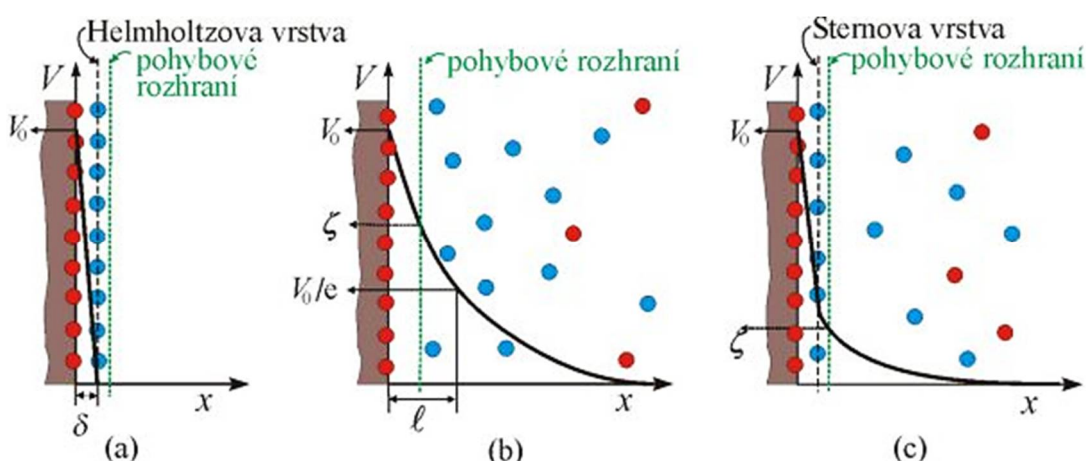
2.2.4 Elektrické vlastnosti nanomateriálů

Koloidní soustavy nesou na svém povrchu elektricky nabitě částice disperzní fáze, které se pohybují vůči disperznímu prostředí, takový jev nazýváme jako elektrokinetické jevy. Elektrický náboj můžeme získat ionizací povrchových vrstev, v případě krystalů rozpuštěním iontu mřížky nebo adsorcí iontů či rozpuštěním krystalu. Elektrický náboj na povrchu částice vytváří elektrické pole, v jehož blízkosti dochází k uspořádání opačně nabitých iontů. Vzniká útvar složený ze dvou vrstev opačně nabitých iontů označovaný jako **elektrická dvojvrstva**. [1] [2] [25]

- **Elektrická dvojvrstva**

Základní teorii elektrické dvojvrstvy vypracoval Helmholtz na základě podobnosti uspořádání deskového kondenzátoru. Náboj na povrchu částice tvoří jednu vrstvu, která je vykompenzována opačně nabitým nábojem a vzniklý útvar složený ze dvou vrstev opačně nabitých iontů se nazývá elektrická dvojvrstva. Elektrická dvojvrstva se skládá ze dvou hlavních částí. První vrstva iontů, která určuje povrchový náboj částice se nazývá vnitřní (kompaktní) vrstva. Vrstva s opačně nabitými ionty se nazývá vnější (difúzní) vrstva. Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy je nedostačující, a proto ji později doplnili Goüy a Chapman. Podle jejich teorie ionty na povrchu částice nemohou k sobě vázat ekvivalentní množství protiiontů ve vnější vrstvě, ale jsou volně rozptýleny v celém objemu kapalné fáze

vlivem difúze. Tato představa elektrické dvojvrstvy je taktěž nedostačující, jelikož autoři neuvažovali se skutečnými rozměry iontů. Poslední teorii elektrické dvojvrstvy navrhnul Stern, ve které zahrnul skutečné rozměry iontů. Podle Sterna je elektrické dvojvrstva tvořena těsně přiléhající vrstvou protiiontů tzv. Sternovou dvojvrstvou, která je tvořena ionty vázanými adsorpčními silami a společně s ionty na povrchu částice tvoří vnitřní (kompaktní) vrstvu. Protiionty vzdálenější od částice jsou přitahovány elektrostatickými silami a tvoří vnější (difúzní) vrstvu. Při pohybu elektrické dvojvrstvy vůči nepohyblivému disperznímu prostředí se kompaktní vrstva iontů s částicí pohybuje, přičemž difúzní vrstva se s částicí nepohybuje. Rozhraní mezi pohyblivou a nepohyblivou částí odděluje pohyblivé rozhraní. Elektrokinetický potenciál existující ve vzdálenosti od povrchu částice se nazývá jako ζ -potenciál. O velikosti ζ -potenciálu rozhoduje adsorpce iontů, iontová síla roztoku či koncentrace. [1] [15] [26]



Obrázek č. 3: Modely elektrické dvojvrstvy: (a) Helmholtzovův model, (b) Gouyův-Chapmanův model, (c) Sternův model [26]

2.3 Aplikace nanomateriálů

Využití nanomateriálů v posledních desetiletích výrazně vzrostla. Hlavní pokrokem je syntéza nanočástic různé velikosti a tvaru. Díky svým unikátním fyzikálním a chemickým vlastnostem jako je velikost, tvar, plocha povrchu či reaktivita vykazují nanomateriály široké uplatnění v různých oblastech, například v katalýze, medicíně, životním prostředí, elektronice, senzorce, energetice či kosmetice. [27]

Voda je základní potřebnou a důležitou složkou všech živých tvorů na Zemi. Pokrývá 71 % zemského povrchu, avšak méně než 1 % je dostupné pro lidskou potřebu. Vodní zdroje

v důsledku rychlé industrializace jsou kontaminovány ionty těžkých kovů, viry, bakteriemi či radionuklidy, které jsou pro lidský organismus nebezpečné. Z takto znečištěných vod se stávají odpadní vody, proto je nutné je pomocí různých technik čistit. Nejúčinnější technikou je adsorpce iontů těžkých kovů z roztoků pomocí zeolitů, aktivního uhlí, jílových materiálů. Jelikož je tato technika vysoce nákladová, začínají se využívat široce používané nanočástice. Prvním příkladem jsou například magnetické nanočástice pro adsorpci kovů a organických sloučenin. V současné době se však přechází k tzv. zelené nanotechnologii. Stříbrné nanočástice se používají jako antimikrobiální činidla. Nanočástice se naváží na buněčnou membránu, to vede k buněčné lýze. Nanočástice stříbra se využívají při snižování biologického znečištění, jako účinný dezinfekční prostředek k čištění odpadních vod a k zachycení bakterie *E. coli*. Nejpoužívanějším nanomateriálem je TiO_2 , který je méně toxický pro člověka a životní prostředí. Výhodou TiO_2 je vysoká fotosenzitivita. Pomocí fotokatalýzy lze rozložit organické znečišťující látky jako jsou pesticidy, barviva, polymery a další. Mezi další používané nanomateriály k čištění odpadních vod se používají nanočástice železa, nanočástice oxidů železa či uhlíkové nanomateriály. [28]

Dalším příkladem je využití nanomateriálů v medicíně, konkrétně ve fototermální terapii (PTT) pro léčbu rakoviny. Rakovina je v současné době nejzávažnější zdravotní onemocnění, které vede k úmrtí po celém světě. Mezi nejčastější typy rakoviny patří rakovina plic a ženského prsu. [29] Rakovina v lidském organismu vzniká akumulací genetických mutací v buněčné DNA. [30] Nejběžnějšími a standartními technikami pro léčbu rakoviny je chirurgie, ozařování a chemoterapie. Tyto techniky mohou mít řadu omezení, jako je špatná poloha nádoru, názor a zdravotní stav pacient. V poslední době stoupá nárůst nanomedicíny využívající nanočástice v kombinaci s tepelnou terapií. Fototermální terapie je technika k odstranění poškozených buněk nebo tkání z lidského těla za využití vnějších elektromagnetických vln a zvýšeného tepla. PPT nejčastěji využívá radiofrekvenci, mikrovlnou frekvenci nebo laserové světlo. [29] Dodané teplo vnějším ozářením má za úkol rovnoměrně zvýšit teplotu v nádorové tkáni a ochránit zdravé buňky. Poškození nádorové buňky nastává při teplotě 41 °C. [30] Výhodou PPT oproti klasickým technikám je flexibilita, nízká cena a minimální invazivita. [29]

Nanomateriály získávají velkou pozornost i v katalýze. Katalýza je široce využívaná disciplína ve vědě a průmyslu, na které závisí více než 90 % chemických a průmyslových procesů. [31] Katalyzátory přeměňují substráty na požadované produkty. Využívají se v mnoho chemických procesech v různých průmyslových oblastech, jako je petrochemie,

farmacie či sanace životního prostředí. V poslední době roste použití nanočástic ušlechtilých kovů v katalýze, díky jejich fyzikálním a chemickým vlastnostem. [7] [32] Nanokatalýza využívá nanomateriály k urychlení chemických reakcí. Nanočástice kovu vykazují vysokou katalytickou aktivitu díky svému vysokému povrchu. [7] Nanočástice nejsou rozpustné v reakční směsi, proto jsou kombinací heterogenní katalýzy, tak i homogenní katalýzy. Velkou výhodou nanokatalýzy je možnost řízení velikosti, tvaru a složení nanočásticových katalyzátorů. [32]

3 Nanočástice stříbra

Stříbro a jeho sloučeniny se používá již po tisíce let, zejména pro své antibakteriální účinky. Již staří Řekové a Římané používali stříbrné přebory a další předměty, které označovali jako zdraví prospěšné. Stříbro bylo hojně využíváno v medicíně k léčbě vředů a hojení ran. Během 20. století se od stříbra začalo ustupovat a bylo nahrazeno antibiotiky. Avšak v dnešní době, kdy bakteriální rezistence vzrůstá se opět stříbru začíná věnovat pozornost. Nanočástice stříbra, díky svým unikátním vlastnostem mají uplatnění v mnoha oblastech, jako je medicína, katalýza, senzory a skladování energie. [33] [34] Hlavním přínosem je příprava nanočástic s kontrolou velikosti a tvaru částic. Což je hlavní výhoda, kdy pro každou aplikaci můžeme připravit nanočástici o požadovaném tvaru. [35] Jednou z unikátních vlastností kovových nanočástic je lokalizovaná plazmová rezonance (LSPR), díky které lze připravit různé barvy koloidních disperzí nanočástic. [36]

3.1 Příprava nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra lze připravit pomocí dvou metod – „top-down“ a „bottom-up“. Metody top-down jsou založené na dispergaci na menší částice. Při bottom-up je proces opačný, nanočástice jsou připraveny z malých molekul. [33] [37] Tyto metody jsou podrobněji popsány v **kapitole 2.1**.

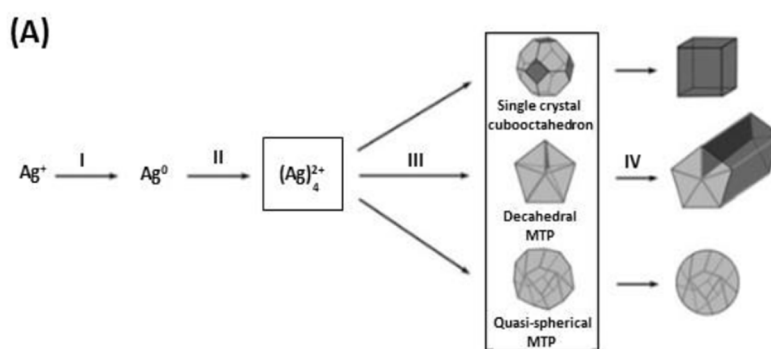
V současné době se nejčastěji nanočástice připravují chemickou redukcí, kterou využívám i své diplomové práci. Nejběžnější chemickou reakcí je dvoustupňová redukce amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ pomocí různých redukčních činidel, jako jsou tetrahydridoboritan sodný, citrát nebo sacharidy v přítomnosti stabilizátorů. Redukce pomocí redukčního činidla NaBH_4 spočívá v přípravě malých zárodků nanočástic stříbra redukcí silnějším redukčním činidlem, tetrahydridoboritanem sodným. Připravené nanočástice stříbra mají rozměry 10-14 nm. [38]

Nanočástice stříbra s řízenou velikostí lze připravit jedнокrokovým procesem pomocí Tollensova procesu. Redukce amoniakálního komplexu stříbra pomocí redukujících sacharidů (glukóza, xylóza, fruktóza či maltóza). Tímto procesem lze připravit nanočástice stříbra o velikosti v rozmezí 50-200 nm. K dalšímu snížení velikosti částic stříbra je možné změnou pH reakčního systému a využitím dalších redukujících sacharidů. Tollensův proces je díky použití netoxických chemikálií šetrný k životnímu prostředí. [39] [40] [41]

Další využívané redukční činidlo je citrát trisodný nebo kyselina askorbová. Prekurzorem je AgNO_3 , který uvolňuje Ag^+ ionty v roztoku, následně dochází k redukci stříbra pomocí citrátu a dále ke stabilizaci připravených nanočástic stříbra. Touto metodou jsou připravovány polydisperzní nanočástice. Velký vliv na tvar a velikost částic má hodnota pH a teplota. Kyselost roztoku silně ovlivňuje tvar nanočástic. Při vysokém pH je v roztoku přítomnost sférických a tyčinkovitých částic. [36] Redukce citrátem probíhá za zvýšené teploty oproti redukci tetrahydriboritanem sodným. [42]

Syntéza anizotropických nanočástic stříbra budí velký zájem, protože strukturní, optické, elektronické a katalytické vlastnosti se liší od sférických nanočástic stříbra. Jedním z příkladů je příprava stříbrných nanorodů, které jsou syntetizovány redukcí AgNO_3 tetrahydridoboritanem sodným v přítomnosti citrátu s následným růstem semen na nanorodech v přítomnosti kyseliny askorbové a cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB). Velkou zajímavostí je příprava stříbrných nanodestiček, které mají vysoký stupeň anizotropie. Příprava nanodestiček je podobná jako při přípravě nanorodů. [36]

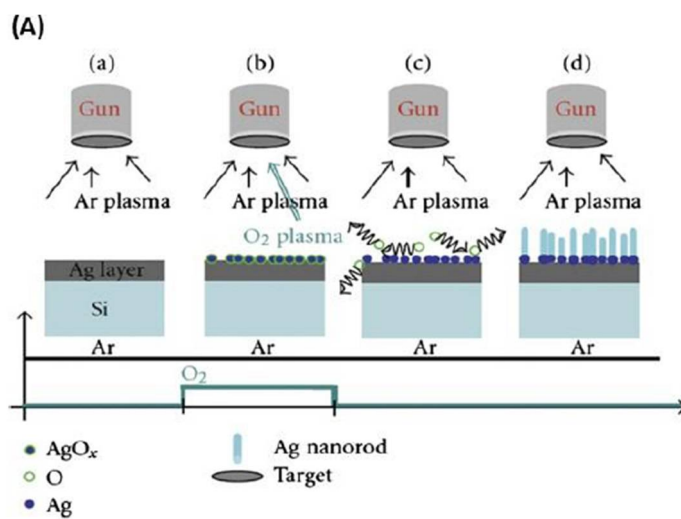
Dalším příkladem je syntéza stříbrných nanokostek, nanotyčinek, nanodrátků či nanokuliček polyolovým procesem, při kterém dochází k redukci stříbra díky hydroxlovým skupinám ethylenglykolu. Alkohol působí zároveň jako rozpouštědlo i redukční činidlo. Nakonec se přidá polyvinylpyrrolidon (PVP), jehož úkolem je vyrobit krychlový tvar nanočástic. [36]



Obrázek č. 4: Znárodnění (I) redukce Ag^+ polyolovým procesem; (II) tvorba shluků Ag ; (III) nukleace semen a (IV) růst semen do nanokostek, nanotyčinek, nanodrátků, nanokuliček [36]

Syntéza nanotyčinek může být provedena pomocí metody nazývané oxidační redukční růst. Na povrch oxidu křemičitého se nanese tenký stříbrný film pod prouděním plynného argonu. Poté se během naprašování, při teplotě 200 až 300 °C, vytvoří zárodky

oxidu stříbrného. Oxid stříbrný se působení teploty rozpustí a uvolní se kyslík. Stříbrné nanorody rostou bez kyslíku. [36]



Obrázek č. 5: Znárodnění syntézy stříbrných nanotyčinek metodou oxidační redukční růst [36]

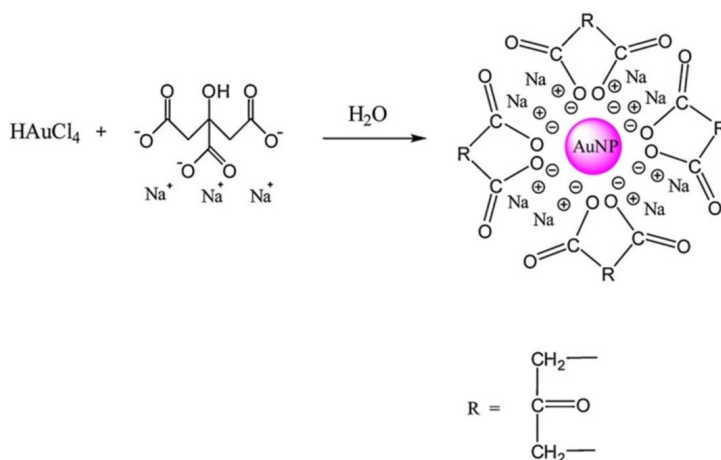
4 Nanočástice zlata

Nanočástice zlata byly používány již v historii ve sklářství. Roku 1612 popsal soly koloidního zlata sklář a alchymista Antonio Neri. V druhé polovině 17. století začali skláři využívat koloidní zlato na výrobu červeného rubínového skla. První syntézu koloidu zlata redukcí vodného roztoku HAuCl_4 provedl v roce 1857 Faraday. Nanočástice zlata podobně jako nanočástice stříbra mají v současnosti velký aplikační potenciál. Zlaté nanočástice mají uplatnění v mnoha oblastech, jako je katalýza, optoelektronika či fototerapie. [34]

4.1 Příprava nanočástic zlata

Zlaté nanočástice se připravují obdobně jako nanočástice stříbra chemickou redukcí. Zlato se vyskytuje v oxidačním stupni mezi -1 a +5, ale nejčastěji +1 a +3. Principem syntézy nanočástic zlata je přidání redukčního činidla pro redukcí Au^{3+} či Au^+ na Au^0 . Hlavní parametry ovlivňující konečný stav syntézy je reakční teplota, čas a typ či množství látek. Nejběžnější používanou surovinou je kyselina chlorozlatitá HAuCl_4 . nejčastějšími redukčními činidly jsou tetrahydridoboritan sodný, kyselina askorbová, citrát sodný, peroxid vodíku a další. Některé redukční činidla působí rovněž jako stabilizátory. [43]

Nejnámější metodou přípravy nanočástic zlata je Turkevich-Frens syntéza. Syntéza probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku je citrát oxidován na dikarboxylový aceton, který je zároveň stabilizačním činidlem. Ve druhém kroku zlatité soli redukované na zlatou sůl, která agreguje na atomech Au^0 za vzniku nanočástic zlata. Velikost zlatých částic připravených touto metodou ovlivňuje hodnota pH roztoku a reakční teplota. [44] [45]



Obrázek č. 6: Schéma syntézy nanočástic zlata pomocí Turkevichovy metody [44]

Natan a kol. modifikoval metodu za využití citrátu jako stabilizátoru a tetrahydridoboritanu jako redukční činidlo. Díky této metodě byly připraveny nanočástice o velikosti 6 nm. Při syntéze nanočástic zlata je možné použití kyseliny askorbové jako redukčního činidla. [44]

Další významnou metodou pro syntézu nanočástic zlata je Brust-Schiffrinova metoda navržená roku 1994. Jde o dvoufázový proces, kdy je vodný roztok zlata přenesen do organického rozpouštědla, nejčastěji toluenu, za pomoci činidla tetraoktylamonium bromidu (TOAB) pro přenos fázi. Následně probíhá redukce borohydridem sodným v přítomnosti alkanthiolu. Připravené nanočástice touto metodou mají velikost 1,5-5 nm. [44]

5 Chemická kinetika

Chemická kinetika je jeden z oborů fyzikální chemie, který zkoumá rychlosti chemických reakcí v závislosti na reakčních podmínkách (teplota, koncentrace reaktantů, druh katalyzátoru) a reakčními mechanismy (posloupnosti reakčních kroků vedoucích k žádané změně). [46] Kinetiku lze podle počtu fází rozdělit na homogenní a heterogenní reakci. Homogenní reakce probíhá uvnitř jediné fáze, přitom heterogenní reakce probíhá na fázovém rozhraní. Hlavní veličinou popisující chemickou kinetiku je reakční rychlost. Rychlost reakce je definovaná jako časová změna rozsahu reakce:

$$J = \frac{d\zeta}{d\tau}, \text{ kde } d\zeta = \frac{dn_i}{v_i} \quad (2)$$

kde dn_i je změna v látkovém množství látky i způsobenou za $d\tau$ uvažovanou reakcí, v_i je stechiometrický koeficient složky i . [46]

Takto definovaná reakční rychlost je pro praktické účely značně nevýhodnou, jelikož se jedná o extenzivní veličinu. Po převedení na veličinu intenzivní se reakční rychlost definuje v jednotkovém objemu:

$$r = \frac{d\zeta}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{V \cdot d\tau} \quad (3)$$

Reakční rychlost může být vyjádřena pomocí jiných veličin, například koncentrace. Avšak časová změna koncentrace je mírou reakční rychlosti pouze tehdy, probíhá-li reakce za konstantního objemu nejčastěji v uzavřeném reaktoru. [46]

Reakční rychlost závisí především na struktuře výchozích látek, které spolu reagují. Aby mohlo dojít k výměně nebo sdílení elektronů za vzniku reakčních produktů, musí dojít k těsnému přiblížení částic reaktantů. Reakční rychlost je ovlivněna několika faktory, které zvyšují pravděpodobnost takového kontaktu částic reaktantů. Mezi faktory řadíme zvýšení koncentrace, teploty a zvětšení povrchu. Vztah závislosti reakční rychlosti na teplotě a koncentraci popisuje, tzv. rychlostní rovnice:

$$r = k_c(T) \cdot f(c_i, \dots), \text{ popř. } r = k_p(T) \cdot f(p_i, \dots) \quad (4)$$

Veličiny k_c a k_p jsou rychlostní konstanty. Rychlostní konstanta je číselně rovna rychlosti reakce při jednotkových koncentracích. Rychlostní konstanta, jak již bylo zmíněno, může

být ovlivněna několika faktory. Jedním z nich je teplota. Teplotní závislost rychlostní konstanty je popsána Arrheniem:

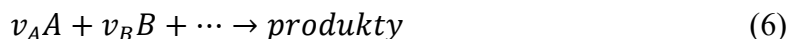
$$k = A \cdot e^{-E^*/RT} \quad (5)$$

kde konstanta A je předexponenciální faktor, E^* je Arrheniova aktivační energie. Rychlostní konstanta stoupá s rostoucí teplotou. Podle zjištěného empirického pravidla bylo zjištěno, že zvýšením teploty o 10 °C vzroste reakční rychlost dvakrát až čtyřikrát. [46]

Rychlostní konstanta je násobným faktorem, což znamená, čím je rychlostní konstanta větší, tím rychleji reakce probíhá. Jednotka u reakce prvního řádu je s^{-1} . Jednotka rychlostní konstanty druhého řádu je $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. U reakcí s necelistvými řády je zavedeno bezrozměrných koncentrací, tedy vztažených na standardní jednotkovou koncentraci. Potom má rychlostní konstanta libovolný řád reakce jednotku $čas^{-1}$. [25]

5.1 Řád reakce

Koncentrační funkce jednotlivých homogenních reakcí lze vyjádřit jako součin mocnin koncentrací (parciálních tlaků) jednotlivých výchozích složek. Pro chemickou reakci:



Má kinetická rovnice tvar

$$r = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \text{ popř. } r = k_p \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad (7)$$

kde c_A, c_B , popř. (p_A, p_B) jsou okamžitými koncentracemi (parciálními tlaky) výchozích látek, exponenty α a β jsou řády reakce dílčích složek a určují experimentálně. [46]

Řád reakce je dán součtem dílčích reakčních řádů. Řád reakce vyplývá z empiricky nalezené rychlostní rovnice, proto může nabývat nejrůznějších hodnot a nedává informaci o mechanismu reakce. [46]

5.1.1 Reakce nultého řádu

U reakcí nultého řádu platí, že rychlost reakce nezávisí na koncentraci reaktantů. Kinetika je vyjádřena rychlostní rovnicí po integraci tímto vztahem:

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

kde $[A]$ je okamžitá koncentrace látky, $[A_0]$ je výchozí koncentrace látky.

Reakcí nultého řádu se řídí mnoho reakcí, které jsou katalyzovány enzymy. Jestliže předpokládáme koncentraci výchozích látek o mnohem větší než koncentrace enzymu. [46] [47]

5.1.2 Reakce prvního řádu

Reakce prvního řádu chápeme jako reakce, ve které se účastní pouze jedna výchozí látka. Schematicky lze reakci prvního řádu vyjádřit pomocí jednoduché rovnice:



Pro reakce prvního řádu platí, že rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci výchozích látek. Kinetická rovnice má tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A \quad (10)$$

Rychlost je na počátku reakce velká vzhledem k velkému množství výchozí látky, která s klesajícím časem ubývá. [25]

Po integraci kinetické rovnice dostáváme vztah

$$-\ln c_A + \ln c_{A0} = k\tau \quad (11)$$

Jestliže dosadíme do rovnice (11) $c_A = c_{A0}/2$, získáme vztah pro poločas reakce

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (12)$$

Poločas reakce u reakcí prvního řádu závisí pouze na hodnotě rychlostní konstanty nikoli na počáteční koncentraci. Čím je hodnota rychlostní konstanty vyšší, tím kratší je poločas reakce. [25]

5.1.3 Reakce druhého řádu

Reakce druhého řádu lze interpretovat dvěma způsoby. V prvním případě lze uvažovat, že se chemické reakce účastní jedna výchozí látka. Pro tento případ uvažujeme chemickou reakci



Kinetická rovnice má tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2 \quad (14)$$

Po integraci této diferenciální rovnice dostaneme integrovaný tvar

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k\tau \quad (15)$$

Poločas reakce druhého řádu lze vyjádřit

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{A0}} \quad (16)$$

Poločas reakce druhého řádu závisí nejen na hodnotě rychlostní konstanty, ale i na počáteční koncentraci. [25]

Ve druhém případě se chemické reakce účastní dvě výchozí látky, přičemž oba dílčí řády reakce jsou rovny jedné. Uvažujeme chemickou reakci



Kinetická rovnice pro druhý řád reakce má tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_Ac_B \quad (18)$$

Jestliže jsou výchozí látky ve stechiometrickém poměru, pak kinetická rovnice přejde na tvar rovnice (14). Pokud však nejsou výchozí látky ve stechiometrickém poměru píšeme rovnici (18) ve tvaru

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - x) \quad (19)$$

Po integraci kinetické rovnice dostaneme tvar [25]

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = k\tau \quad (20)$$

5.1.4 Reakce pseudoprvního řádu

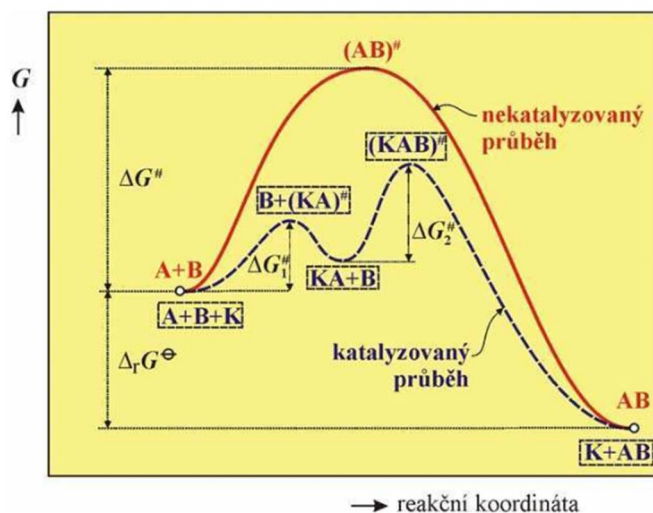
V určitých případech bývá výchozí látka B ve velkém přebytku. V čase τ bude koncentrace látky A rovna $c_A = c_{A0} - x$, přičemž koncentrace látky B zůstane nezměněna $c_B = c_{B0} - x \approx c_{B0}$. Kinetická rovnice má pak tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_Ac_B = k'c_A \quad (21)$$

kde $k' = kc_{B0}$. Dostali jsme stejnou kinetickou rovnici jako u reakce prvního řádu. Proto reakce pseudoprvního řádu nazýváme jako reakce s přebytkem jedné výchozí látky. [25]

6 Katalýza

Katalyzátory jsou látky, které snižují aktivační energii a tím zvyšují rychlost chemické reakce, přičemž nejsou reaktanty ani produkty. Katalyzátory tvoří spolu s výchozí látkou meziproducty, které se přeměňují na produkty a katalyzátor se uvolní v nezměněné podobě. Katalyzátor přítomný v chemickém ději neovlivňuje rovnovážný stav chemické reakce, ale ovlivňuje rychlost a výběr cesty reagujícího systému. [47] [48]



Obrázek č. 7: Znázornění nekatalyzované a katalyzované reakce [46]

Rozlišujeme dva základní typy katalyzátorů homogenní a heterogenní. Homogenní katalyzátor je ve stejné fázi jako výchozí látky, nejčastěji v plynné nebo kapalně. Příkladem homogenní katalýzy je hydroformylace alkenů, bazická a kyselá esterifikace nebo reakce katalyzované enzymy. Heterogenní katalyzátory jsou přítomny v odlišné fázi než fáze reakční směsi, nejčastěji na povrchu pevných látek. Heterogenní katalýza neprobíhá v objemu některé fáze, ale na fázovém rozhraní pevné a plynné fáze. [47] [48]

6.1 Heterogenní katalýza

Nejběžnější případ heterogenní katalýzy, kdy katalyzátor je pevná látka a reagující látky jsou v plynné fázi. Heterogenní katalýza probíhá na rozhraní dvou fází, kdy dochází k adsorpci reaktantu molekul plynu na povrch katalyzátoru. Adsorpce molekul plynu na povrchu katalyzátoru může probíhat dvěma způsoby. První způsob je fyzikální adsorpce neboli fyzisorpce, kdy se molekuly plynu adsorbují na povrch katalyzátoru vlivem mezimolekulárních sil. Fyzisorpce není selektivní, adsorpce látek nezávisí na jejich chemické povaze. Druhým způsobem je chemická adsorpce neboli chemisorpce, která se

uplatňuje v heterogenní katalýze. Při chemisorpci jsou molekuly plynné fáze k povrchu katalyzátoru pevně vázány působením valenčních sil povrchových molekul přítomných na katalyzátoru. Tyto síly vytváří elektronovou vazbu s adsorbovanou plynnou molekulou. Chemisorpce je selektivní, adsorpce látek závisí na jejich chemické povaze. Typickými adsorbenty jako nosiče pevných katalyzátorů jsou aktivní uhlí, oxid hlinitý či silikagel. Na tyto nosiče pevných katalyzátorů jsou adsorbovány kovy v disperzní formě. [25]

Heterogenní katalýza začíná adsorpcí molekul plynu (reaktantu) na aktivním místě povrchu pevného katalyzátoru. Uvažujme chemickou reakci



kde látka A je výchozí reaktant.

Látka A se adsorbuje na volné aktivní místo povrchu katalyzátoru L



Rovnovážná konstanta tohoto děje je dána vztahem

$$K_{ads} = \frac{c_{A.L}}{c_A c_{L_V}} \quad (24)$$

kde $c_{A.L}$ je koncentrace naadsorbovaného reaktantu $A.L$ a c_{L_V} je koncentrace volných aktivních center L_V . [25]

Pro vyjádření rovnovážné konstanty K_{ads} je potřeba určit koncentraci naadsorbovaného množství reaktantu $A.L$. K tomuto vyjádření lze využít bilanci aktivních center

$$c_{L_0} = c_{L_V} + c_{A.L} \quad (25)$$

kde c_{L_0} je celková koncentrace aktivních center. [25]

Koncentrace naadsorbovaného reaktantu $A.L$ pomocí experimentálně dostupných veličin lze vyjádřit spojením vztahu (26)

$$c_{A.L} = \frac{K_{ads} c_A c_{L_0}}{1 + K_{ads} c_A} \quad (26)$$

Stupeň pokrytí povrchu lze vyjádřit pomocí bezrozměrné veličiny θ . Pro daný katalyzátor je stupeň pokrytí dán poměrem počtu obsazených aktivních center k celkovému počtu aktivních center

$$\theta = \frac{c_{A,L}}{c_{L_0}} \quad (27)$$

Dosažením $c_{A,L}$ ze vztahu (26) dostaneme vztah pro stupeň pokrytí katalyzátoru θ ve tvaru

$$\theta = \frac{K_{ads}c_A}{1 + K_{ads}c_A} \quad (28)$$

Adsorbovaný plyn splňuje rovnici ideálního plynu ve tvaru

$$p_A = c_A RT \quad (29)$$

Pak můžeme tvar rovnice (28) přepsat do tvaru rovnice nazývané jako **Lagmuirova adsorpční izoterma**

$$\theta = \frac{b_{p_A}}{1 + b_{p_A}} \quad (30)$$

kde $b = K_{ads}/(RT)$.

Budeme-li uvažovat, že rychlost určujícím krokem je děj přeměny adsorbované výchozí látky na produkt. Uvažujme reakci



Rychlost tohoto děje má tvar kinetické rovnice

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_3\theta c_{L_0} = \frac{k_3 K_{ads} c_{L_0} c_A}{1 + K_{ads} c_A} \quad (32)$$

Při tomto ději rychlostní rovnice mohou nastat dva limitní případy. Pokud je hodnota c_A nízká je součin $K_{ads}c_A \ll 1$. V tomto případě je reakční rychlost úměrná součinu parciálního tlaku reaktantu a celkového množství katalyzátoru. Jestliže je hodnota c_A vysoká, pak je součin $K_{ads}c_A \gg 1$. Pak je reakční rychlost nezávislá na tlaku reaktantu. [25]

Heterogenní katalýza často využívá oxidy kovů jako katalyzátory. Heterogenní katalýza se používá v průmyslových aplikacích. Například v oblastech rafinace ropy, energetika a petrochemické procesy. [49]

6.1.1 Adsorpční rovnováha

Model kvantitativního popisu adsorpce navrhl Lagmuir. Lagmuirův model předpokládá, že k adsorpci dochází pouze na energeticky zvýhodněných místech, aktivních centrech, nikoli rovnoměrně na celém povrchu katalyzátoru. Všechna tato aktivní centra jsou stejná a vytváří se pouze jedna vrstva adsorbovaných molekul. Celková rychlost adsorpce r_A je v běžných vyjádřeních považována za rozdíl vlastní adsorpce r_{A+} a desorpce (zpětnému procesu) r_{A-}

$$r_A = r_{A+} - r_{A-} \quad (33)$$

Rychlost prvního děje je úměrná aktivitě adsorbující se plynné složky A, která určuje počet nárazů molekul na povrchu katalyzátoru za předpokladu ideálního chování plynu $a_A = p_A/p^{st}$, a koncentraci neobsazených aktivních center c_n . V případě rychlosti desorpce je úměrná koncentraci molekul A adsorbovaných na povrchu pevného katalyzátoru c_A

$$r_A = k_{A+} \cdot a_A \cdot c_n - k_{A-} \cdot c_A \quad (34)$$

kde k_{A+} a k_{A-} jsou rychlostní konstanty adsorpce a desorpce složky A na povrchu pevného katalyzátoru. Děje dospějí do rovnováhy, ať se látka adsorbuje na povrch zpočátku nepokrytý nebo ať se látka desorbuje z pokrytého povrchu. Rychlostní konstanty se rovnají

$$k_{A+} \cdot a_A \cdot c_n = k_{A-} \cdot c_A \quad (35)$$

Poměr rychlostních konstant adsorpce a desorpce je podobná rychlostní konstantě a v tomto případě se nazývá rovnovážná adsorpční konstanta K_A

$$K_A = \frac{k_{A+}}{k_{A-}} = \left(\frac{c_A}{a_A \cdot c_n} \right)_{rovn} \Rightarrow c_A = K_A \cdot a_A \cdot c_n \quad (36)$$

Koncentraci volných aktivních center můžeme určit z bilance

$$\begin{aligned} L &= c_n + c_A + c_B + \dots = c_n + K_A \cdot a_A \cdot c_n + K_B \cdot a_B \cdot c_n + \dots \\ &= c_n + \sum (K_i \cdot a_i \cdot c_n) \Rightarrow \\ &\Rightarrow c_n = \frac{L}{1 + \sum (K_i \cdot a_i)} \end{aligned} \quad (37)$$

Po dosazení c_n do vztahu c_A získáme obecný tvar Langmuirovy adsorpční izotermy

$$\frac{c_A}{L} = \frac{K_A \cdot a_A}{1 + \sum (K_i \cdot a_i)} \quad (38)$$

Tento tvar Langmuirovy adsorpční izotermy platí pro vyjádření rovnovážného adsorbovaného množství při adsorpci více složek. Poměr $c_A/L = \theta_A$ vyjadřuje podíl povrchu

obsazeného složkou A a je vyjadřován jako poměr adsorbovaného množství na jednotce hmotnosti tuhé látky v jednotkách mol/g, g/g nebo cm³/g ku maximálnímu adsorbovanému množství. [46]

7 Plasmonická fotokatalýza

Plasmonické nanočástice nachází široké uplatnění díky svým unikátním optickým vlastnostem. Jednou z těchto vlastností je interakce s viditelným zářením. Při dopadu elektromagnetického záření na nanočástici dochází k absorpci tohoto záření, přičemž dochází k excitaci povrchového plasmonu. Povrchový plasmon vykazuje kolektivní kmit volných elektronů na povrchu nanočástic. Excitace povrchového plasmonu nastane pouze za předpokladu splnění rezonanční podmínky. Plasmonová rezonance je však ztrátová a absorbovaná energie se rychle mění na teplo, což umožňuje výrazné fototermální zahřívání nanočástic. Při dopadajícím elektromagnetickým záření na nanočástice kovu s oscilujícími volnými elektrony při určitých frekvencích, které se navzájem shodují dochází ke zvýšení absorpce dopadajícího záření, kdy tento jev nazýváme lokalizovaná povrchová plasmonová rezonance (LSPR). Zahřívání plasmonických nanočástic lze uskutečnit vnějším zářením, například laserem. Ohřev nanočástic kovu je snadno laditelný, což lze použít pro velké množství aplikací jako jsou potenciální termální terapie rakoviny nebo heterogenní katalýza. [50] [51] [52]

Nejpoužívanějšími materiály v heterogenní fotokatalýze jsou nanočástice kovů (Ag, Au a Cu) díky jejich silné absorpci viditelného světla. Lokalizovaná povrchová plasmová rezonance nanočástic kovu v reakci zvyšuje absorpci světla, lokální elektrické pole a excitaci elektronů a děr. Povrchový plasmon nanočástic zahřívá místní prostředí, čímž zvyšuje přenos hmoty molekul a dále se zvyšuje rychlost reakce. Kov vykazuje přenos excitovaných elektronů a děr na rozhraní kov/tekutina, které zachycuje na povrchu, což zvyšuje kontaktní plochu s cílovými reaktanty, tím i rychlost reakce. Heterogenní katalýzu můžeme rozdělit do pěti nezávislých kroků:

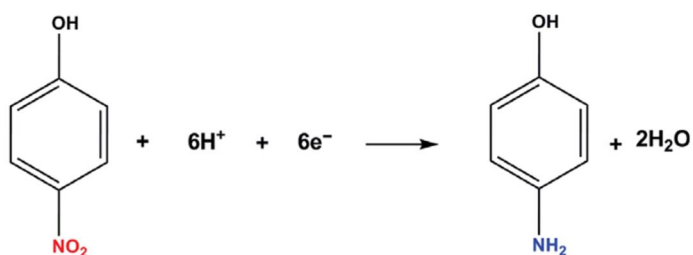
- Přenos reaktantů na povrch
- Adsorpce reaktantů
- Redoxní reakce v adsorbované fázi
- Desorpce z povrchu s následnou difúzí [53]

Klíčovým krokem heterogenní katalýzy před reakcí na povrchu je adsorpce reaktantů. S jejich následnou aktivací souvisí koncentrace na rozhraní, konfigurace adsorpce a síla adsorbujících se molekul reaktantu. Jestliže se reakce účastní více druhů reaktantů s různými funkčními skupinami, pak se molekuly s větším dipólovým momentem koncentrují blízko plasmonického katalyzátoru pomocí elektromagnetického pole. To vede k rychlejší adsorpci a aktivaci molekul reaktantu. Následně po aktivaci reaktantů je nutno překonat energetickou bariéru, která je nutná pro přerušení vazby a zahájení katalytických reakcí. Při termokatalýze je těžké určit místo vstupní energie, a to má za následek nerozlišující přenos energie do všech dostupných reakčních souřadnic a nespecifické aktivaci všech možných reakčních cest. V případě plasmonické fotokatalýzy můžeme změnou energie dopadajících fotonů přizpůsobit všechny reakční souřadnice. Zprostředkování aktivace adsorbátů je možné pomocí výsledného horkého elektronu, lokálního elektrického pole a optimalizované lokální elektronické struktury. Aktivace pomocí injekce horkých elektronů do antivazebných molekulárních orbitalů způsobí redukované pořadí vazeb, a tím snadnější přerušení chemických vazeb. Pomocí lokálního plasmonu je možné energii energetických horkých elektronů upravit, aby docházelo ke specifické injekci do konkrétních adsorbovaných orbitalů. Dochází k jejich přednostní aktivaci. V posledních letech se objevuje při podpoře aktivaci substrátu role lokálního elektrického pole. Důležitým faktorem pro dosažení specifické aktivační dráhy je elektronová struktura na rozhraní katalyzátoru, která je spojena s katalytickou schopností aktivovat adsorbát. Posledním krokem chemické reakce je desorpce povrchových produktů. Tento krok je v některých případech omezujícím rychlost chemické reakce, což je dáno na vazebné síle produktů na povrchu katalyzátoru. [54]

Plasmonickou fotokatalýzu rozdělujeme na přímou na nepřímou fotokatalýzu. Přímá fotokatalýza je řízena plasmony a plasmonické materiály působí jako aktivní místa. Katalytický výkon je určen vlastností povrchové plasmové rezonance (SPR). Nepřímá fotokatalýza využívá zesílené plasmony u plasmonických nanočástic k přenosu světlené energie do sousedních polovodičových nebo přechodných kovů, což jsou aktivní místa katalytické reakce. [55] Nedávné studie o přímé fotokatalýze ukazují, že excitace povrchového plasmonu na katalyticky aktivních nanočásticích zvyšují rychlost konkrétní chemické reakce v porovnání s rychlostí reakce probíhající ve tmě. Zhu a kol. prokázal, že nanočástice zlata použité při redukci nitrobenzenu řízené viditelným světlem lze vyrobit

azobenzen. Kdežto při čistě řízené reakci viditelným světlem bez přítomnosti nanočástic zlata byl nitrobenzen přeměněn na anilin. [56]

Ke studiu katalytické aktivity plasmonických nanočástic kovů lze využít modelových reakcí. Příkladem modelové reakce je redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol za použití redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného a kovových katalyzátorů, například Ag, Au, Pt. Výhodou této modelové reakce je monitorování v reálném čase pomocí UV-VIS spektroskopie, jelikož obě dvě látky absorbují elektromagnetické záření. Pokles absorpčního píku při vlnové délce 400 nm odpovídá 4-nitrofenolátového iontu a nárůst absorpčního píku při 300 nm odpovídá vznikajícímu produktu 4-aminofenolu. Reakce neprobíhá v nepřítomnosti katalyzátoru, protože dochází k vzájemnému odpuzování 4-nitrofenolátového iontu a BH_4^- . Pro hodnocení katalytické aktivity heterogenních katalyzátorů se používá lineární sklon z grafu křivky $\ln(A/A_0)$, kde A/A_0 je normalizovaná absorbance 4-nitrofenolátového iontu. [57] [58] [59]



Obrázek č. 8: Katalytická redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol [60]

Experimentální část

Experimentální část diplomové práce byla věnována syntéze plasmonických nanočástic stříbra a zlata. Dále přípravě kompozitu stříbra s g-C₃N₄. Následně byla studována katalytická aktivita připravených nanočástic na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Při redukci docházelo k barevné změně žlutého 4-nitrofenolu na čirý 4-aminofenol. Pro zvýšení katalytické aktivity byla využita sada laserů o vlnových délkách 405 nm; 637 nm; 660 nm a 785 nm. V případě plasmonických nanočástic stříbra bylo připraveno širší spektrum vzorků, které se lišily v objemu přídavku stabilizující látky. Následně byly vybrány 4 reprezentativní vzorky, konkrétně disperze č. 1, 7, 8 a 9, které korespondovaly s vlnovou délkou použitého laserového zařízení. V případě plasmonických nanočástic zlata byl připraven jeden reprezentativní vzorek pomocí dvoustupňové metody. Dále bylo připraveno širší spektrum plasmonických nanočástic zlata pomocí jedноступňové redukce, které se lišily v objemu přídavku redukční látky. Následně bylo vybráno 6 reprezentativních vzorků, konkrétně disperze č. 1, 2, 3, 4, 5 a 8, které korespondovaly s vlnovou délkou použitého vnějšího záření. V případě kompozitu byl připraven jeden reprezentativní vzorek pomocí disperze stříbra č. 9 s g-C₃N₄.

8 Materiál a přístrojové vybavení

8.1 Chemikálie

Na přípravu plasmonických nanočástic stříbra, zlata, kompozitu Ag/g-C₃N₄ a na zkoumání katalytické aktivity byly použité chemikálie: dusičnan stříbrný AgNO₃ (Sigma-Aldrich, p.a.), amoniak NH₃ (Sigma-Aldrich, vodný roztok, 28-30%), dihydrogen citran draselný dihydrát KH₂C₆H₅O₇ (Lachema), hydrazin monohydrát N₂H₄ (Sigma-Aldrich, vodný roztok, 64-65%), tetrahydridoboritan sodný NaBH₄ (Sigma-Aldrich, ≥98,0%), trihydrát chloridu zlatitého AuCl₃·3H₂O (Sigma-Aldrich, ≥99,9%), kyselina askorbová C₆H₈O₆ (Lach-Ner, s.r.o.), pentahydrát thiosíranu sodného Na₂S₂O₃·5H₂O (Penta, p.a.), 4-nitrofenol C₆H₅O₃N (Lachema n.p.Brno), hydroxid sodný NaOH (Lach-Ner), kyselina dusičná HNO₃ (Lach-Ner, 65%) Polydiallyldimethylammonium chlorid PDDA (Sigma-Aldrich, 20% vodný roztok, p.a.), g-C₃N₄ (připraven na KFC).

8.2 Přístrojové vybavení

Při práci s kapalnými látkami byly použity automatické pipety značky Eppendorf a při vážení pevných látek digitální analytické váhy (Kern 770). Pro důkladné rozpuštění látek byla použita ultrazvuková lázeň FB11201 (Fisher Brand) a pro zajištění neustálého míchání při přípravě disperzí byly použity magnetické míchačky typu Mr Hei-Mix S (Heidolph, Germany). Na protřepání vzorku kompozitu byla použita třepačka Promax 1020 (Heidolph, Germany). Pro kontrolu pH při alkalizaci byl využit pH metr (Eutech Instrument).

Absorpční spektra plasmonických nanočástic stříbra a zlata a průběh katalytické aktivity redukce 4-nitrofenolu byla studována pomocí UV/VIS spektrometru Specord S600 (AnalytikJena, Germany). Plasmonické částice byly charakterizovány transmisním elektronovým mikroskopem JEM 2011 (Jeol, Japan). Na stanovení koncentrace stříbra v kompozitu byl použit atomový absorpční spektroskopie na přístroji contrAA 300 (AnalytikJena, Germany). Pro zvýšení katalytické aktivity byla použita sada laserů Coherent o vlnových délkách 405 (výkonu 100 mW), 637 nm (výkonu 100 mW), 660 (výkonu 75 mW) a 785 nm (výkonu 70 mW).

9 Pracovní postupy

9.1 Syntéza plasmonických nanočástic stříbra

Plasmonické nanočástice stříbra byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ tetrahydridoboritanem sodným a hydrazinem. Nejprve byly připraveny zásobní roztoky jednotlivých reakčních komponent s následujícími objemy a molárními koncentracemi:

- 50 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 50 ml roztoku NH_3 o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 50 ml 1% (w/w) roztoku $\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 100 ml roztoku NaBH_4 o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 50 ml roztoku N_2H_4 o koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Z připravených zásobních roztoků reakčních komponent bylo připraveno 9 disperzí plasmonických nanočástic stříbra. Pořadí a množství jednotlivých roztoků jsou znázorněny v **tabulce č. 1**.

Tabulka č. 1: Pořadí a objemy reakčních komponent k dvoustupňové syntéze plasmonických nanočástic stříbra

Disperze	AgNO ₃	NH ₃	KC ₆ H ₇ O ₇ · 2 H ₂ O	H ₂ O	NaBH ₄	N ₂ H ₄
1	5 ml	1,25 ml	0,25 ml	14,425 ml	0,075 ml	4 ml
2			0,5 ml	14,175 ml		
3			0,75 ml	13,925 ml		
4			1 ml	13,675 ml		
5			1,75 ml	12,925 ml		
6			2,75 ml	11,925 ml		
7			3,75 ml	10,925 ml		
8			4,75 ml	9,925 ml		
9			5,75 ml	8,925 ml		

Celá reakce probíhala za neustálého míchání v přítomnosti stabilizátoru dihydrátu dihydrogencitránu draselného, jehož přídavek se u jednotlivých disperzí lišil. Redukce probíhala 1-5 minut podle přídavku stabilizátoru. Výsledná disperze činila 25 ml. Po ukončení reakce bylo u jednotlivých disperzí změřeno UV/VIS spektrum v oblasti 300 – 800 nm. Před měřením byly jednotlivé disperze 10× naředěny destilovanou vodou do skleněných kyvet.

9.2 Syntéza plasmonických nanočástic zlata

Plasmonické nanočástice zlata byly taktéž připraveny pomocí dvoustupňové redukce. Nejprve byly připraveny zásobní roztoky reakčních komponent o následujících koncentracích:

- 50 ml roztoku AgNO₃ o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 100 ml roztoku NaBH₄ o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 50 ml roztoku AuCl₃ · 3 H₂O o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 50 ml 1% (w/w) roztoku KC₆H₇O₇ · 2 H₂O
- 50 ml roztoku C₆H₈O₆ o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Z těchto uvedených zásobních roztoků byla připravena disperze nanočástic zlata. Pořadí a objemy zásobních roztoků jsou uvedeny v **tabulce č. 2**.

Tabulka č. 2: Pořadí a objemy reakčních komponent k syntéze plasmonických nanočástic zlata

AgNO_3	H_2O	NaBH_4	H_2O	$\text{AuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
0,25 ml	8,675 ml	0,075 ml	6,25 ml	5 ml	0,75 ml	4 ml

Za neustálého míchání byla připravena disperze nanočástic zlata za použití dvou redukčních činidel. V prvním kroku bylo silnější redukční činidlo – tetrahydridoboritan sodný, čímž došlo k vytvoření zárodků. Ve druhém kroku bylo využito slabší redukční činidlo – kyselina askorbová. Výsledný objem disperze činil 25 ml. Ihned po přípravě bylo změřeno UV/VIS spektrum. Disperze byla před měřením $10\times$ naředěna.

Další metodou syntézy plasmonických nanočástic zlata byla použita jednostupňová redukce trihydrátu chloridu zlatitého thiosíranem sodným pentahydrátem. Zásobní roztoky přípravy nanočástic zlata s molárními koncentracemi byly:

- 50 ml roztoku $\text{AuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 25 ml roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Celá reakce probíhala ve vzájemném smísení dvou reakčních komponent podle **tabulky č. 3.**

Tabulka č. 3: Pořadí a objemy zásobních roztoků pro syntézu plasmonických nanočástic zlata

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

Redukce probíhala 10 minut. Výsledný objem se pro každou disperzi lišil podle přídatku redukčního činidla. Po přípravě byly disperze $3\times$ naředěny destilovanou vodou a

následně změřena jejich UV/VIS spektra. Jelikož docházelo ke změně absorpčního spektra vlivem dozrávání částic, bylo po 2 hodinách od přípravy absorpční spektrum znovu změřeno.

9.3 Příprava kompozitu Ag/g-C₃N₄

Pro přípravu stříbrného kompozitu byla použita dvoustupňová redukce amoniakálního komplexu $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^+$ pomocí tetrahydridoboritanu sodného a hydrazinu podle kapitoly 9.1. Pro přípravu byla vybrána disperze č. 9.

Před zahájením syntézy kompozitu byl předem připraven 0,01 % zásobní roztok polymeru PDDA, ze kterého bylo odebráno 20 ml do Erlenmayerovy baňky. Následně bylo přidáno 50 mg g-C₃N₄ a směs byla umístěna na třepačku na 40 minut. Po této době byla směs zfiltrována přes fritu a promyta stříčkou. Sraženina byla rozsuspendována ve 200 ml vody a umístěna na třepačku po dobu 10 minut. Poté byla sraženina zfiltrována přes fritu a převedena do 25 ml koloidu, který byl naředěn destilovanou vodou na polovinu. Směs byla umístěna na třepačku po dobu 40 minut a následně zfiltrována přes fritu a promyta stříčkou. Sraženina byla opět rozsuspendována ve 200 ml vody a umístěna na třepačku po dobu 10 minut. Nakonec byla sraženina zfiltrována a převedena do 25 ml vody. Následně byla stanovena koncentrace stříbra v kompozitu pomocí metody AAS. Dále byl stříbrný kompozit charakterizován pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

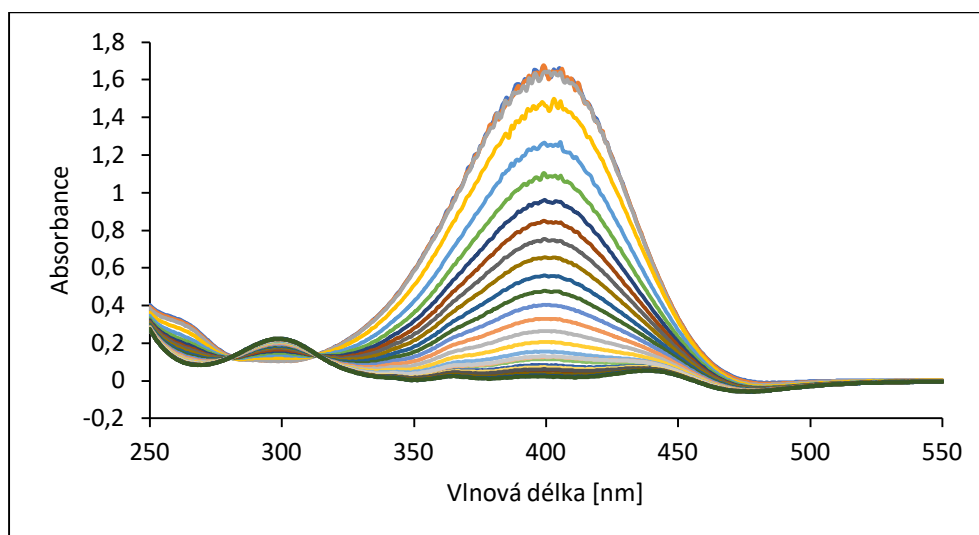
9.3.1 Stanovení koncentrace stříbra v kompozitu metodou AAS

Pro stanovení koncentrace stříbra v kompozitu byl připraven 2 % roztok HNO₃. Před samotnou analýzou byl vzorek upraven. Z připraveného vzorku bylo odpipetováno 0,5 ml disperze kompozitu do 50 ml odměrné baňky a následně doplněn připraveným roztokem HNO₃. Odměrná baňka byla ponechána 15 minut v ultrazvukové lázni. Poté bylo odebráno 0,5 ml vzorku do 100 ml odměrné baňky a doplněno připraveným roztokem HNO₃.

9.4 Stanovení katalytické aktivity a rychlostních konstant plasmonických nanočástic stříbra, zlata a kompozitu Ag/g-C₃N₄

Katalytická aktivita plasmonických nanočástic stříbra, zlata a kompozitu Ag/g-C₃N₄ byla studována na modelové reakci, při které docházelo k redukci žlutého 4-nitrofenolu na

čirý 4-aminofenol. Průběh katalyzované reakce byl zaznamenáván pomocí UV/VIS spektrometru. Redukční činidlem v modelové reakci byl tetrahydridoboritan sodný a jako katalyzátory připravené plasmonické nanočástice stříbra, zlata a kompozit Ag/g-C₃N₄. Nejdříve byl připraven zásobní roztok 4-nitrofenolu o koncentraci $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, který byl poté $10\times$ zředěn destilovanou vodou. Následně byl roztok 4-nitrofenolu upraven pomocí roztoku NaOH o koncentraci $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ na hodnotu pH 10. Poté byl připraven roztok redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztok redukčního činidla byl pro každou syntézu připraven nový a ponechán odstát 20 minut. Připravené reakční komponenty 4-nitrofenol a katalyzátor byly postupně na-pipetovány do křemenné mikrokyvety, která byla umístěna do držáku UV/VIS spektrometru. Nakonec byl do reakčního systému vpraven roztok tetrahydridoboritanu sodného a bylo zahájeno měření. Průběh katalýzy byl zaznamenáván pomocí absorpčních spekter v oblasti 250 – 550 nm v časových intervalech 15 s. Při reakci docházelo k poklesu absorpčního maxima při 400 nm, což odpovídá poklesu koncentrace výchozí látky 4-nitrofenolu a zároveň ke vzrůstání absorpčního maxima při 300 nm, který odpovídá vzniku produktu 4-aminofenolu. Experimenty byly provedeny pro různé koncentrace redukční látky a katalyzátorů. Dále byly provedeny srovnávací experimenty s vnějším laserovým ozářením. Ze závislosti absorbance na čase redukce byla sestrojena lineární, resp. exponenciální závislost, ze které byla vyhodnocena rychlostní konstanta.



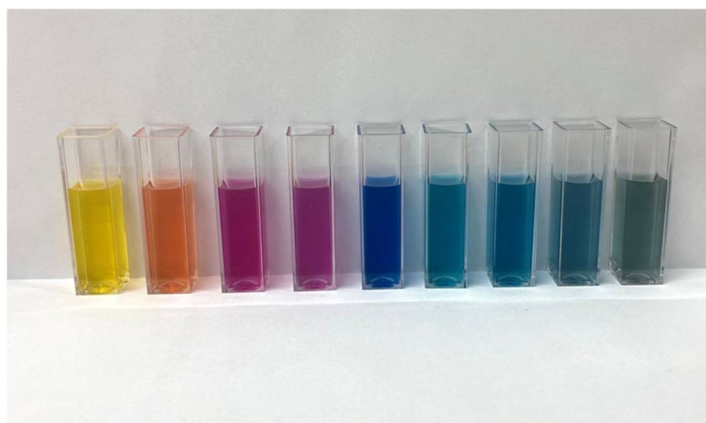
Obrázek č. 9: Absorpční spektrum redukce 4-nitrofenolu

10 Výsledky a diskuze

V této kapitole byly charakterizovány plasmonické nanočástice stříbra, zlata a kompozitu Ag/g-C₃N₄ pomocí UV/VIS spektroskopie a TEM. Dále tato kapitola zahrnuje katalytickou aktivitu na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol bez vnějšího záření i s vnějším zářením. Následně byla vyhodnocena ze závislosti absorpce na době redukce rychlostní konstanta.

10.1 Charakterizace plasmonických nanočástic stříbra pomocí UV/VIS spektroskopie a TEM

Plasmonické nanočástice stříbra byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra pomocí dvou redukčních činidel – tetrahydridoboritan sodný a hydrazin. Celá reakce probíhala v přítomnosti stabilizátoru dihydrátu dihydrogencitránu draselného, jehož přídavek se v každé disperzi lišil. Na základě přídavku stabilizátoru obsahovaly disperze různé tvary nanočástic, což má vliv i na barvy disperze, jak je vidět na **obrázku č. 10**.

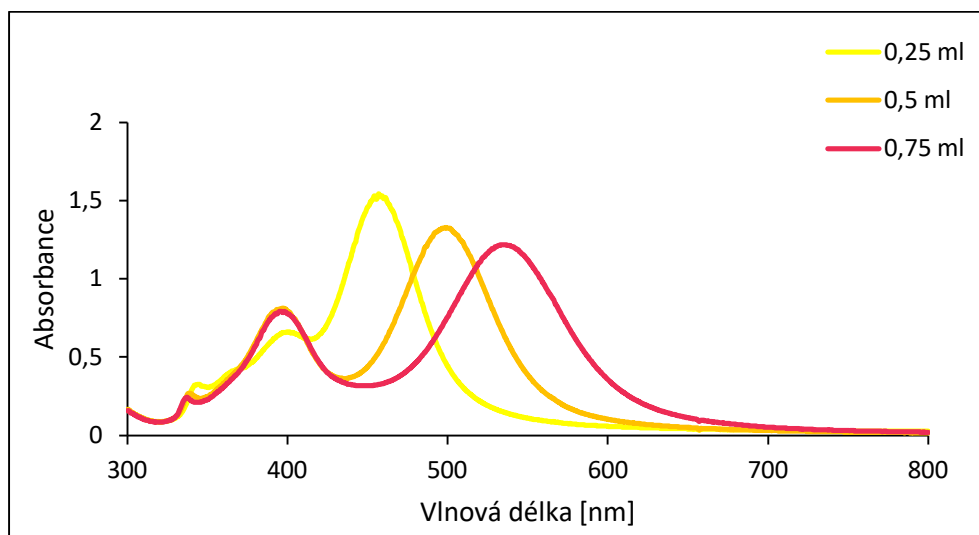


Obrázek č. 10: Fotografie připravených disperzí plasmonických nanočástic stříbra

Disperze jsou na **obrázku č. 10** nařaděny 10× a seřazeny podle rostoucího přídavku citranu. V závislosti na přídavku citranu přecházela barva disperze ze žluté, přes fialovou až na zelenou.

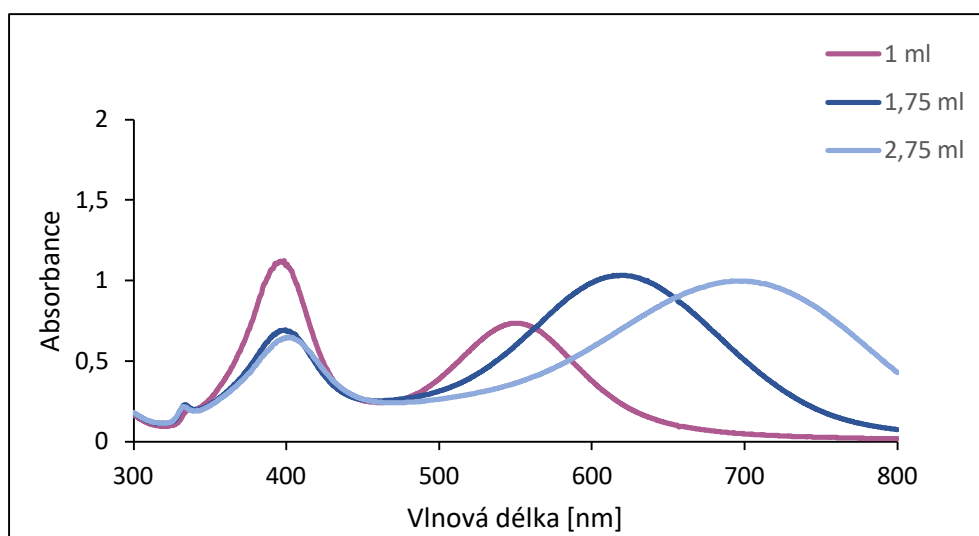
Na absorpčních spektrech plasmonických nanočástic stříbra se vyskytují dvě absorpční maxima. Absorpční maximum v oblasti 400 nm je typické pro kulovité částice

v disperzi. Druhé absorpční maximum v oblasti 450 – 750 nm vykazuje přítomnost anizometrických částic.



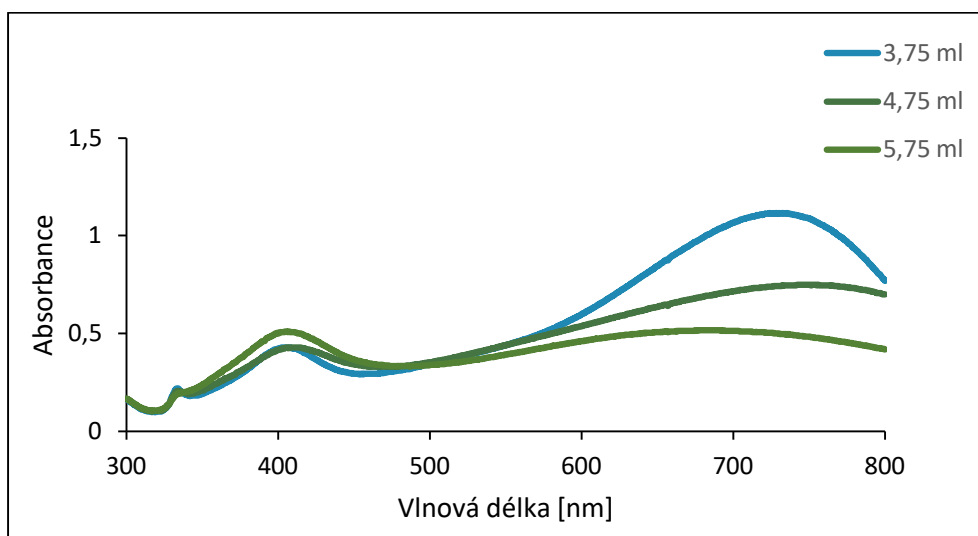
Graf č. 1: Absorpční spektra disperzí s přidavkem citranu 0,25 ml; 0,5 ml; 0,75 ml

Z absorpčních maxim na **grafu č. 1** je patrné, že v disperzích s přidavkem citranu 0,25 ml, 0,5 ml a 0,75 ml se vyskytují jak kulovité, tak anizometrické částice. S rostoucím přidavkem dochází k posunu druhého absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám.



Graf č. 2: Absorpční spektra s přidavkem citranu 1 ml; 1,75 ml; 2,75 ml

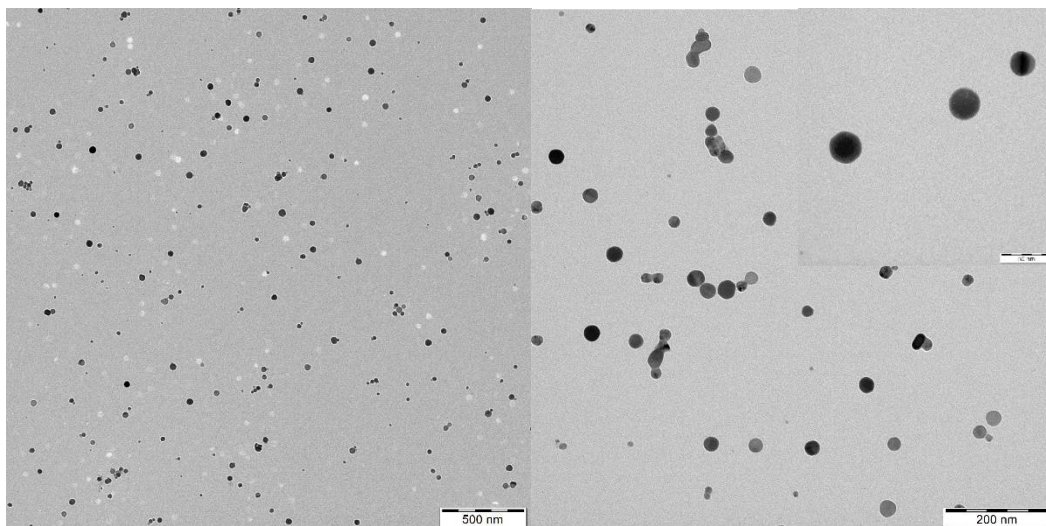
Na **grafu č. 2** jsou vyobrazeny naměřená absorpční spektra s přidavkem citranu 1 ml, 1,75 ml a 2,75 ml. Dochází k viditelnému poklesu absorpčního maxima v oblasti 400 nm, který způsobuje vyšší přidavek citranu a zároveň tedy k poklesu kulovitých částic v disperzi. Disperze s přidavkem 1 ml citranu vykazuje vyšší přítomnost kulovitých částic, naopak nižší přítomnost anizometrických částic v oblasti 500 – 550 nm. S dalším přidavkem citranu dochází k menšímu nárůstu absorpčního maxima a zároveň k posunu k delším vlnovým délkám.



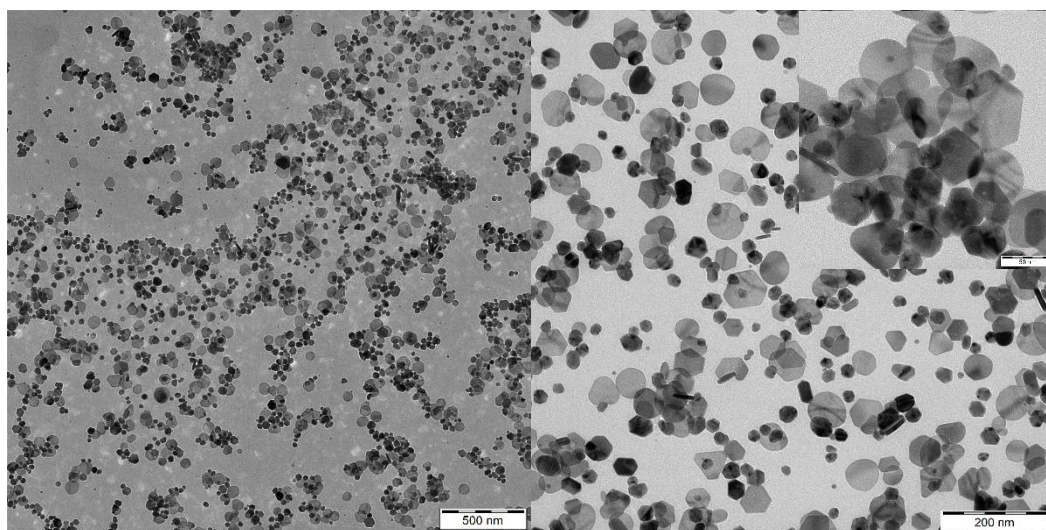
Graf č. 3: Absorpční spektra s přidavkem 3,75 ml; 4,75 ml; 5,75 ml

S dalším zvyšováním přidavku citranu vykazují disperze nižší výskyt kulovitých i anizometrických částic, což se projevuje poklesem obou absorpčních maxim. Disperze s přidavkem citranu 3,75 ml poukazuje na výskyt anizometrických částic. U disperze s nejvyšším přidavkem citranu dochází k poklesu absorpčního maxima v oblasti 400 nm, tak i v oblasti 600 – 800 nm.

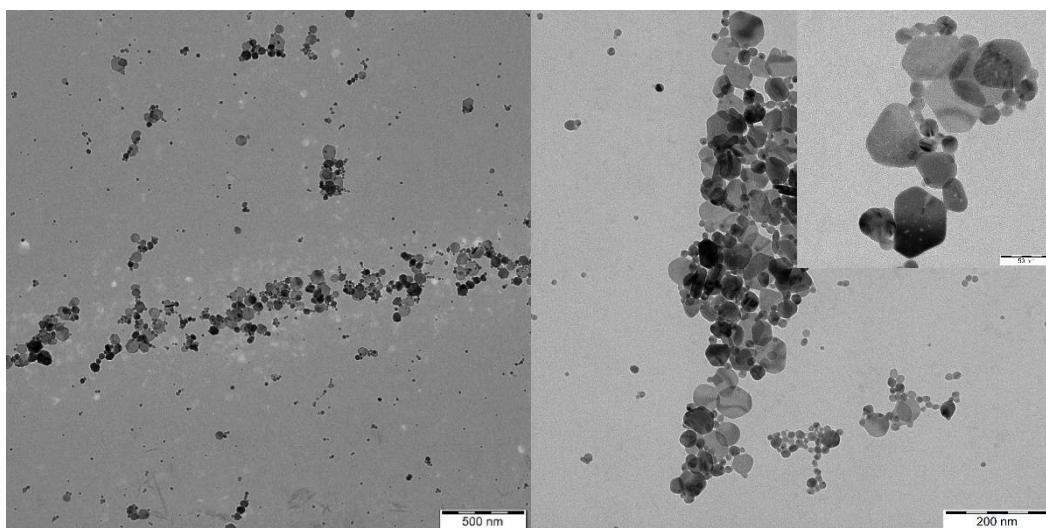
Dále byly pro charakterizaci nanočástic stříbra pořízeny snímky z transmisního elektronového mikroskopu (TEM), které potvrzují morfologii připravených částic v disperzích.



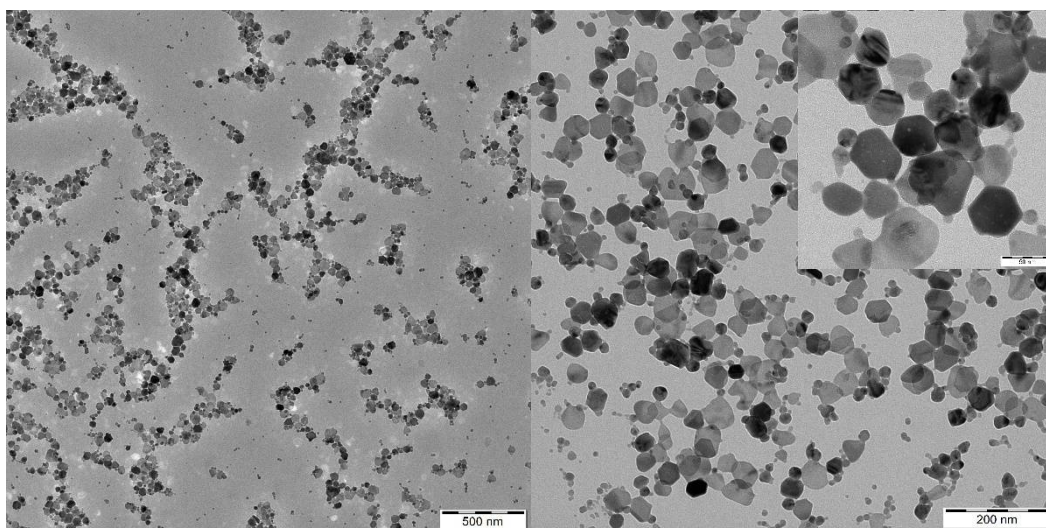
Obrázek č. 11: TEM snímky koloidní disperze č. 1 s přídavkem citranu 0,25 ml



Obrázek č. 12: TEM snímky koloidní disperze č. 7 s přídavkem citranu 3,75 ml



Obrázek č. 13: TEM snímky koloidní disperze č. 8 s přidavkem citranu 4,75 ml



Obrázek č. 14: TEM snímky koloidní disperze č. 9 s přidavkem citranu 5,75 ml

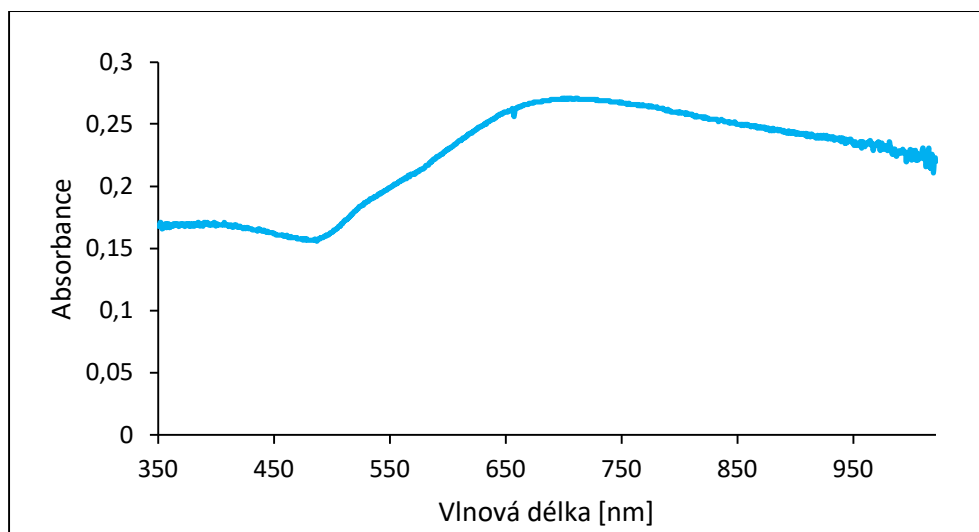
Nanočástice stříbra připravené redukcí amoniakálního komplexu stříbra vykazují různou morfologii částic. V disperzi č.1 s přidavkem citranu 0,25 ml lze pozorovat vysoký výskyt kulovitých částic. S rostoucím přidavkem citranu klesá výskyt kulovitých částic a narůstá množství anizometrických částic ve tvaru tyčinek, destiček, trojúhelníků a mnohoúhelníků.

10.2 Charakterizace plasmonických nanočástic zlata pomocí UV/VIS spektroskopie a TEM

Plasmonické nanočástice zlata byly připraveny dvoustupňovou metodou. V prvním stupni byly vytvořeny malé zárodky pomocí silného redukčního činidla, tetrahydridoboritanu sodného. Ve druhém stupni bylo použito slabší redukční činidlo, kyselina askorbová. Na **obrázku č. 15** je vidět připravená disperze, která je 10× naředěna.



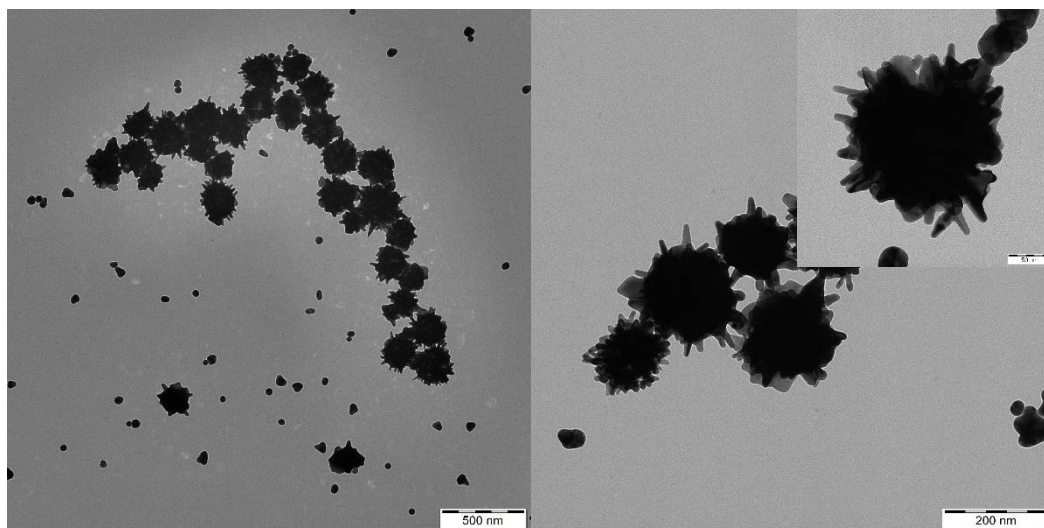
Obrázek č. 15: Fotografie připravené disperze plasmonických nanočástic zlata dvoustupňovou redukcí



Graf č. 4: Absorpční spektrum připravené disperze plasmonických nanočástic zlata

Z naměřeného absorpčního spektra na **grafu č. 4** vyplývá, že absorpční maximum se pohybuje v rozmezí 650 – 700 nm. Tato oblast vlnových délek poukazuje na výskyt

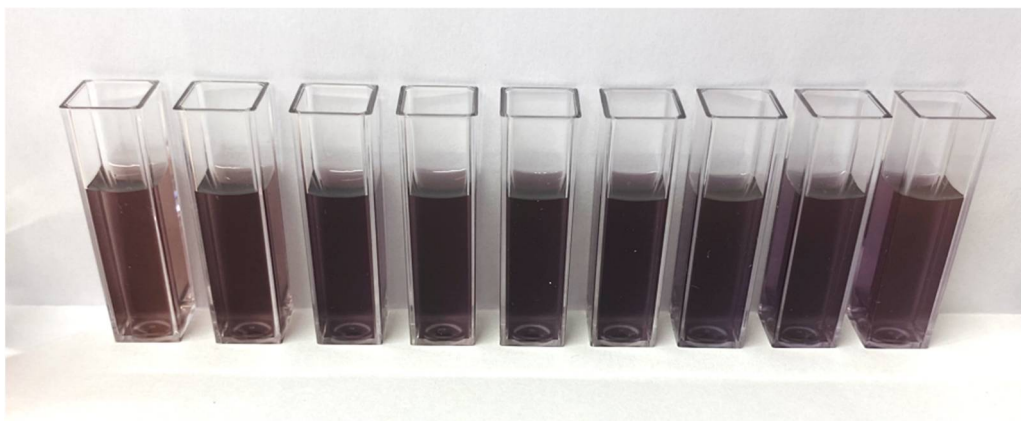
nesférických částic v disperzi, například hvězdičky. Dále byly pořízené snímky z transmisního elektronového mikroskopu (TEM).



Obrázek č. 16: TEM snímky koloidní disperze plasmonických nanočástic zlata

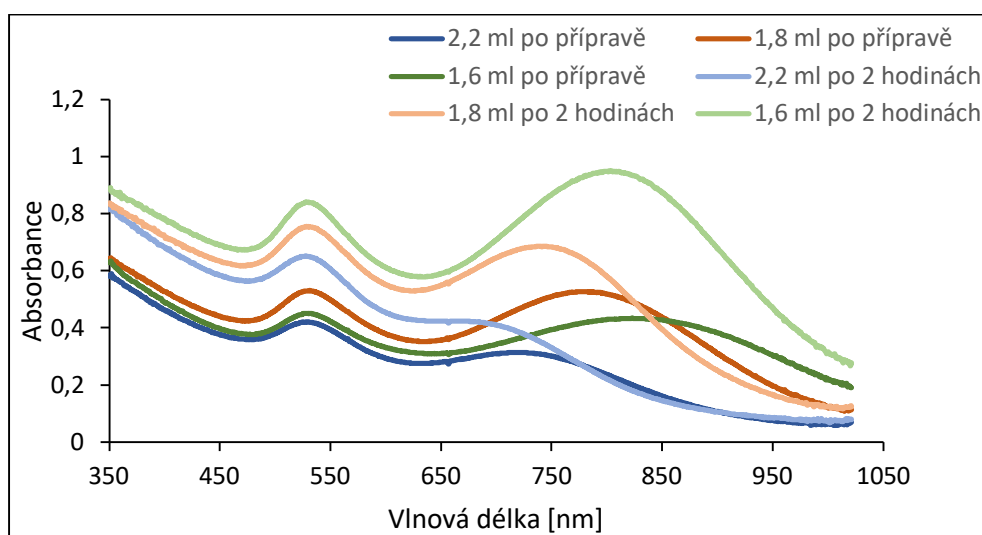
Připravené nanočástice zlata dvoustupňovou redukcí vykazují výskyt nesférických částic. V připravené disperzi se vyskytují částice ve tvaru hvězdiček. Dále je vidět přítomnost dalších tvarů anizometrických částic.

Plasmonické nanočástice zlata byly také připraveny jednostupňovou redukcí trihydrátu chloridu zlatitého thiosíranem sodným pentahydrátem. Reakce spočívala ve smísení dvou reakčních komponent. Byla připravena série 9 disperzí, kdy objem zlatité soli byl pro každou disperzi stejný a lišil se pouze objem redukční látky. Na **obrázku č. 17** je vidět vínově červené zbarvení připravených disperzí, které jsou 3× naředěny.



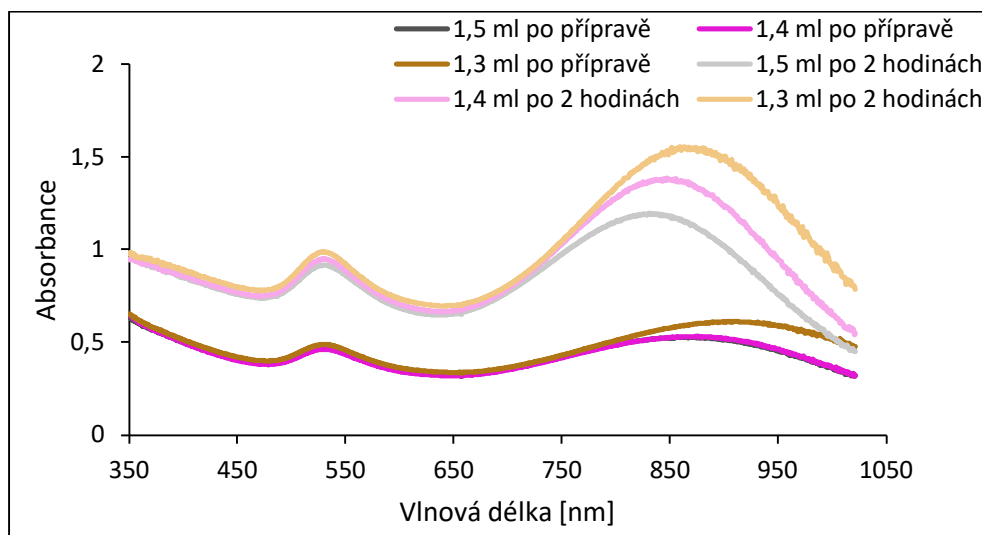
Obrázek č. 17: Fotografie připravené série 9 disperzí plasmonických nanočástic zlata
jednostupňovou redukcí

Následně bylo pro každou disperzi naměřeno UV/VIS absorpční spektrum v oblasti 350 – 1021 nm. Jelikož docházelo ke zrání nanočástic v disperzi, bylo nutné změřit absorpční spektrum disperzí znovu po 2 hodinách od přípravy. U plasmonických nanočástic zlata připravených jednostupňovou metodou lze pozorovat dvě absorpční maxima. První absorpční maximum vyskytující se v oblasti okolo 550 nm je typický pro kulovité částice v disperzi. Druhé absorpční maximum v blízké infračervené oblasti 700 – 1021 nm poukazuje na výskyt anizometrických částic v disperzi.



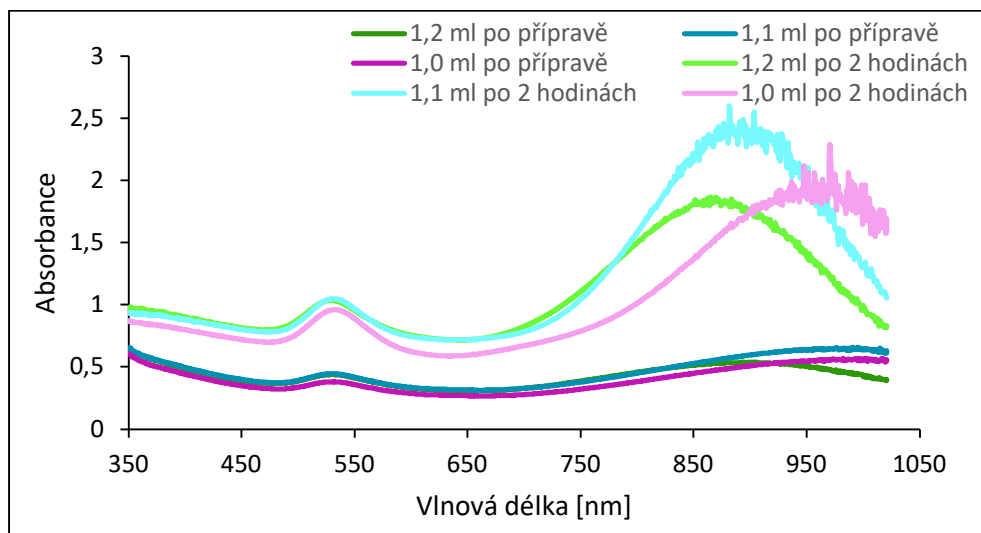
Graf č. 5: Absorpční spektra plasmonických nanočástic zlata s přidavkem thiosíranu sodného
2,2 ml; 1,8 ml a 1,6 ml

Na **grafu č. 5** jsou zobrazeny absorpční spektra s přidavkem thiosíranu sodného 2,2 ml; 1,8 ml a 1,6 ml. Ihned po přípravě, s rostoucím přidavkem thiosíranu sodného dochází ke snižování prvního absorpčního maxima v oblasti 550 nm a zároveň i druhého absorpčního maxima v oblasti 700 – 1021 nm. Po 2 hodinách od přípravy disperzí dochází k nárůstu absorpčních maxim v obou oblastech vlivem zrání částic v disperzi.



Graf č. 6: Absorpční spektra plasmonických nanočástic zlata s přidavkem thiosíranu sodného 1,5 ml; 1,4 ml a 1,3 ml

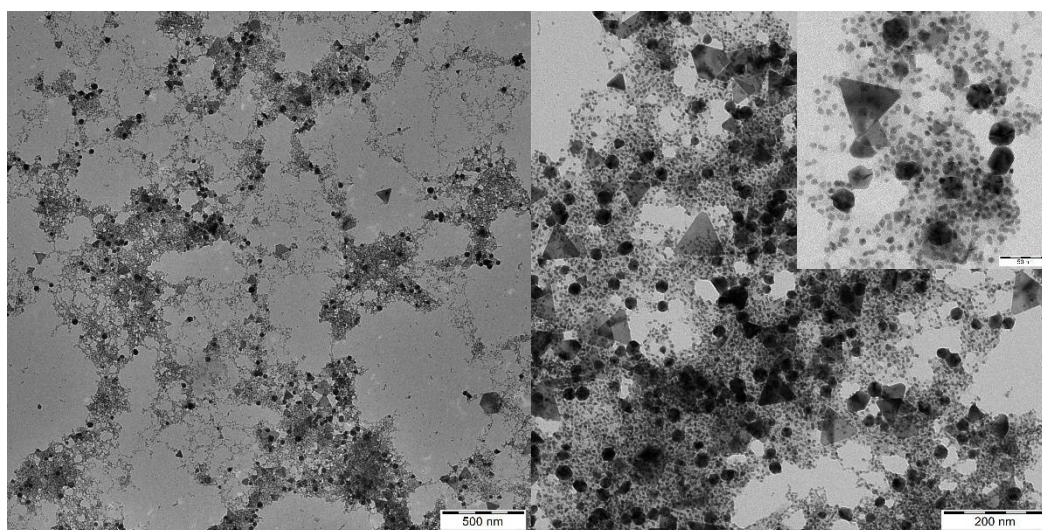
Graf č. 6 prezentuje absorpční spektra plasmonických nanočástic zlata s přidavkem redukční látky 1,5 ml; 1,4 ml a 1,3 ml. Absorpční spektra po přípravě disperzí jsou prakticky identická. Absorpční spektra naměřená po 2 hodinách od přípravy vykazují nárůst absorpance v oblasti 550 nm, tak i v 700 – 1021 nm. U druhého absorpčního maxima dochází zároveň k jeho rozšiřování a posunu k delším vlnovým délkám.



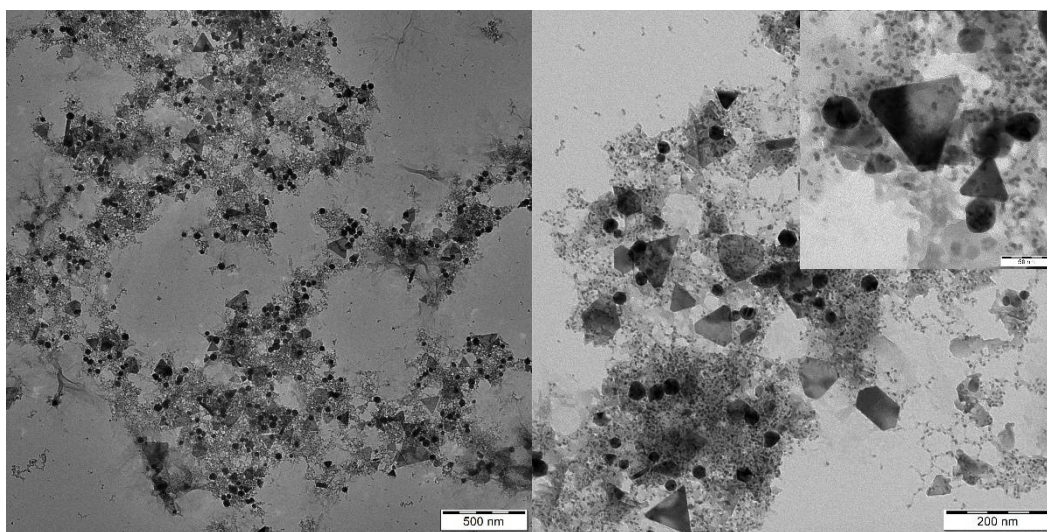
Graf č. 7: Absorpční spektra plasmonických nanočástic zlata s přidavkem thiosíranu sodného 1,2 ml; 1,1 ml a 1,0 ml

Na graf č. 7 jsou zobrazeny absorpční spektra s nejnižšími přídávky redukčního činidla. Absorpční maxima ihned po přípravě jsou v oblasti 550 nm i v oblasti 700 – 1021 nm prakticky totožná. Po dvou hodinách od přípravy dochází k růstu absorpčních maxim.

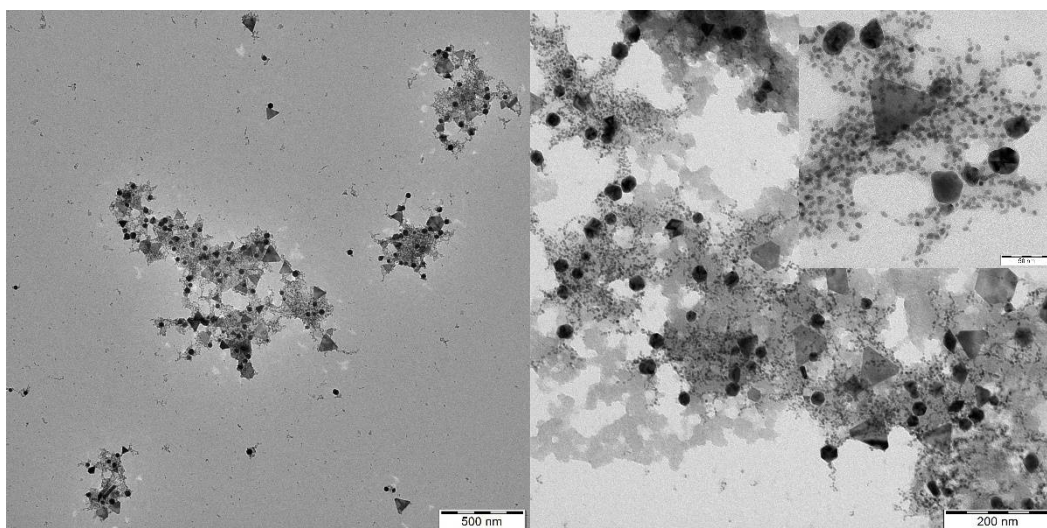
Dále byly pro charakterizaci nanočástic zlata připravených jednostupňovou redukcí pořízeny snímky pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM).



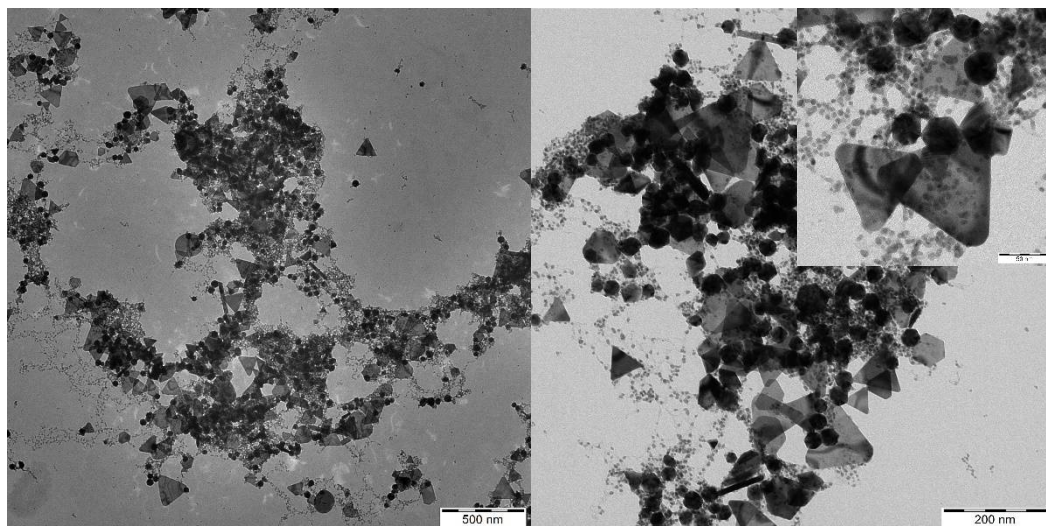
Obrázek č. 18: TEM snímky koloidní disperze č. 1 s přidavkem thiosíranu sodného 2,2 ml



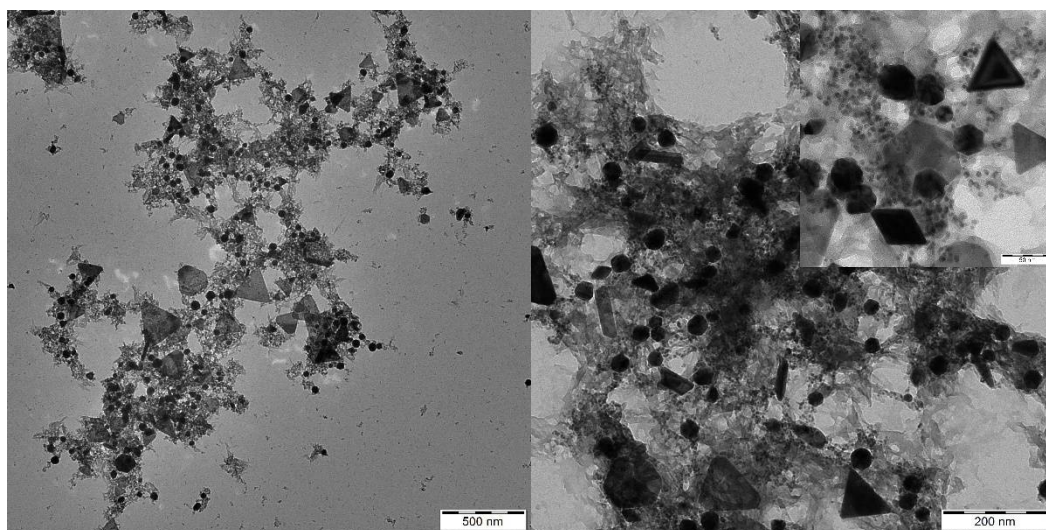
Obrázek č. 19: TEM snímky koloidní disperze č. 2 s přidavkem thiosíranu sodného 1,8 ml



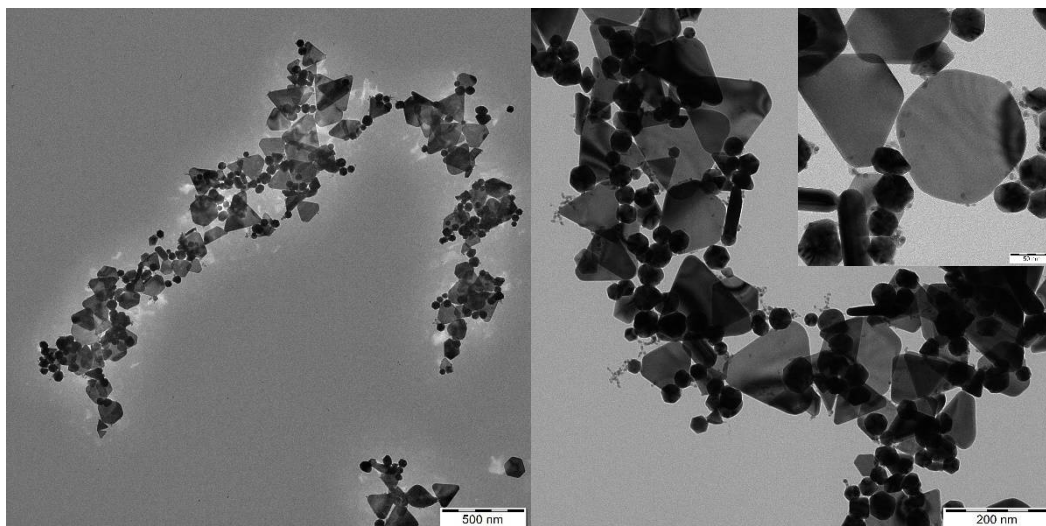
Obrázek č. 20: TEM snímky koloidní disperze č. 3 s přidavkem thiosíranu sodného 1,6 ml



Obrázek č. 21: TEM snímky koloidní disperze č. 4 s přídavkem thiosíranu sodného 1,5 ml



Obrázek č. 22: TEM snímky koloidní disperze č. 5 s přídavkem thiosíranu sodného 1,4 ml

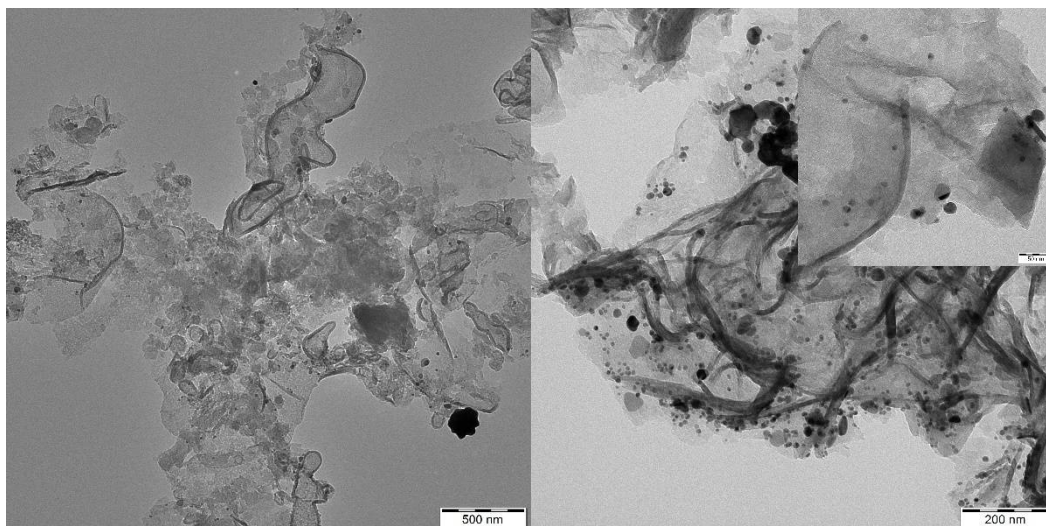


Obrázek č. 23: TEM snímky koloidní disperze č. 8 s přídavkem thiosíranu sodného 1,1 ml

TEM snímky připravených disperzí vykazují různou morfologii částic. Ve všech disperzích se nejčastěji vyskytují kulovité částice. Dále se hojně vyskytují anizometrické částice ve tvaru tyčinek, trojúhelníků a mnohoúhelníků se skosenými vrcholy.

10.3 Charakterizace kompozitu Ag/g-C₃N₄ pomocí TEM

K přípravě kompozitu byl použit roztok polymeru PDDA, který na sebe váže pomocí elektrostatických sil nanočástice stříbra. Nejprve byla připravena směs PDDA s g-C₃N₄, která po vytřepání a promytí byla přidána do 25 ml připravené disperze č. 9, která byla naředěna na polovinu. Vzniklý kompozit vykazoval zelené až šedé zbarvení.

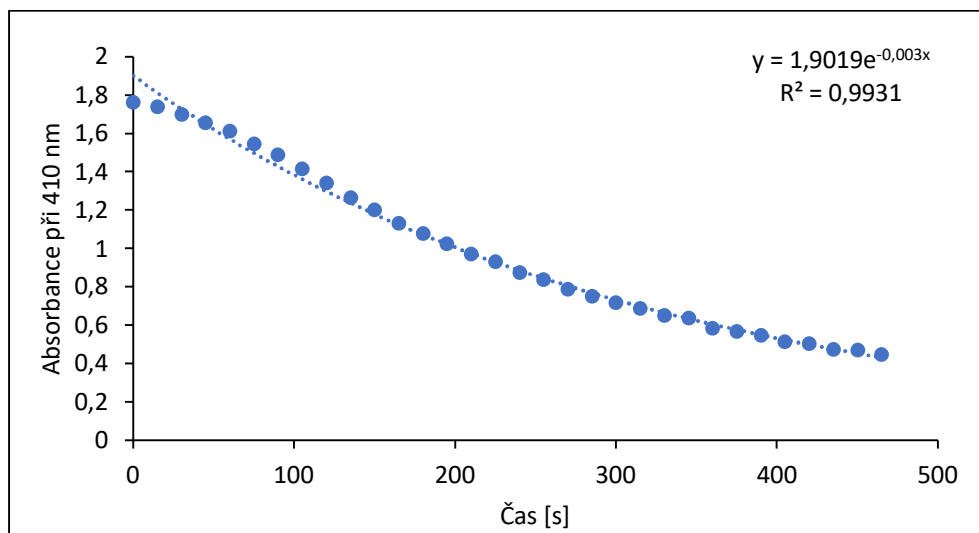


Obrázek č. 24: TEM snímky připraveného kompozitu Ag/g-C₃N₄ s přidavkem citranu 5,75 ml

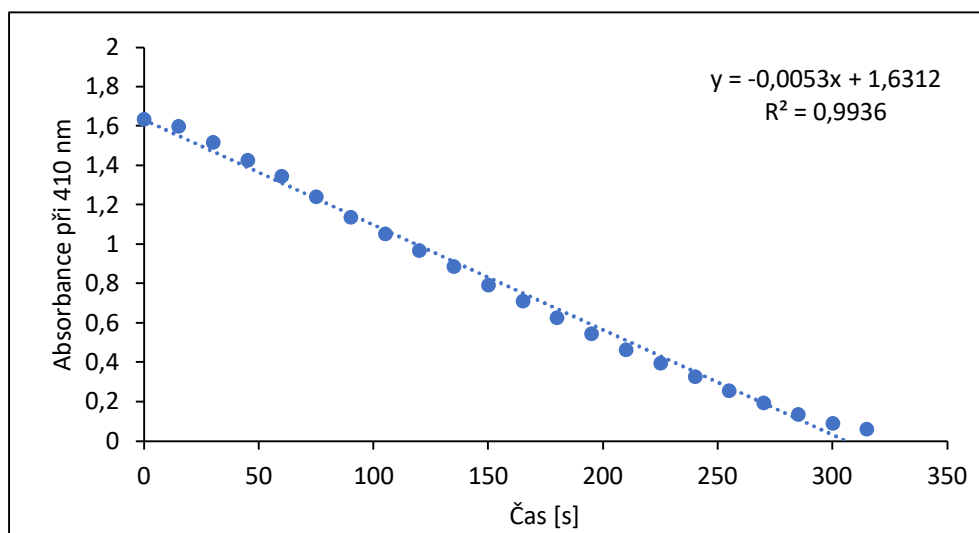
TEM snímky připraveného kompozitu Ag/g-C₃N₄ s přidavkem citranu 5,75 ml vykazují různou morfologii částic. Nejhojněji se v kompozitu vyskytují anizometrické částice ve tvaru nepravidelných mnohoúhelníků a tyčinek. Kromě anizometrických částic si lze povšimnout i nižšího zastoupení kulovitých částic. Tvar vznikajících částic je dán vysokým přidavkem citranu.

10.4 Stanovení katalytické aktivity a rychlostních konstant plasmonických nanočástic stříbra

Katalytická aktivita plasmonických nanočástic stříbra byla studována pomocí UV/VIS spektroskopie na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Experimenty byly provedeny na 4 reprezentativních vzorcích, na disperzi č. 1, 7, 8 a 9. Redukce probíhala za využití redukční látky tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jako katalyzátor byly použity plasmonické nanočástice stříbra při koncentraci v reakčním systému **2 mg/l**. Následně byl studován vliv vnějšího ozáření na době probíhající redukce pomocí laserů o vlnových délkách 405, 637, 660 a 785 nm. Ze závislosti absorpce absorpčního maxima na čase redukce byla vytvořena lineární, resp. exponenciální závislost, ze které byla následně stanovena rychlostní konstanta.



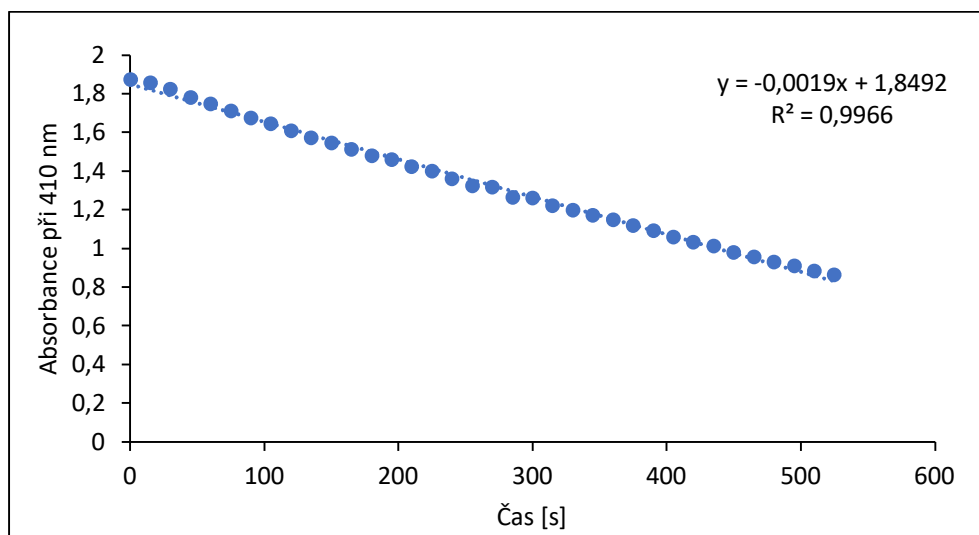
Graf č. 8: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 1 bez vnějšího laserového záření



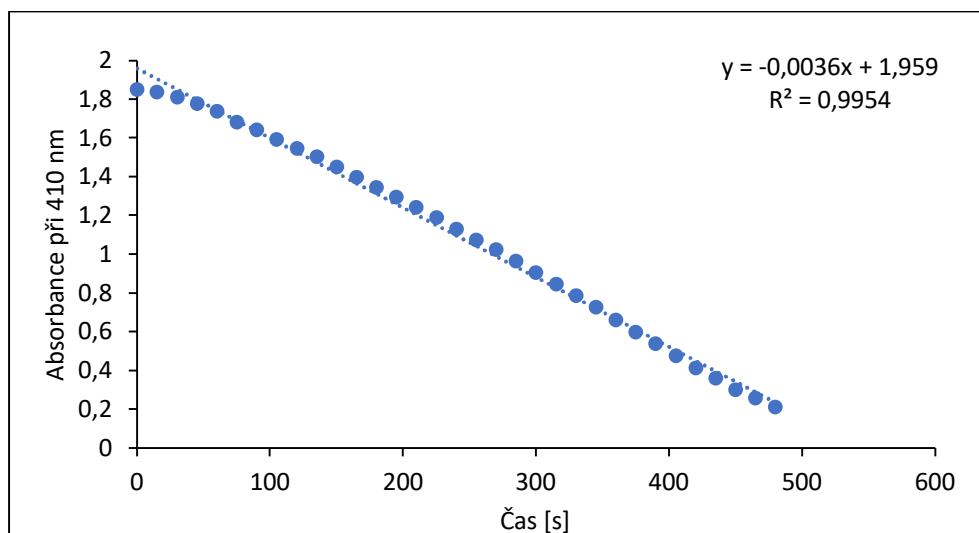
Graf č. 9: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 1 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 405 nm

Graf č. 8 a graf č. 9 zobrazují stanovení rychlostní konstanty pro reakční systém o koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 1. Redukce probíhala pomocí redukční látky tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Z průběhu katalytické reakce lze pozorovat rychlejší redukci 4-nitrofenolu po ozáření vnějším laserovým zdrojem o vlnové délce 405 nm. Redukce bez vnějšího ozáření vykazuje exponenciální závislost a je tedy reakcí 1. řádu. Redukce s vnějším ozářením vykazuje lineární závislost a je tedy reakcí

0. řádu. Rychlostní konstanta průběhu redukce bez vnějšího ozáření je $0,003 \text{ s}^{-1}$, v případě ozářeného systému $0,0053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.



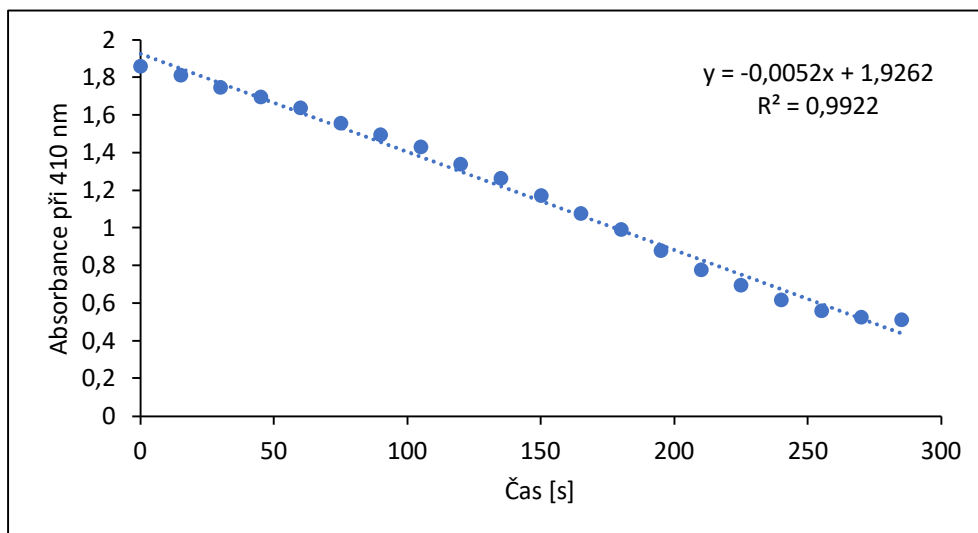
Graf č. 10: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 1 bez vnějšího laserového záření



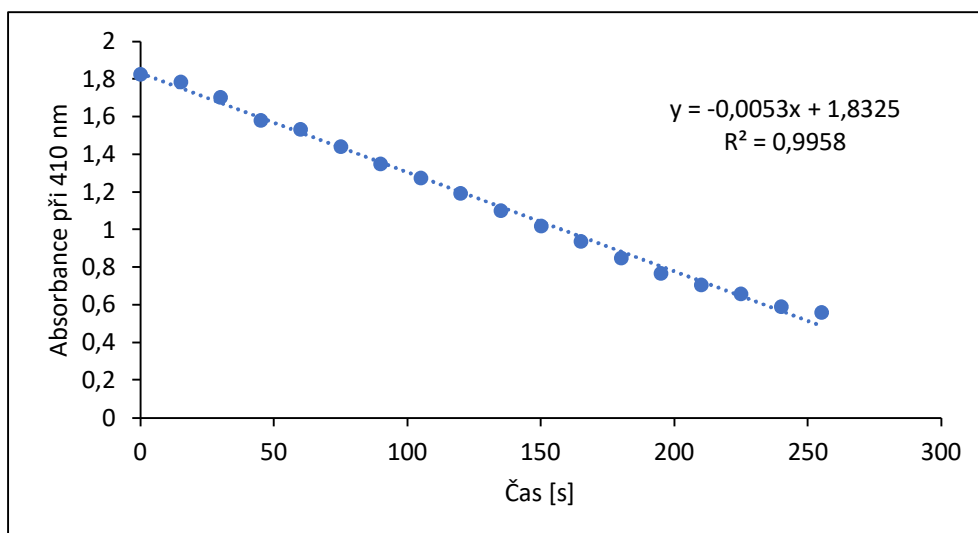
Graf č. 11: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 1 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 405 nm

Graf č. 10 a č. 11 zobrazují stanovení rychlostní konstanty pro systém o koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 1. Redukce probíhala pomocí redukční látky tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vlivem fototermálního efektu

probíhala redukce rychleji. Oba experimenty probíhaly lineární závislostí, jde o 0. řád reakce. Hodnota rychlostní konstanty pro neozářený systém je $0,0019 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ a pro systém s laserovým ozářením je $0,0036 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Redukce se s nižší koncentrací redukční látky prodlužovala.

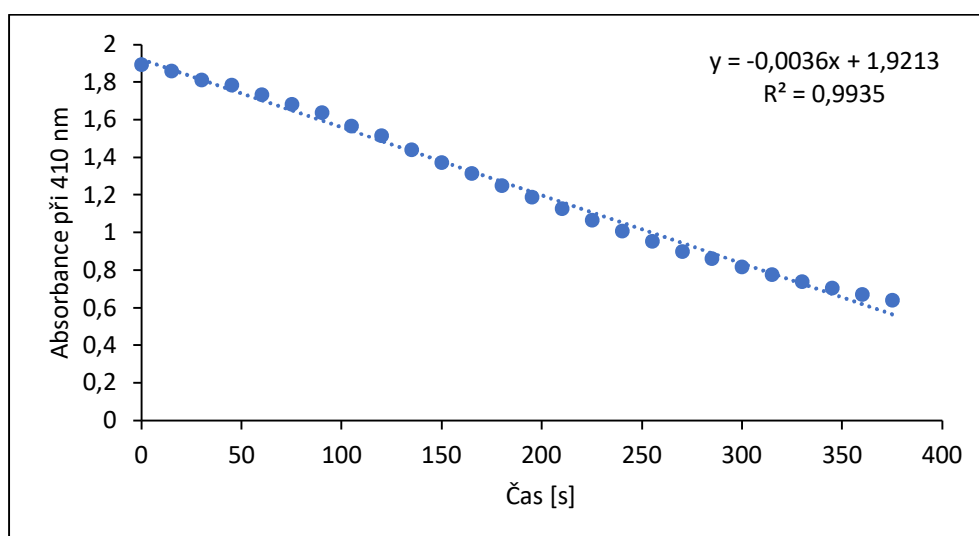


Graf č. 12: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 7 bez vnějšího laserového záření

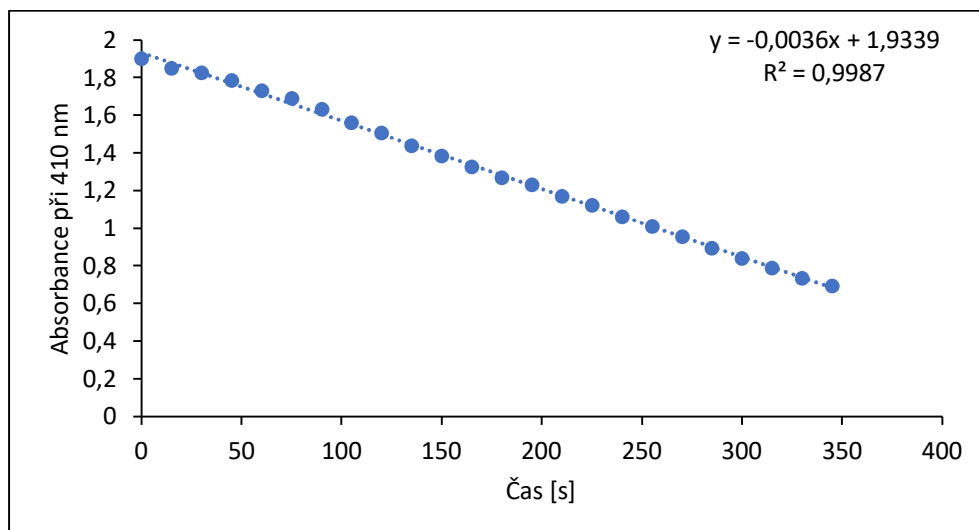


Graf č. 13: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 7 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 637 nm

Graf č. 12 a č. 13 zaznamenává stanovení rychlostní konstanty reakčního systému katalyzátoru o koncentraci 2 mg/l disperze č. 7. Redukce 4-nitrofenolu probíhala pomocí tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vliv vnějšího ozáření systému v porovnání s neozářeným systémem na době redukce byl téměř minimální a hodnoty rychlostních konstant se lišily nepatrně. Pro neozářený systém je hodnota rychlostní konstanty $0,0052 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ a pro ozářený systém $0,0053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Grafický průběh reakce redukce 4-nitrofenolu vykazuje lineární závislost, která charakterizuje reakci 0. řádu.

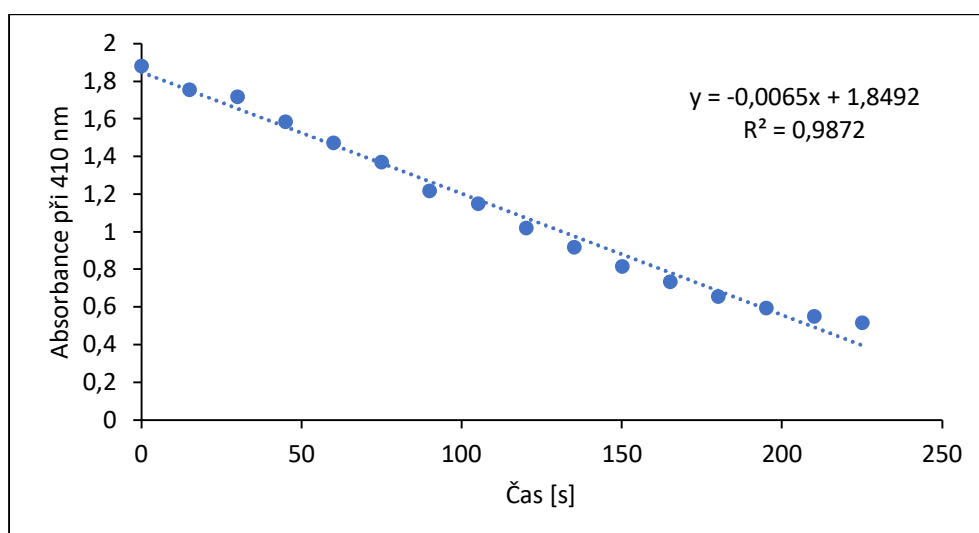


Graf č. 14: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 7 bez vnějšího laserového záření

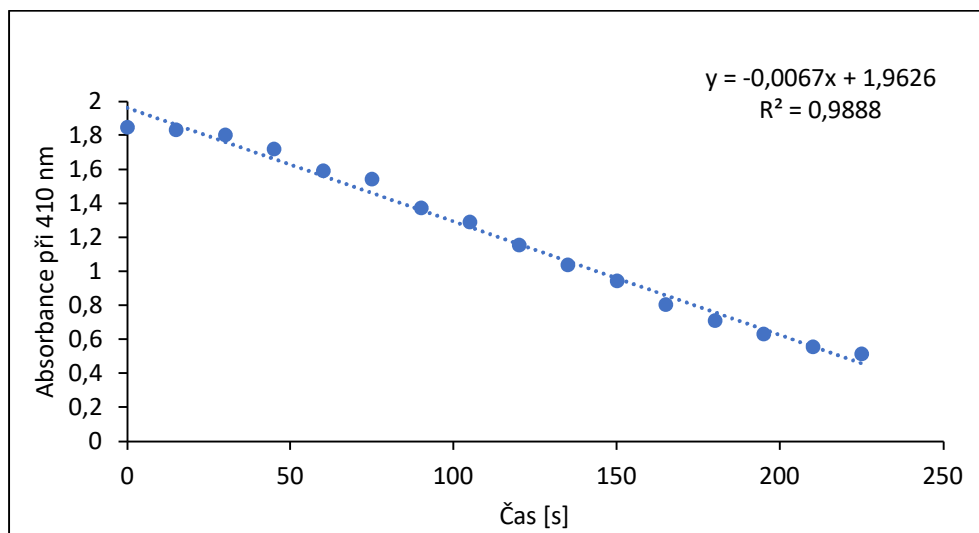


Graf č. 15: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 7 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 637 nm

Graf č. 14 a č. 15 zobrazují stanovení rychlostní konstanty pro systém o koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 7. Redukce probíhala pomocí redukční látky tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Experimenty vykazují lineární závislost, jde o reakce 0. řádu. Vliv fototermálního účinku na rychlost reakce byl neúčinný. Hodnota rychlostní konstanty neozářeného i ozářeného systému je $0,0036 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

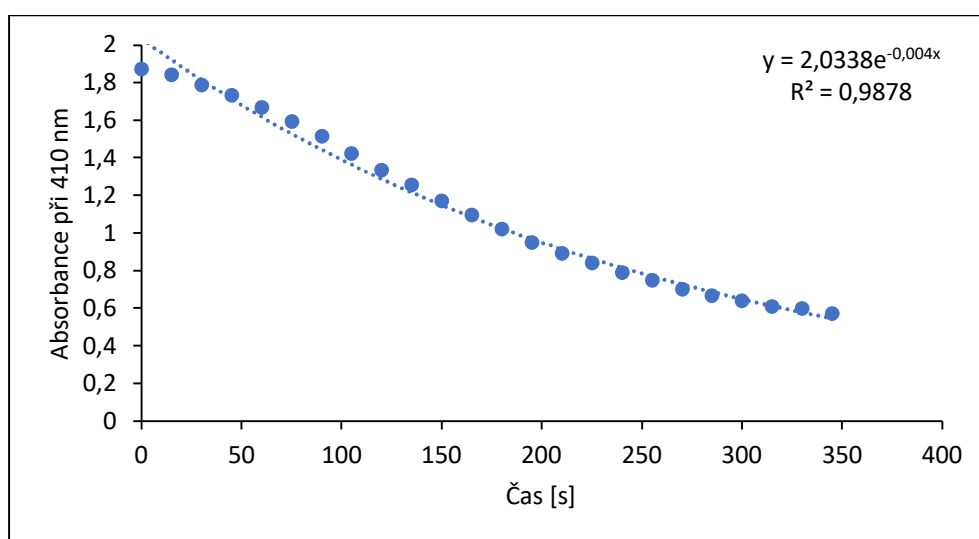


Graf č. 16: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 8 bez vnějšího laserového záření

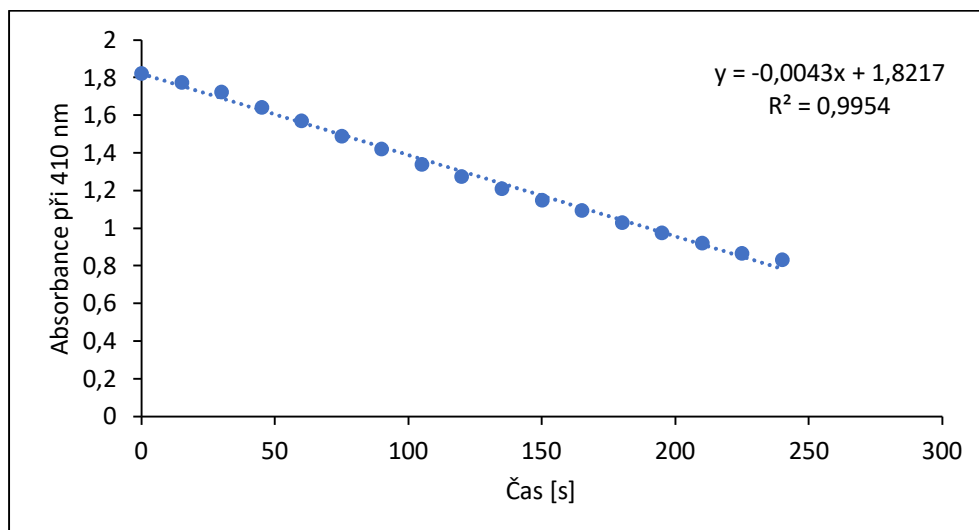


Graf č. 17: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 8 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 660 nm

Grafický průběh stanovení rychlostní konstanty katalyzované reakce při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 8 v systému je znázorněn na **grafu č. 16 a č. 17**. Vliv fototermálního efektu ve srovnání s neozářeným systémem je velmi nízký, reakce probíhala obdobně jako bez použití vnějšího záření. Grafický průběh redukce vykazuje i v tomto případě lineární závislost, jedná se o reakci 0. řádu. Hodnota rychlostní konstanty neozářené systému je $0,0065 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ a systému za použití laseru $0,0067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

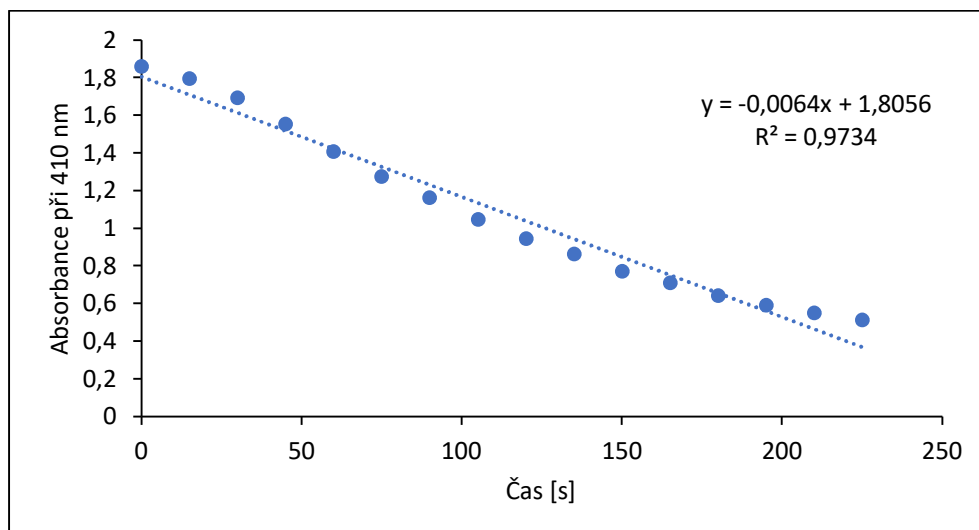


Graf č. 18: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 8 bez vnějšího laserového záření

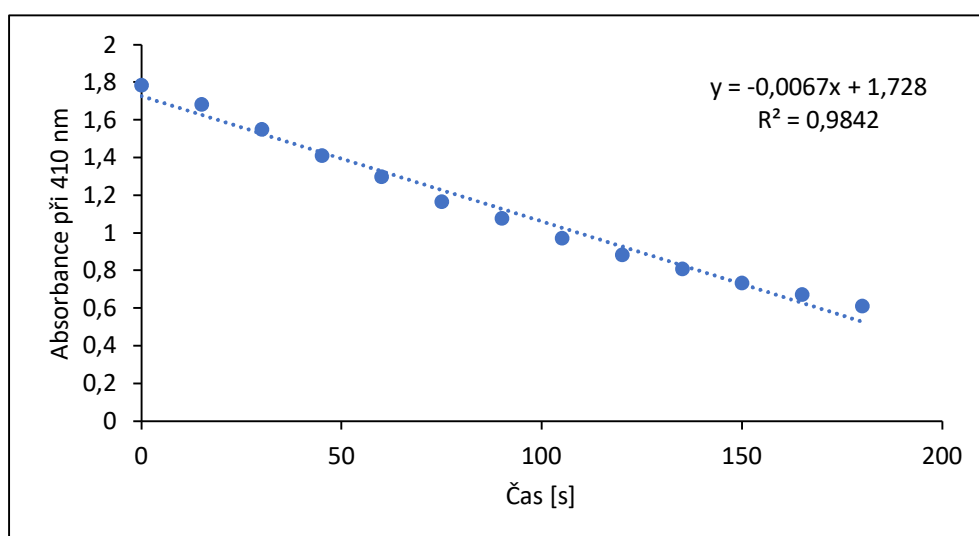


Graf č. 19: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 8 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 660 nm

Graf č. 18 a č. 19 zobrazují stanovení rychlostní konstanty pro systém o koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 8. Redukce probíhala pomocí redukční látky tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stanovení rychlostní konstanty neozářeného systému probíhal exponenciální závislostí, jde o reakci 1. řádu a její hodnota je $0,004 \text{ s}^{-1}$. Srovnávací experiment s použitím laserového ozáření neměl vliv na rychlost redukce, vliv fototermálního efektu nebyl účinný. Stanovení rychlostní probíhalo z lineární závislosti, jde o 1. řád reakce a hodnota je $0,0043 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

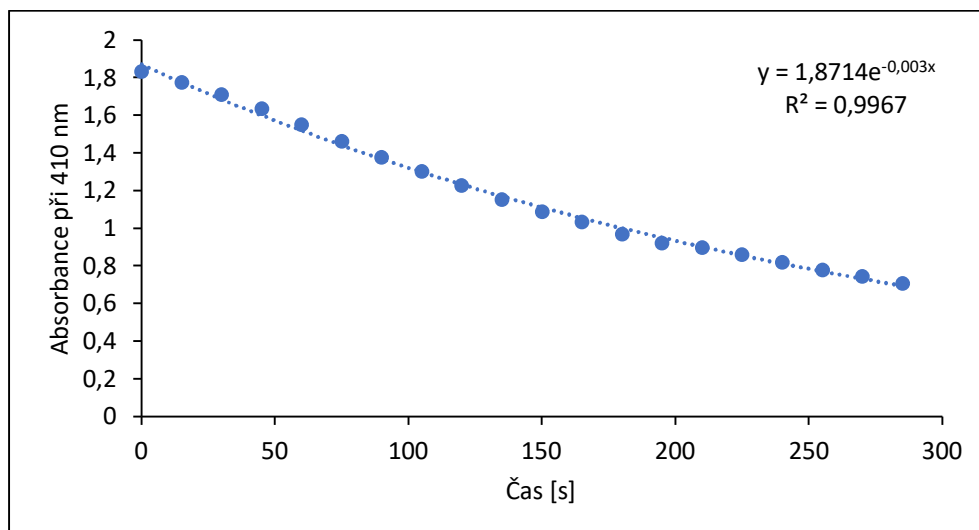


Graf č. 20: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 9 bez vnějšího laserového záření

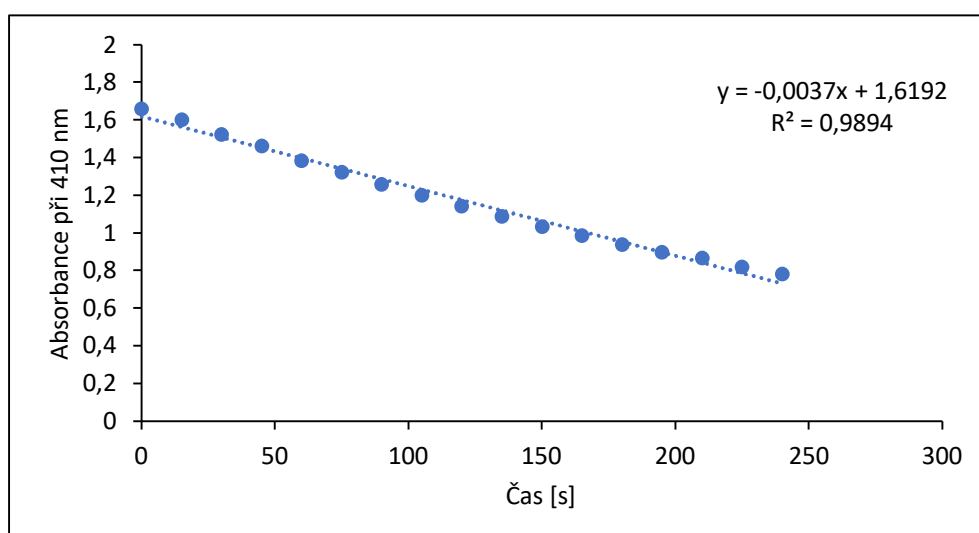


Graf č. 21: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 9 s vnějším laserovým zářením 785 nm

Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 9 v reakčním systému reprezentuje **graf č. 20 a č. 21**. Grafický průběh redukce 4-nitrofenolu vykazuje lineární závislost poklesu absorbance na čase, jde o reakci 0. řádu. Fototermální efekt nebyl výrazněji účinný, v porovnání se systémem bez použití laseru. Hodnota rychlostní konstanty bez použití laseru je **0,0064 mol·dm⁻³·s⁻¹** a s využitím laseru **0,0067 mol·dm⁻³·s⁻¹**.



Graf č. 22: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 9 bez vnějšího laserového záření



Graf č. 23: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 9 s vnějším laserovým zářením 785 nm

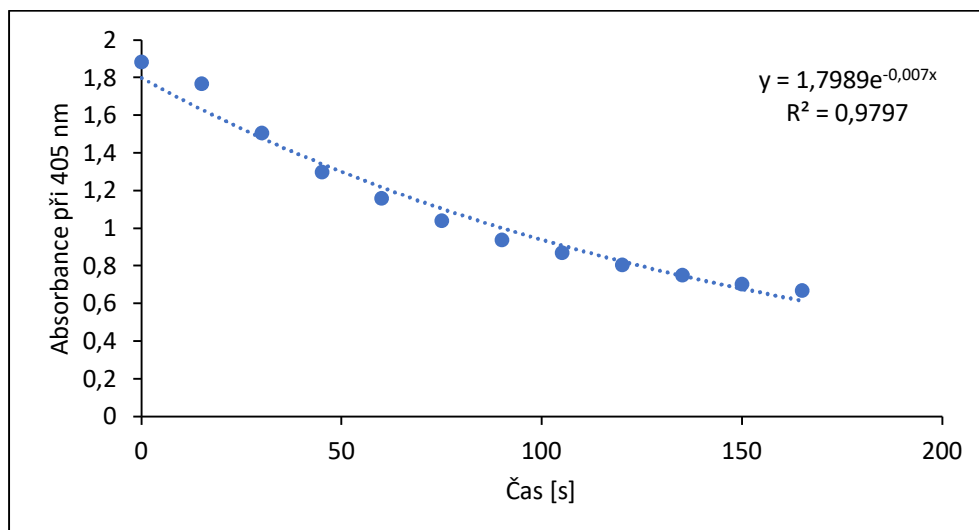
Graf č. 22 a č. 23 zobrazují stanovení rychlostní konstanty pro systém o koncentraci katalyzátoru 2 mg/l disperze č. 9. Redukce probíhala pomocí redukční látky tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Hodnota rychlostní konstanty pro neozářený systém je $0,003 \text{ s}^{-1}$ a pro ozářený systém $0,0037 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Vliv fototermálního efektu nebyl natolik účinný. Shrnutí jednotlivých rychlostních konstant reakcí katalyzovaných plasmonickými nanočásticemi stříbra je uvedeno v **Tabulce č. 4**.

Tabulka č. 4: Rychlostní konstanty reakcí katalyzovaných plasmonickými nanočásticemi stříbra

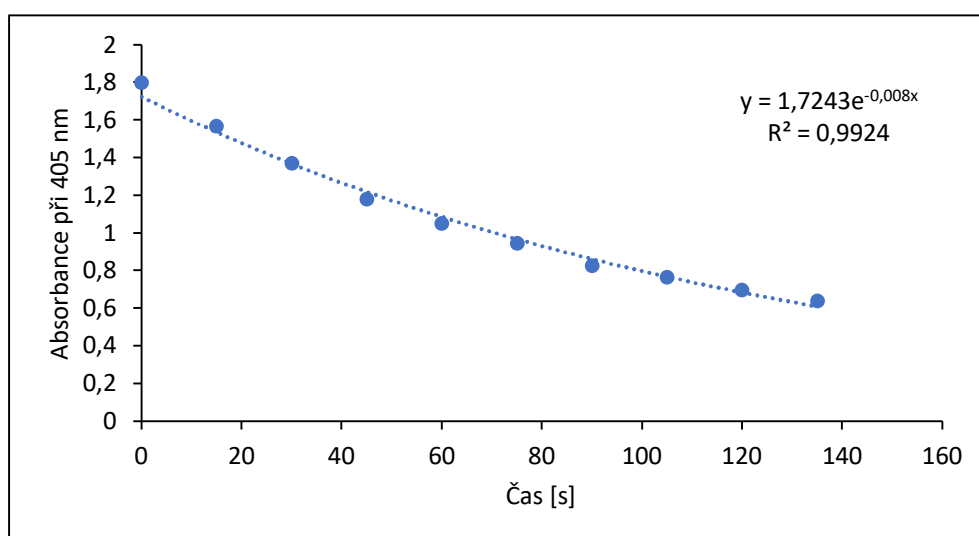
Disperze	Koncentrace Ag [mg/l]	Koncentrace NaBH ₄ [mol·dm ⁻³]	Rychlostní konstanta	
			Bez laseru [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹ /s ⁻¹]	Laser [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹]
1	2	6·10 ⁻²	0,003 s ⁻¹	0,0053 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
		3·10 ⁻²	0,0019 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0036 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
7	2	6·10 ⁻²	0,0052 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0053 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
		3·10 ⁻²	0,0036 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0036 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
8	2	6·10 ⁻²	0,0065 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0067 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
		3·10 ⁻²	0,004 s ⁻¹	0,0043 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
9	2	6·10 ⁻²	0,0064 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0067 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹
		3·10 ⁻²	0,003 s ⁻¹	0,0037 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹

10.5 Stanovení katalytické aktivity a rychlostních konstant plasmonických nanočástic zlata

Katalytická aktivita plasmonických nanočástic zlata připravených **dvoustupňovou redukcí** pomocí tetrahydridoboritanu sodného a kyseliny askorbové byla stanovena na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Experimenty byly studovány na jednom reprezentativním vzorku. Koncentrace katalyzátoru v reakčním systému byla **5 mg/l** a **25 mg/l**. Redukční látkou v systému byl tetrahydridoboritan sodný o koncentraci **6·10⁻² mol·dm⁻³** a **3·10⁻² mol·dm⁻³**. Poté byl studován vliv fototermálního efektu na době redukce pomocí laseru o vlnové délce 660 nm.

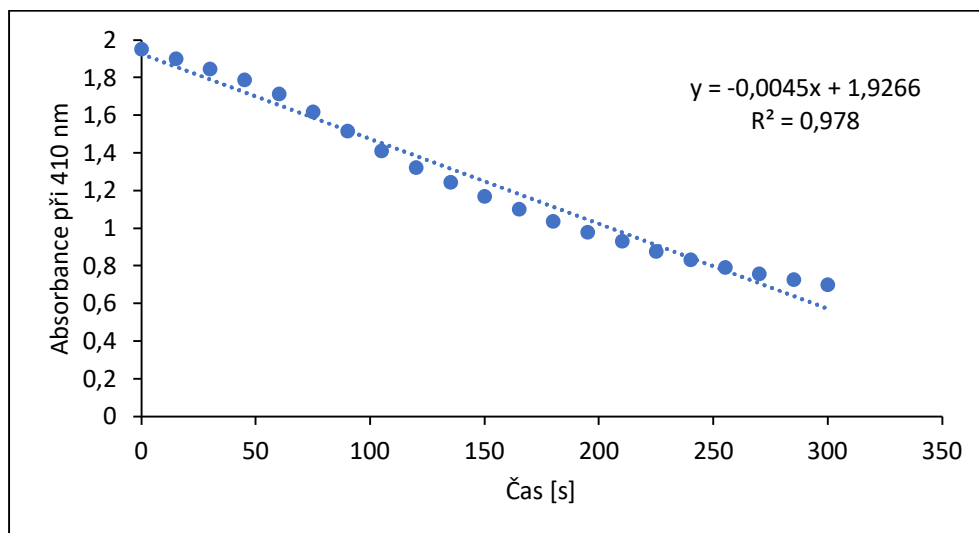


Graf č. 24: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l bez vnějšího laserového záření

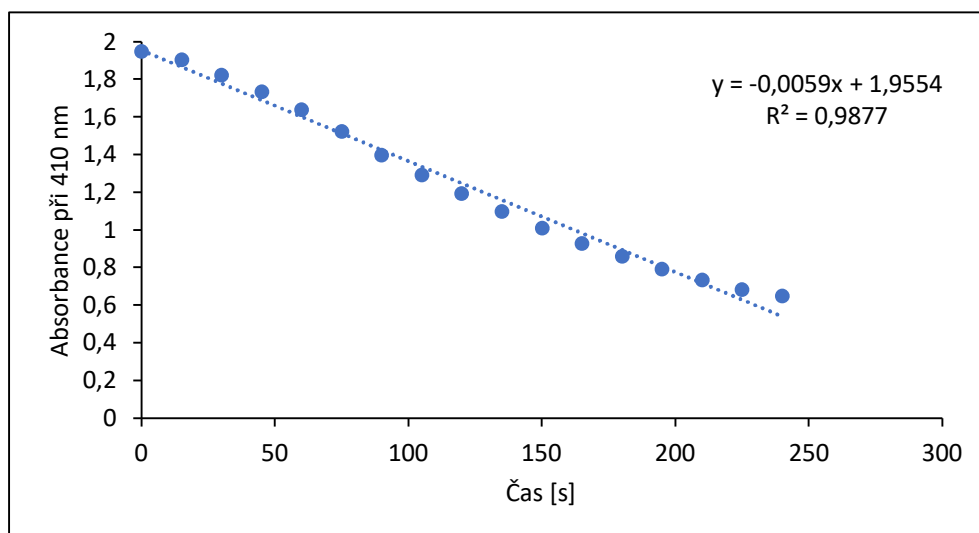


Graf č. 25: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 660 nm

Stanovení rychlostní konstanty reakčního systému o koncentraci katalyzátoru 5 mg/l pomocí redukční látky tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ znázorňuje **graf č. 24 a 25**. Fotokatalytická aktivita nebyla účinná, jelikož rychlost reakce v porovnání s neozářeným systémem se liší minimálně. Jde o reakce 1. řádu, pro které je charakteristický exponenciální průběh reakce. Hodnota rychlostní konstanty redukce 4-nitrofenolu bez vnějšího ozáření je $0,007 \text{ s}^{-1}$, v případě vnějšího ozáření $0,008 \text{ s}^{-1}$.



Graf č. 26: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 25 mg/l bez vnějšího laserového záření



Graf č. 27: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 25 mg/l s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 660 nm

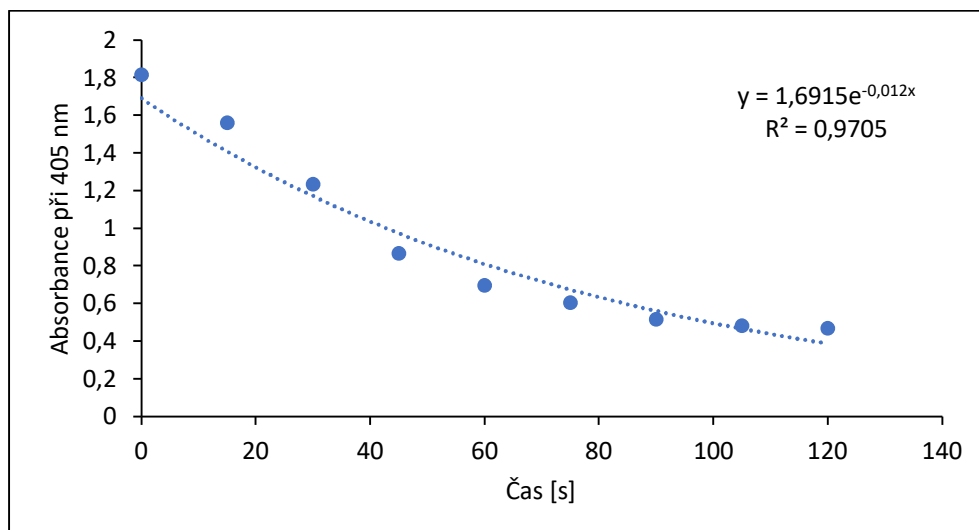
Stanovení rychlostní konstanty průběhu reakce při koncentraci katalyzátoru 25 mg/l v reakčním systému za pomoci tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ je zobrazeno na **grafech č. 26 a č. 27**. Vlivem vnějšího laserového záření dochází k výraznějšímu zrychlení poklesu absorbance 4-nitrofenolu na době redukce, čehož si lze všimnout i na hodnotách rychlostních konstant. Pro systém bez vnějšího ozáření je hodnota rychlostní konstanty $0,0045 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ a $0,0059 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pro systém za využití vnějšího ozáření. Oba systémy vykazují lineární průběh reakce, jedná se o reakce 0. řádu.

Tabulka č. 5 shrnuje rychlostní konstanty reakcí katalyzovaných pomocí plasmonických nanočástic zlata.

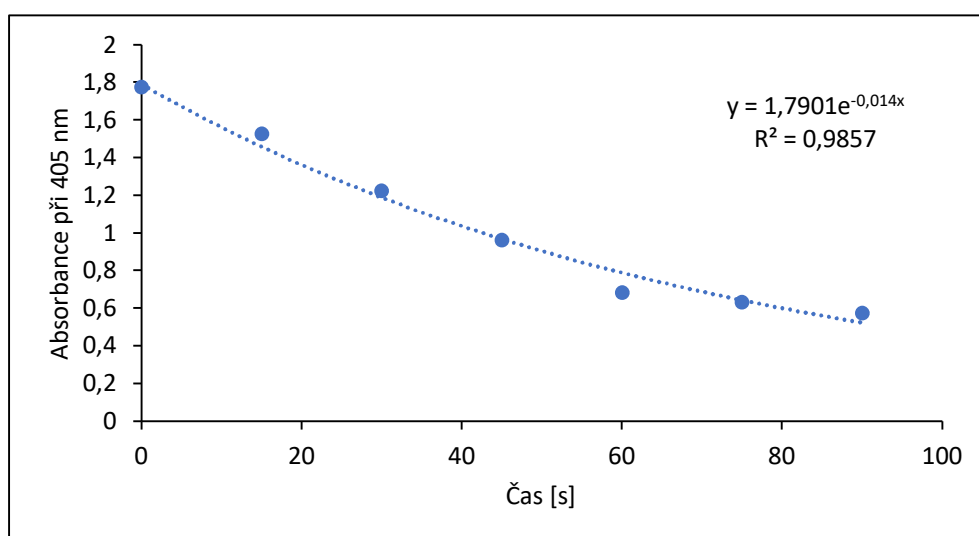
Tabulka č. 5: Rychlostní konstanty reakcí katalyzovaných pomocí plasmonických nanočástic zlata

Koncentrace Au [mg/l]	Koncentrace NaBH ₄ [mol·dm ⁻³]	Rychlostní konstanta		Vlnová délka použitého laseru [nm]
		Bez laseru [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹ / s ⁻¹]	Laser [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹ / s ⁻¹]	
5	6·10 ⁻²	0,007 s ⁻¹	0,008 s ⁻¹	660
25	3·10 ⁻²	0,0045 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0,0059 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	

Katalytická aktivita plasmonických nanočástic zlata připravených **jednostupňovou redukcí** chloridu zlatitého thiosíranem sodným byla taktéž studována na modelové reakci redukci žlutého 4-nitrofenolu na čirý 4-aminofenol. Experimenty byly provedeny na 6 reprezentativních vzorcích, konkrétně na disperzi č. 1, 2, 3, 4, 5 a 8. Koncentrace katalyzátoru v reakčním systému byla **5 mg/l**. Redukční látkou byl tetrahydridoboritan sodný o koncentraci **6·10⁻² mol·dm⁻³**. Následně byly provedeny srovnávací experimenty za použití vnějšího laserového záření o vlnové délce 660 nm a 785 nm.

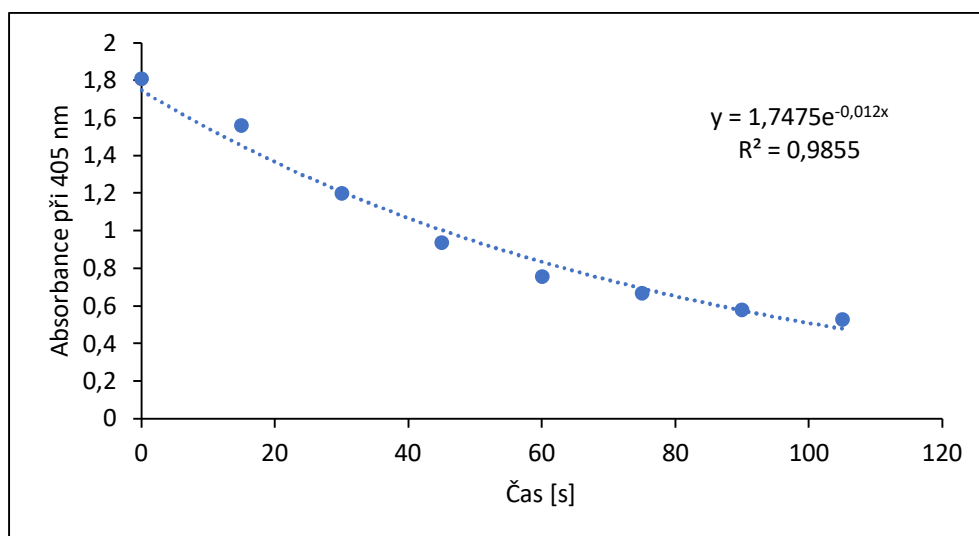


Graf č. 28: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 1 bez vnějšího laserového záření

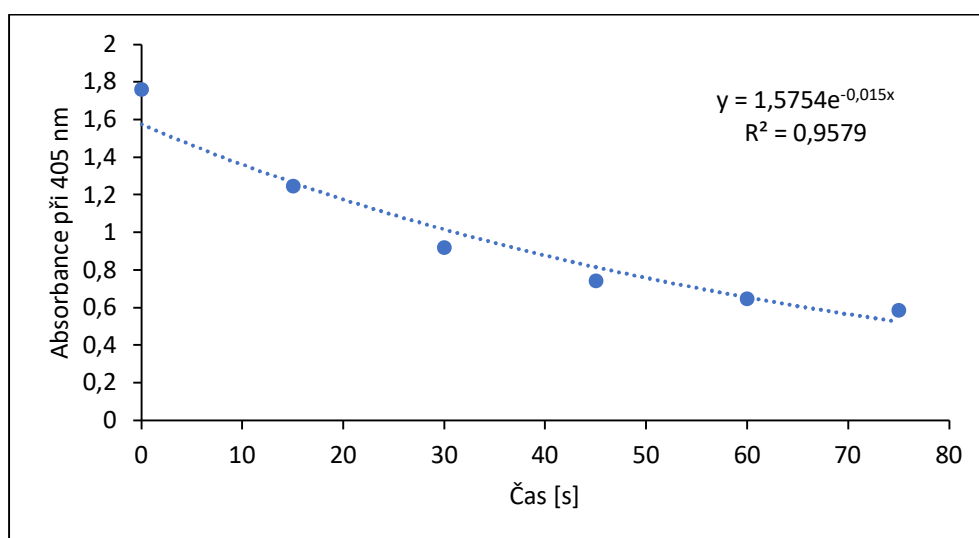


Graf č. 29: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 1 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 660 nm

Graf č. 28 a č. 29 zobrazuje stanovení rychlostní konstanty průběhu redukce 4-nitrofenolu při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 1. Oba systémy vykazují exponenciální průběh, jde o reakce 1. řádu. Vliv fototermálního efektu je téměř nevýrazný ve srovnání s průběh redukce bez vnějšího laserového záření. Hodnoty rychlostní konstant se tudíž liší minimálně, pro systém bez vnějšího laserového záření je $0,012 \text{ s}^{-1}$ a pro systém bez laseru $0,014 \text{ s}^{-1}$.

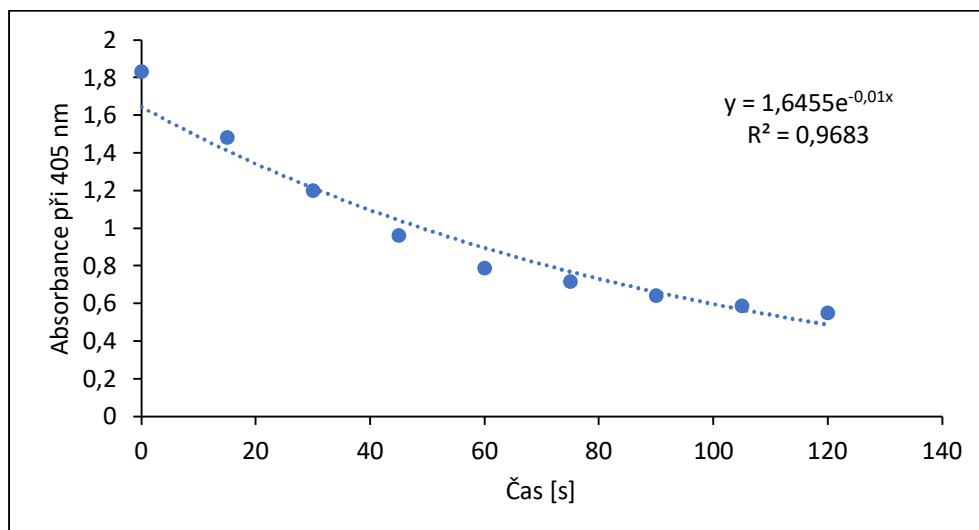


Graf č. 30: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 2 bez vnějšího laserového záření

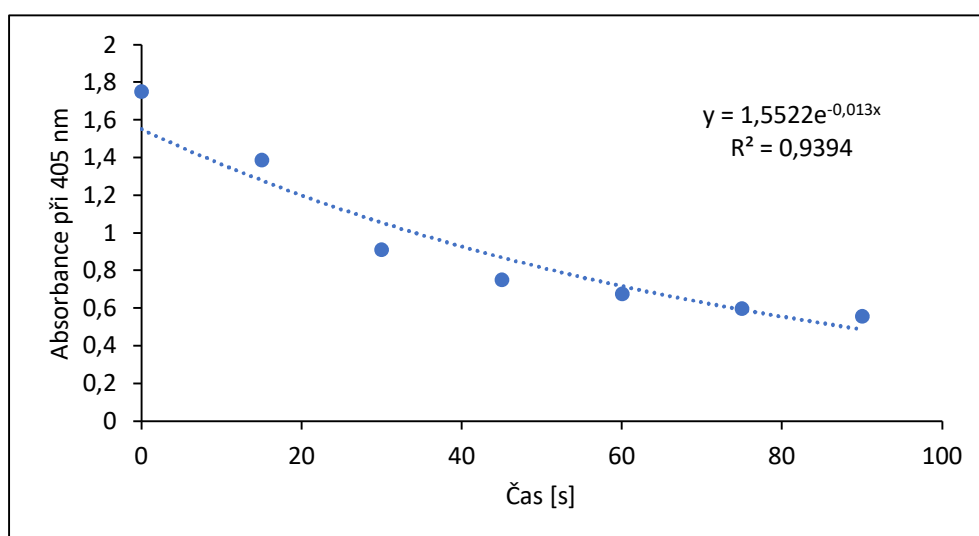


Graf č. 31: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 2 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 785 nm

Stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 2 v systému je znázorněno na **grafu č. 30 a č. 31**. Grafické znázornění vyobrazuje pro oba systémy exponenciální závislost, která charakterizuje reakce 1. řádu. Hodnoty rychlostních konstant pro systém bez vnějšího záření je **0,012 s⁻¹**. Pro systém s využitím laseru **0,015 s⁻¹**.

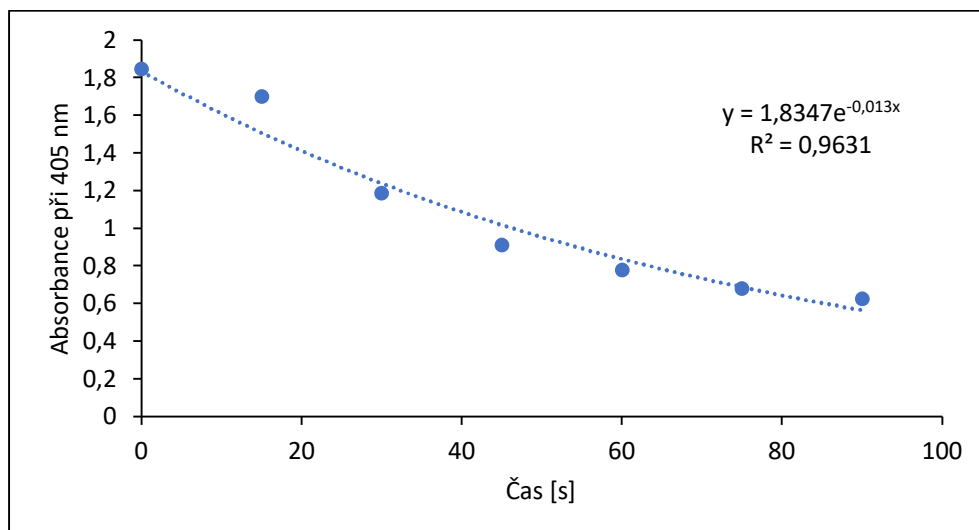


Graf č. 32: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 3 bez vnějšího laserového záření

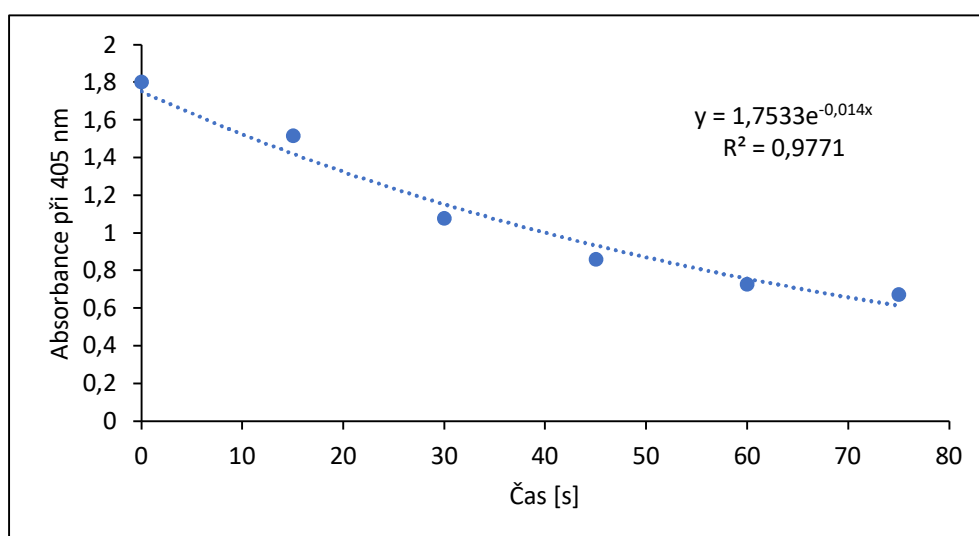


Graf č. 33: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 3 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 785 nm

Z grafu č. 32 a č. 33 byly stanovené rychlostní konstanty pro koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 3 v reakčním systému. Vliv fototermálního efektu pro urychlení průběhu redukce 4-nitrofenolu nebyl natolik účinný. Rychlostní konstanta průběhu redukce pro systém bez použití laseru je $0,01 \text{ s}^{-1}$ a za přítomnosti laseru $0,013 \text{ s}^{-1}$.

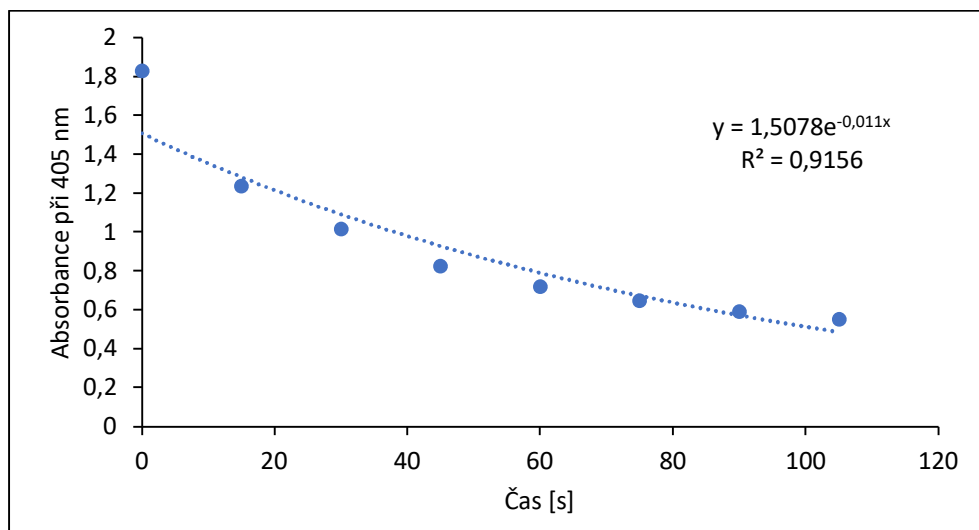


Graf č. 34: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 4 bez vnějšího laserového záření

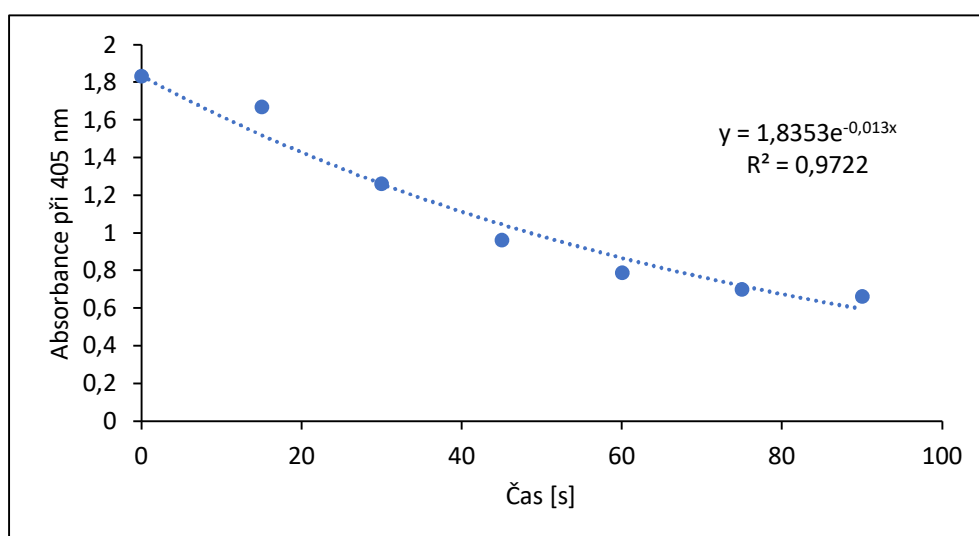


Graf č. 35: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 4 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 785 nm

Graf č. 34 a č. 35 reprezentují stanovení rychlostní konstanty při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 4 v systému. I v tomto případě nebyl vliv fototermálního efektu na urychlení redukce účinný, což je zřetelné i z hodnot rychlostních konstant – pro systém bez použití laseru $0,013 \text{ s}^{-1}$ a pro systém s využitím laseru $0,014 \text{ s}^{-1}$. Oba systémy vykazují exponenciální závislost absorbance 4-nitrofenolu na čase redukce, jde o 1. řád reakce.

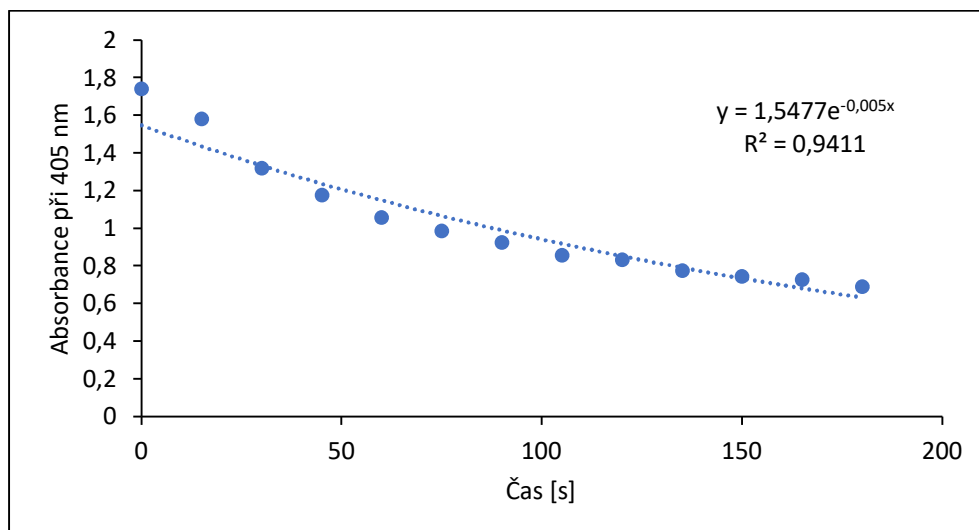


Graf č. 36: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 5 bez vnějšího laserového záření

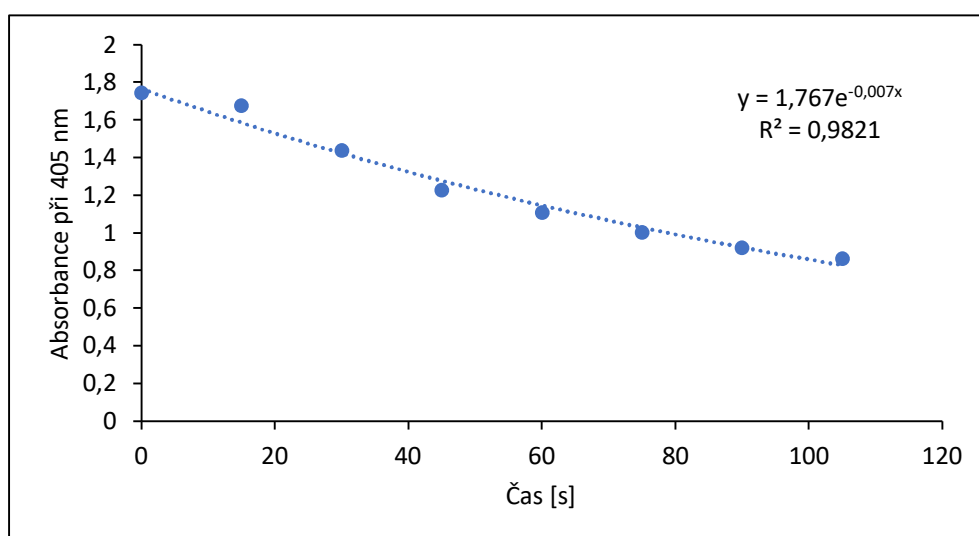


Graf č. 37: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 5 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 785 nm

Stanovení rychlostní konstanty pro koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 5 je zobrazena na **grafu č. 36 a č. 37**. Stanovení rychlostní konstanty obou experimentů bylo vyhodnoceno z exponenciální závislosti, jde o reakce 1. řádu. Hodnota rychlostní konstanty pro neozářený systém je **0,011 s⁻¹** a pro ozářený systém je **0,013 s⁻¹**. Vliv fototermálního efektu na rychlost redukce nebyl natolik účinný.



Graf č. 38: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 8 bez vnějšího laserového záření



Graf č. 39: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorbance na čase při koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 8 s vnějším laserovým zářením o vlnové délce 785 nm

Graf č. 38 a č. 39 zobrazuje stanovení rychlostní konstanty pro koncentraci katalyzátoru 5 mg/l disperze č. 8. Hodnoty rychlostní konstanty byly stanoveny z exponenciální závislosti – pro ozářený systém $0,005 \text{ s}^{-1}$ a pro neozářený systém $0,007 \text{ s}^{-1}$. Vliv fototermálního efektu nebyl tolik účinný. Hodnoty rychlostních konstant s využitím plasmonických nanočástic zlata jsou uvedeny v **Tabulce č. 6**.

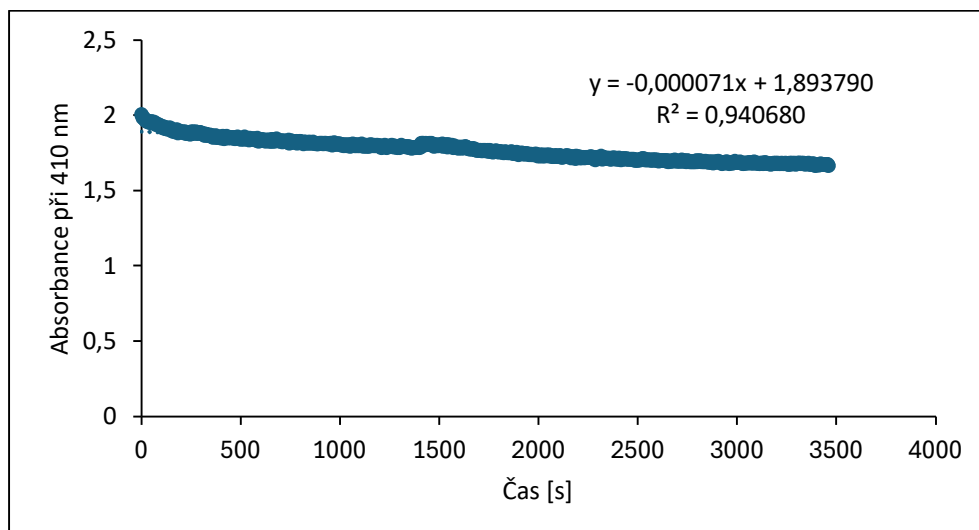
Tabulka č. 6: Rychlostní konstanty reakcí katalyzovaných plasmonickými nanočásticemi zlata

Disperze	Koncentrace Au v systému [mg/l]	Koncentrace NaBH ₄ [mol·dm ⁻³]	Rychlostní konstanta		Vlnová délka použitého laseru [nm]
			Bez laser [s ⁻¹]	Laser [s ⁻¹]	
1	5	6·10 ⁻²	0,012	0,014	660
2	5	6·10 ⁻²	0,012	0,015	785
3	5	6·10 ⁻²	0,01	0,013	785
4	5	6·10 ⁻²	0,013	0,014	785
5	5	6·10 ⁻²	0,011	0,013	785
8	5	6·10 ⁻²	0,005	0,007	785

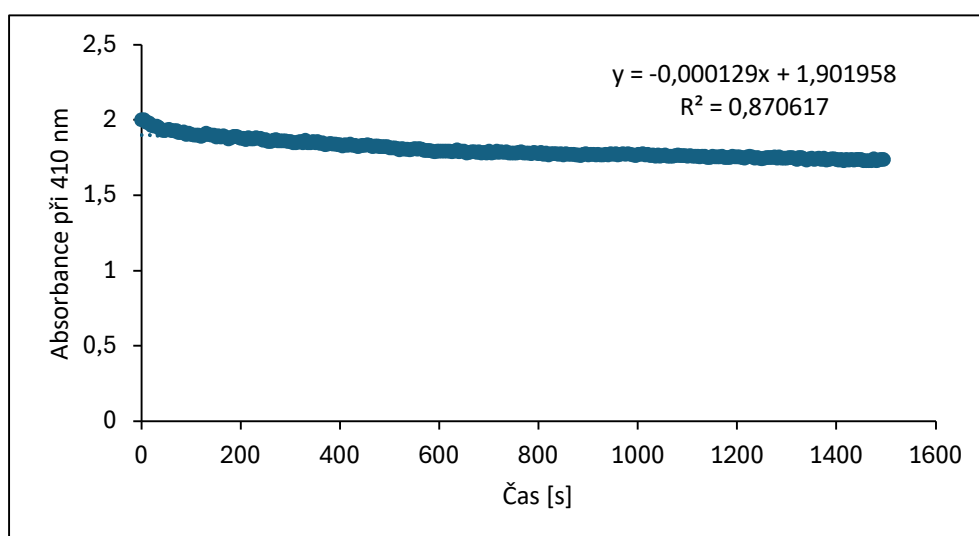
10.6 Stanovení katalytické aktivity a rychlostních konstant kompozitu

Ag/g-C₃N₄

Katalytická aktivita kompozitu Ag/g-C₃N₄ byla také studována na modelové reakci redukcí žlutého 4-nitrofenolu na čirý 4-aminofenol. Experimenty byly provedeny na jednom reprezentativním vzorku. Koncentrace katalyzátoru stříbra v kompozitu byla **12,44 mg/g**. Reakce probíhala **bez redukční látky**. Následně byly provedeny srovnávací experimenty za použití vnějšího laserového záření o vlnové délce 660 nm.



Graf č. 40: Stanovení rychlostní konstanty z lineární závislosti absorpce na čase při koncentraci stříbra v kompozitu 12,44 mg/g bez vnějšího laserového záření



Graf č. 41: Stanovení rychlostní konstanty z exponenciální závislosti absorpce na čase při koncentraci stříbra v kompozitu 12,44 mg/g vnějším laserovým zářením o vlnové délce 660 nm

Graf č. 40 a č. 41 zobrazují stanovení rychlostní konstanty pro systém o koncentraci katalyzátoru stříbra v kompozitu 12,44 mg/g. Redukce probíhala bez použití redukční látky. Oba systémy vykazují lineární závislost, jde o reakce 0. řádu. Hodnota rychlostní konstanty pro systém bez vnějšího laserového záření je $0,000071 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ a pro systém bez laseru $0,000129 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Vliv fototermálního efektu na rychlost redukce nebyl natolik účinný.

Závěr

Cílem diplomové práce byla syntéza plasmonických nanočástic stříbra, zlata, kompozitu Ag/g-C₃N₄ a následné studium katalytické aktivity. Teoretická část je věnována úvodu heterogenní katalýzy a plasmonické fotokatalýzy. Experimentální část je věnována syntéze plasmonických nanočástic stříbra, zlata, kompozitu Ag/g-C₃N₄ a následné studium katalytické aktivity na modelové reakci.

Plasmonické nanočástice stříbra byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra [Ag(NH₃)₂]⁺, který byl získán reakcí dusičnanu stříbrného a amoniaku. Celá reakce probíhala za neustálého míchání v přítomnosti stabilizátoru dihydrátu dihydrogencitranu draselného, jehož přídavek se pro každou disperzi lišil. U všech 9 disperzí bylo změřeno UV/VIS spektrum. Následně absorpčních spekter byly vybrány reprezentativní vzorky. Konkrétně disperze č. 1, 7, 8 a 9. TEM snímky vykazovaly přítomnost kulovitých částic. S vyšším přídavkem citranu se v disperzích vyskytovaly anizometrické částice.

Plasmonické nanočástice zlata byly připraveny pomocí jednostupňové a dvoustupňové reakce. Nanočástice zlata připravené pomocí dvoustupňové reakce probíhala pomocí dvou redukčních činidel. V prvním stupni bylo využito silnější redukční činidlo, tetrahydridoboritan sodný, čímž byly vytvořeny zárodky. Ve druhém stupni bylo využito slabší redukční činidlo, kyselina askorbová. Připravená disperze byla podrobena UV/VIS spektrometrii a transmisní elektronové mikroskopii (TEM). TEM snímky potvrdily výskyt anizometrických částic ve tvaru hvězdiček.

Jednostupňová syntéza nanočástic zlata byla založena na redukcí AuCl₃ · 3 H₂O thiosíranem sodným pentahydrátem, jehož přídavek se lišil. Celá reakce spočívala ve smísení dvou reakčních komponentů. Připravené disperze byly analyzovány pomocí UV/VIS spektrometrie. Pomocí absorpčních maxim byly vybrány reprezentativní vzorky. Konkrétně disperze č. 1, 2, 3, 4, 5 a 8. TEM snímky pořízené pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) vykazovaly přítomnost kulovitých, tak i anizometrických částic v disperzích.

Kompozit Ag/g-C₃N₄ byl připraven za použití roztoku polymeru PDDA, který na sebe váže pomocí elektrostatických sil nanočástice stříbra. Nejdříve byla připravena směs PDDA s g-C₃N₄, která byla po vytřepání a promytí přidána do 25 ml připravené disperze č. 9, která byla naředěna na polovinu. Vzniklý kompozit vykazoval zelené až šedé zabarvení

a byl charakterizován pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). TEM snímky vykazovaly výskyt anizometrických částic ve tvaru nepravidelných mnohoúhelníků a tyčinek.

Následně byly reprezentativní vzorky plasmonických nanočástic stříbra, zlata a kompozitu Ag/g-C₃N₄ podrobeny studiu katalytické aktivity na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol, která probíhala na UV/VIS spektrometru. Reakce probíhala pomocí redukční látky tetrahydridboritanu sodného o různé koncentraci. Katalytické experimenty prokázaly rozdílné průběhy reakce mezi kovy, ale i v rámci jednoho kovu. Plasmonické nanočástice stříbra vykazovaly katalytický průběh reakce řízený kinetikou 0. a 1. řádu. Plasmonické nanočástice zlata syntetizované pomocí dvoustupňové reakce vykazovaly katalytický průběh řízený kinetikou nultého i prvního řádu. Katalytický experiment plasmonických nanočástic zlata připravených pomocí jednostupňové syntézy se řídily kinetikou 1. řádu. Katalytický experiment kompozitu Ag/g-C₃N₄ se řídil reakcí 0. řádu. Následně byly provedeny srovnávací experimenty, vliv fototermálního efektu, pomocí vnějšího laserové ozáření reakčního systému o vlnové délce 405 nm, 637 nm, 660 nm a 785 nm. Pozorovaný vliv ozáření laserovým paprskem na rychlost reakce redukce 4-nitrofenolu byl pozitivní u nanočástic stříbra i zlata. V případě kompozitu Ag/g-C₃N₄ nebyl vliv laserového ozáření natolik účinný. Vliv fototermálního efektu na nanočásticích ozářením laserovým paprskem ovlivnil pozitivně průběh chemické reakce.

Summary

The aim of the thesis was the synthesis of plasmonic nanoparticles of silver, gold, Ag/g-C₃N₄ composite and the subsequent study of catalytic activity. The theoretical part is devoted to the introduction of heterogeneous catalysis and plasmonic photocatalysis. The experimental part is devoted to the synthesis of plasmonic nanoparticles of silver, gold, Ag/g-C₃N₄ composite and the subsequent study of catalytic activity on a model reaction.

Plasmonic silver nanoparticles were prepared by two-step reduction of the ammoniacal silver complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, which was obtained by the reaction of silver nitrate and ammonia. The entire reaction took place with constant stirring in the presence of the potassium dihydrogen citrate dihydrate stabilizer, the addition of which was different for each dispersion. The UV/VIS spectrum was measured for all 9 dispersions. Following the absorption spectra, representative samples were selected. Specifically, dispersion No. 1, 7, 8 and 9. TEM images showed the presence of spherical particles. With a higher addition of citrate, anisometric particles occurred in the dispersions.

Plasmonic gold nanoparticles were prepared using one-step and two-step reactions. The gold nanoparticles prepared using a two-step reaction proceeded with the help of two reducing agents. In the first step, a stronger reducing agent, sodium tetraborate, was used to form the seeds. In the second stage, a weaker reducing agent, ascorbic acid, was used. The prepared dispersion was subjected to UV/VIS spectrometry and transmission electron microscopy (TEM). TEM images confirmed the occurrence of anisometric star-shaped particles.

One-step synthesis of gold nanoparticles was based on the reduction of $\text{AuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ with sodium thiosulfate pentahydrate, the addition of which was varied. The entire reaction consisted in mixing the two reaction components. The prepared dispersions were analyzed by UV/VIS spectrometry. Representative samples were selected using absorption maxima. Specifically, dispersion No. 1, 2, 3, 4, 5 and 8. TEM images taken using transmission electron microscopy (TEM) showed the presence of both spherical and anisometric particles in the dispersions.

The Ag/g-C₃N₄ composite was prepared using a PDDA polymer solution, which binds silver nanoparticles to each other using electrostatic forces. First, a mixture of PDDA with g-C₃N₄ was prepared, which, after shaking and washing, was added to 25 ml of the prepared dispersion No. 9, which was diluted by half. The resulting composite showed a

green to gray color. The resulting composite showed a green to gray color and was characterized using transmission electron microscopy (TEM). TEM images showed the appearance of anisometric particles in the shape of irregular polygons and rods.

Subsequently, representative samples of plasmonic nanoparticles of silver, gold and Ag/g-C₃N₄ composite were subjected to a study of catalytic activity on the model reaction of the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, which took place on a UV/VIS spectrometer. The reaction took place using the reducing agent sodium borohydride of different concentrations. Catalytic experiments demonstrated different reaction processes between metals, but also within one metal. Plasmonic silver nanoparticles showed a catalytic course of reaction controlled by 0th and 1st order kinetics. Plasmonic gold nanoparticles synthesized using a two-step reaction showed a catalytic course controlled by zero- and first-order kinetics. Catalytic experiment of plasmonic gold nanoparticles prepared by one-step synthesis followed 1st-order kinetics. The catalytic experiment of the Ag/g-C₃N₄ composite was governed by the 0th order reaction. Subsequently, comparative experiments were carried out, the influence of the photothermal effect, using external laser irradiation of the reaction system with a wavelength of 405 nm, 637 nm, 660 nm and 785 nm. The observed effect of laser beam irradiation on the reaction rate of 4-nitrophenol reduction was positive for both silver and gold nanoparticles. In the case of the Ag/g-C₃N₄ composite, the effect of laser irradiation was not so effective. The influence of the photothermal effect on nanoparticles by irradiation with a laser beam positively affected the course of the chemical reaction.

Seznam literatury

- [1] LIBOR KVÍTEK a ALEŠ PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 978-80-244-1669-4.
- [2] KVÍTEK, L. *Metody studia koloidních soustav. Prozatímní učební text, Olomouc: Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc* [online]. 2006. Dostupné z: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>
- [3] SALEH, Tawfik A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation* [online]. 2020, **20**, 101067. ISSN 23521864. Dostupné z: doi:10.1016/j.eti.2020.101067
- [4] KOLAHALAM, Lalitha A., I.V. KASI VISWANATH, Bhagavathula S. DIWAKAR, B. GOVINDH, Venu REDDY a Y.L.N. MURTHY. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2019, **18**, 2182–2190. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.07.371
- [5] BAYDA, Samer, Muhammad ADEEL, Tiziano TUCCINARDI, Marco CORDANI a Flavio RIZZOLIO. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules* [online]. 2019, **25**(1), 112. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules25010112
- [6] BAIG, Nadeem, Irshad KAMMAKAKAM a Wail FALATH. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances* [online]. 2021, **2**(6), 1821–1871. ISSN 2633-5409. Dostupné z: doi:10.1039/D0MA00807A
- [7] JINGBO LOUISE LIU a SAJID BASHIR. *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy*. B.m.: Elsevier Science, nedatováno. ISBN 978-0-12-801528-5.
- [8] JEEVANANDAM, Jaison, Ahmed BARHOUM, Yen S CHAN, Alain DUFRESNE a Michael K DANQUAH. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2018, **9**, 1050–1074. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.9.98
- [9] ABID, Namra, Aqib Muhammad KHAN, Sara SHUJAIT, Kainat CHAUDHARY, Muhammad IKRAM, Muhammad IMRAN, Junaid HAIDER, Maaz KHAN, Qasim KHAN a Muhammad MAQBOOL. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2022, **300**, 102597. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2021.102597
- [10] MEKUYE, Bawoke a Birhanu ABERA. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select* [online]. 2023, **4**(8), 486–501. ISSN 2688-4011, 2688-4011. Dostupné z: doi:10.1002/nano.202300038
- [11] PARAMASIVAM, Gokul, Vishnu Vardhan PALEM, Thanigaivel SUNDARAM, Vickram SUNDARAM, Somasundaram Chandra KISHORE a Stefano BELLUCCI. Nanomaterials: Synthesis and Applications in Theranostics. *Nanomaterials* [online]. 2021, **11**(12), 3228. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano11123228

- [12] TULINSKI, Maciej a Mieczyslaw JURCZYK. Nanomaterials Synthesis Methods. In: Elisabeth MANSFIELD, Debra L. KAISER, Daisuke FUJITA a Marcel VAN DE VOORDE, ed. *Metrology and Standardization of Nanotechnology* [online]. 1. vyd. B.m.: Wiley, 2017 [vid. 2024-04-13], s. 75–98. ISBN 978-3-527-34039-2. Dostupné z: doi:10.1002/9783527800308.ch4
- [13] BOKOV, Dmitry, Abduladheem TURKI JALIL, Supat CHUPRADIT, Wanich SUKSATAN, Mohammad JAVED ANSARI, Iman H. SHEWAEL, Gabdrakhman H. VALIEV a Ehsan KIANFAR. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2021, **2021**, 1–21. ISSN 1687-8442, 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2021/5102014
- [14] VOJUCKIJ, S. S. *Kurs koloidní chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1984. ISBN 04-620-84.
- [15] BARTOVSKÁ L. a ŠIŠKOVÁ M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6. vyd. Praha: VŠCHT, 2012. ISBN 978-80-7080-745-3.
- [16] ZHAO, Jian, Song XUE, Rongrong JI, Bing LI a Jinghong LI. Localized surface plasmon resonance for enhanced electrocatalysis. *Chemical Society Reviews* [online]. 2021, **50**(21), 12070–12097. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/D1CS00237F
- [17] AMENDOLA, Vincenzo, Roberto PILOT, Marco FRASCONI, Onofrio M MARAGÒ a Maria Antonia IATÌ. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2017, **29**(20), 203002. ISSN 0953-8984, 1361-648X. Dostupné z: doi:10.1088/1361-648X/aa60f3
- [18] WANG, Lu, Morteza HASANZADEH KAFSHGARI a Michel MEUNIER. Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles. *Advanced Functional Materials* [online]. 2020, **30**(51), 2005400. ISSN 1616-301X, 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.202005400
- [19] YANG, Peipei, Jianzhong ZHENG, Yong XU, Qiao ZHANG a Lin JIANG. Colloidal Synthesis and Applications of Plasmonic Metal Nanoparticles. *Advanced Materials* [online]. 2016, **28**(47), 10508–10517. ISSN 0935-9648, 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201601739
- [20] SARFRAZ, Nafeesa a Ibrahim KHAN. Plasmonic Gold Nanoparticles (AuNPs): Properties, Synthesis and their Advanced Energy, Environmental and Biomedical Applications. *Chemistry – An Asian Journal* [online]. 2021, **16**(7), 720–742. ISSN 1861-4728, 1861-471X. Dostupné z: doi:10.1002/asia.202001202
- [21] YESHCHENKO, Oleg A., Igor M. DMITRUK, Alexandr A. ALEXEENKO, Andriy V. KOTKO, James VERDAL a Anatolij O. PINCHUK. Size and Temperature Effects on the Surface Plasmon Resonance in Silver Nanoparticles. *Plasmonics* [online]. 2012, **7**(4), 685–694. ISSN 1557-1955, 1557-1963. Dostupné z: doi:10.1007/s11468-012-9359-z
- [22] COBLEY, Claire M., Sara E. SKRABALAK, Dean J. CAMPBELL a Younan XIA. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing

- Applications. *Plasmonics* [online]. 2009, **4**(2), 171–179. ISSN 1557-1955, 1557-1963. Dostupné z: doi:10.1007/s11468-009-9088-0
- [23] PENG, Sheng, Jeffrey M. MCMAHON, George C. SCHATZ, Stephen K. GRAY a Yugang SUN. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2010, **107**(33), 14530–14534. ISSN 0027-8424, 1091-6490. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1007524107
- [24] YOUNAN XIA PROF., YUJIE XIONG DR., BYUNGKWON LIM DR., a SARA E. SKRABALAK DR. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie* [online]. 2008. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>
- [25] J. NOVÁK a KOL. *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*. 1. vyd. 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [26] BARTOVSKÁ L. a ŠIŠKOVÁ M. *Co je v povrchové a koloidní chemii* [online]. nedatováno. Dostupné z: <https://e-learning.vscht.cz/course/view.php?id=49>
- [27] SAJID, Muhammad. Nanomaterials: types, properties, recent advances, and toxicity concerns. *Current Opinion in Environmental Science & Health* [online]. 2022, **25**, 100319. ISSN 24685844. Dostupné z: doi:10.1016/j.coesh.2021.100319
- [28] JANGID, Priyanka a Michel PRABHU INBARAJ. Applications of nanomaterials in wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021, **43**, 2877–2881. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2021.01.126
- [29] ASHIKBAYEVA, Zhannat, Daniele TOSI, Damir BALMASSOV, Emiliano SCHENA, Paola SACCOMANDI a Vassilis INGLEZAKIS. Application of Nanoparticles and Nanomaterials in Thermal Ablation Therapy of Cancer. *Nanomaterials* [online]. 2019, **9**(9), 1195. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano9091195
- [30] DOUGHTY, Austin, Ashley HOOVER, Elivia LAYTON, Cynthia MURRAY, Eric HOWARD a Wei CHEN. Nanomaterial Applications in Photothermal Therapy for Cancer. *Materials* [online]. 2019, **12**(5), 779. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12050779
- [31] KAUSHIK, Madhu a Audrey MOORES. New trends in sustainable nanocatalysis: Emerging use of earth abundant metals. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* [online]. 2017, **7**, 39–45. ISSN 24522236. Dostupné z: doi:10.1016/j.cogsc.2017.07.002
- [32] RODRIGUES, Thenner S., Anderson G. M. DA SILVA a Pedro H. C. CAMARGO. Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: controlled synthesis for the optimization and understanding of activities. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2019, **7**(11), 5857–5874. ISSN 2050-7488, 2050-7496. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA00074G
- [33] XU, Li, Yi-Yi WANG, Jie HUANG, Chun-Yuan CHEN, Zhen-Xing WANG a Hui XIE. Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety. *Theranostics*

[online]. 2020, **10**(20), 8996–9031. ISSN 1838-7640. Dostupné z: doi:10.7150/thno.45413

- [34] SLEPIČKA, Petr, Nikola SLEPIČKOVÁ KASÁLKOVÁ, Jakub SIEGEL, Zdeňka KOLSKÁ a Václav ŠVORČÍK. Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation. *Materials* [online]. 2019, **13**(1), 1. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13010001
- [35] LEE, Sang a Bong-Hyun JUN. Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2019, **20**(4), 865. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms20040865
- [36] LOISEAU, Alexis, Victoire ASILA, Gabriel BOITEL-AULLEN, Mylan LAM, Michèle SALMAIN a Souhir BOUJDAY. Silver-Based Plasmonic Nanoparticles for and Their Use in Biosensing. *Biosensors* [online]. 2019, **9**(2), 78. ISSN 2079-6374. Dostupné z: doi:10.3390/bios9020078
- [37] PRYSHCHEPA, Oleksandra, Paweł POMASTOWSKI a Bogusław BUSZEWSKI. Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2020, **284**, 102246. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2020.102246
- [38] PANÁČEK, Aleš, Libor KVÍTEK, Robert PRUCEK, Milan KOLÁŘ, Renata VEČEŘOVÁ, Naděžda PIZÚROVÁ, Virender K. SHARMA, Tat'jana NEVĚČNÁ a Radek ZBOŘIL. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, **110**(33), 16248–16253. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Dostupné z: doi:10.1021/jp063826h
- [39] KVÍTEK, Libor. NANOČÁSTICE STŘÍBRA – PŘÍPRAVA, VLASTNOSTI A APLIKACE. 2009.
- [40] IRAVANI, S, H KORBEBANDI, S V MIRMOHAMMADI a B ZOLFAGHARI. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. nedatováno.
- [41] ABBASI, Elham, Morteza MILANI, Sedigheh FEKRI AVAL, Mohammad KOUHI, Abolfazl AKBARZADEH, Hamid TAYEFI NASRABADI, Parisa NIKASA, San Woo JOO, Younes HANIFEHPOUR, Kazem NEJATI-KOSHKI a Mohammad SAMIEI. Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties. *Critical Reviews in Microbiology* [online]. 2014, 1–8. ISSN 1040-841X, 1549-7828. Dostupné z: doi:10.3109/1040841X.2014.912200
- [42] BASTÚS, Neus G., Florind MERKOÇI, Jordi PIELLA a Victor PUNTES. Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. *Chemistry of Materials* [online]. 2014, **26**(9), 2836–2846. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm500316k
- [43] GU, Xiao, Zhixiang XU, Lipeng GU, Huayu XU, Fengxia HAN, Bo CHEN a Xuejun PAN. Preparation and antibacterial properties of gold nanoparticles: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2021, **19**(1), 167–187. ISSN 1610-3653, 1610-3661. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-020-01071-0

- [44] FAN, Jianuo, Yuqing CHENG a Mengtao SUN. Functionalized Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties and Biomedical Applications. *The Chemical Record* [online]. 2020, **20**(12), 1474–1504. ISSN 1527-8999, 1528-0691. Dostupné z: doi:10.1002/tcr.202000087
- [45] PATIL, Tejaswini, Rutuja GAMBHIR, Anuja VIBHUTE a Arpita Pandey TIWARI. Gold Nanoparticles: Synthesis Methods, Functionalization and Biological Applications. *Journal of Cluster Science* [online]. 2023, **34**(2), 705–725. ISSN 1040-7278, 1572-8862. Dostupné z: doi:10.1007/s10876-022-02287-6
- [46] BARTOVSKÁ LUDMILA. *Chemická kinetika*. Ver. 1. Praha: VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-670-8.
- [47] AKTINS P, DE PAULA J, a KEELER J. *Aktin's physical chemistry*. 11. vyd. Oxford: Oxford University Press, 2018. ISBN 978-0-19-108255-9.
- [48] BERNAUER BOHUMIL, FÍLA VLASTIMIL, a BERNAUER MILAN. *Aplikovaná reakční kinetika*. 2014.
- [49] VÉDRINE, Jacques. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts* [online]. 2017, **7**(11), 341. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal7110341
- [50] ADLEMAN, James R., David A. BOYD, David G. GOODWIN a Demetri PSALTIS. Heterogeneous Catalysis Mediated by Plasmon Heating. *Nano Letters* [online]. 2009, **9**(12), 4417–4423. ISSN 1530-6984, 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/nl902711n
- [51] JAUFFRED, Liselotte, Akbar SAMADI, Henrik KLINGBERG, Poul Martin BENDIX a Lene B. ODDERSHEDE. Plasmonic Heating of Nanostructures. *Chemical Reviews* [online]. 2019, **119**(13), 8087–8130. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.8b00738
- [52] CHEN, Jinxing, Zuyang YE, Fan YANG a Yadong YIN. Plasmonic Nanostructures for Photothermal Conversion. *Small Science* [online]. 2021, **1**(2), 2000055. ISSN 2688-4046, 2688-4046. Dostupné z: doi:10.1002/smssc.202000055
- [53] ZHANG, Xuming, Yu Lim CHEN, Ru-Shi LIU a Din Ping TSAI. Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics* [online]. 2013, **76**(4), 046401. ISSN 0034-4885, 1361-6633. Dostupné z: doi:10.1088/0034-4885/76/4/046401
- [54] DONG, Yueyue, Canyu HU, Hailong XIONG, Ran LONG a Yujie XIONG. Plasmonic Catalysis: New Opportunity for Selective Chemical Bond Evolution. *ACS Catalysis* [online]. 2023, **13**(10), 6730–6743. ISSN 2155-5435, 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/acscatal.3c00937
- [55] LI, Siwei, Peng MIAO, Yuanyuan ZHANG, Jie WU, Bin ZHANG, Yunchen DU, Xijiang HAN, Jianmin SUN a Ping XU. Recent Advances in Plasmonic Nanostructures for Enhanced Photocatalysis and Electrocatalysis. *Advanced Materials* [online]. 2021, **33**(6), 2000086. ISSN 0935-9648, 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202000086

- [56] KALE, Matthew J., Talin AVANESIAN a Phillip CHRISTOPHER. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. *ACS Catalysis* [online]. 2014, **4**(1), 116–128. ISSN 2155-5435, 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/cs400993w
- [57] SUCHOMEL, Petr, Ales PANACEK, Robert PRUCEK, Radek ZBORIL a Libor KVITEK. SYNTHESIS OF SMALL SILVER NANOPARTICLES AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN 4- NITROPHENOL REDUCTION. 2013.
- [58] STRACHAN, Jyah, Christopher BARNETT, Anthony F. MASTERS a Thomas MASCHMEYER. 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction. *ACS Catalysis* [online]. 2020, **10**(10), 5516–5521. ISSN 2155-5435, 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/acscatal.0c00725
- [59] MEJÍA, Yetzin Rodriguez a Naveen Kumar REDDY BOGIREDDY. Reduction of 4-nitrophenol using green-fabricated metal nanoparticles. *RSC Advances* [online]. 2022, **12**(29), 18661–18675. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D2RA02663E
- [60] VEERAKUMAR, Pitchaimani, Arumugam RAMDASS a Seenivasan RAJAGOPAL. Ruthenium Nanocatalysis on Redox Reactions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2013, **13**(7), 4761–4786. ISSN 15334880, 15334899. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2013.7568