UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Příprava nanočástic mědi pro jejich následné použití v teplonosných kapalinách

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Matěj Jendrišák
Studijní program:	B1407 Nanomateriálová chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
Rok:	2022

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve zněních pozdějších předpisů. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne.....

•••••

Podpis

BIBLIGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Autor:	Matěj Jendrišák		
Název práce:	Příprava nanočástic mědi pro jejich následné použití v teplonosných kapalinách		
Typ Práce:	Bakalářská		
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci		
Vedoucí Práce:	doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.		
Rok obhajoby práce:	2022		

Abstrakt:

Nanočástice mědi jsou již řadu let zkoumány pro své jedinečné vlastnosti, které mají svá uplatnění v různých odvětvích, jako je katalýza, lubrikanty, fotovoltaika a další. Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu nanočástic s jejich následným využitím v teplonosných kapalinách. Nanočástice mědi s co nejvyšší možnou koncentrací mědi byly připravovány chemickou redukcí měďnaté soli, za využití polyakrylátu sodného jako stabilizátoru. Sledovala se velikost nanočástic v závislosti na výchozí měďnaté soli. Výsledné nanočástice mědi se charakterizovaly pomocí metody DLS, UV-Vis spektroscopie a transmisního elektronového mikroskopu. Pro potenciální využití nanokapaliny v průmyslu, se nahlíželo i na korozivitu aniontů přítomných v nanokapalině, a proto se jako nejvhodnější nanokapalina jeví ta připravená z dusičnanu měďnatého o koncentraci mědi 10 g/l. Za zmínku stojí i nanočástice mědi připravené ze sulfamátu měďnatého, kde anion sulfamátu je méně korozivnější než chloridy, popřípadě sírany.

Klíčová slova:	nanočástice	mědi,	měď,	teplonosné	kapaliny,
	nanokapalina	a, chl	adící	kapaliny,	chemická
	redukce, sulf	àmát m	ěďnatý		

Počet stránek: 40

Jazyk: čeština

BIBLIOGRAFICAL IDENTIFICATION

Author:	Matěj Jendrišák
Title:	The preparation of copper nanoparticles for utilization as heat transfer medium
Type of thesis:	Bachelor
Department:	Department od physical chemistry, Faculty of science, Palacký Univerzity Olomouc
Supervisor:	doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
The year of presentation:	2022

Abstract:

Copper nanoparticles have been for many years exmined for their unique properties, which have their applications in different industries, such as catalysis, lubricants, fotovoltaics and more. This bachelor thesis is focused on preparation of copper nanoparticles for utilization as heat transfer medium. Copper nanoparticles with the highest possible concentration of copper, were prepared by chemical reduction of copper salt, with use of sodium polyacrylate as stabilizer. Nanoparticles size was observed in dependence of default copper salt. Final copper nanoparticles were characterized via DLS method, UV-Vis specroscopy and transmission electron microscope. For potentional use of nanofluid in industry, corrosivity of anions present in nanofluid was considered, and therefore as the most appropiate nanofluid appears to be the one prepared from copper nitrate, with copper concentration of 10 g/l. it is also worth mentioning copper nanoparticles prepared from copper sulfamate, where sulfamate anion is less corrosive than chlorides or sulfates.

Keywords:	copper nanopraticles, copper, heat tran			
	medium,	nanofluid,	coolants,	chemical
	reduction,	copper sulfa	amate	
Number of pages:	40			
-	C 1			

Language:

Czech

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu této bakalářské práce panu doc. Robertu Pruckovi, za spolupráci a odborné vedení mé bakalářské práce. Dále Alexandře Rancové za pořízéní snímků z transmisního elektronového mikroskopu. A v neposlední řadě Karle Slavíčkové za poskytnutí laboratorního skla, a také celé katedře fyzikální chemie za poskytnutí a prostor a umožnění experimentů.

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1	Příprava nanočástic mědi	2
2.1.1	Chemická redukce	2
2.1.2	Sonochemická redukce	3
2.2	Vlastnosti nanočástic mědi	3
2.2.1	Katalytické vlastnosti	4
2.2.2	Optické vlastnosti	4
2.2.3.	Antimikrobiální vlastnosti	5
2.3	Příprava nanokapalin	5
2.4	Stabilizace nanokapalin	6
2.4.1	Chemická stabilizace	7
2.4.2	Vliv pH	7
2.5	Tepelná vodivost	8
2.6	Charakterizační metody	10
2.6.1	UV-Vis spektroskopie	10
2.6.2	Metoda LDS	12
2.6.3	Transmisní elektronový mikroskop	13
2.6.4	Absorpční atomová spektroskopie	15
2.6.5	Měření tepelné vodivosti	15
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
3.1	Materiály	17
3.1.1	Chemikálie	17
3.1.2	Přístroje	17
3.2	Příprava nanokapalin	18
3.2.1	Příprava nanokapaliny ze sulfamátu měďnatého	20
3.3	Sledování velikosti nanočástic metodou DLS	22
3.4	Stanovení absorbance nanočástic UV-Vis spektroskopií	23
3.5	Sledování velikosti nanočástic transmisním elektronovým	23
	mikroskopem	
4	VÝSLEDKY	24
4.1	Metoda DLS	24
4.2	UV-Vis spektroskopie	28
4.3	Transmisní elektronový mikroskop	30
4.4	Atomová absorpční spektroskopie	32
5	ZÁVĚR	33
6	SUMMARY	35
7	SEZNAM LITERATURY	37

1 ÚVOD

Teplonosné kapaliny využívá lidská civilizace od dávných věků, kdy kováři chladily žhavé ukuté železo v kyblíku s vodou. Už tehdy se vědělo že kapalina dokáže efektivně chladit pevné materiály, jelikož je díky svému nestálému tvaru dokáže dokonale obklopit pevné materiály. Stejnou vlastnost má i vzduch, jenže ten nemá tak velkou tepelnou kapacitu při stejném objemu jako kapalina.

S evolucí civilizace, a vývojem technologií, dochází ke tvorbě nových čím dál tím víc složitějších a výkonnějších zařízení, které mimo jiné potřebují zajistit i dokonalejší a efektivnější médium pro přenos tepla. Takovými zařízeními mohou být procesory v elektronice a spalovací motory, kde je zapotřebí účinné chlazení. Nebo v opačném případě pro topné systémy pro výhřev cest v zimních obdobích.

Nejstarším a nejpoužívanějším kapalným teplonosným médiem je voda. Je to ta nejdostupnější kapalina a ve většině případů plně dostačuje. Tam kde už samotná voda nedostačuje, začínají se používat různé příměsi, nebo se částečně či úplně nahradí odlišnou kapalinou. Příměsi nebo přidané kapaliny mohou rozšířit operační teplotu teplonosného média (ethylen glykol – snížení teploty tání/tuhnutí), antikorozní účinky (2–fosfobutan–1,2,4–trikraboxylová kyselina) nebo zvýšení tepelné vodivosti (nanočástice mědi, oxidu hlinitého)

Jak už je známo kovy vedou velmi dobře teplo (i více jak 100násobně než voda), je to dáno tím, že v kovech je hlavní nositel tepelné energie elektron, který se krystalové mřížce kovu pohybuje velmi rychle. Nevýhodou kovů z hlediska tepelné vodivosti je ten fakt, že se při běžných teplotách nachází v pevném skupenství. Ale i přesto můžeme kovy zabudovat do teplonosného média, a to ve formě prášku. Částice o velikostech v řádu mikrometrů (a vyšší) mají tendenci se usazovat, což může způsobit ucpávání potrubí o malých průměrech a zabránění průchodu kapalného média. Nanočástice (částice s rozměrem v jednotkách 1–100 nm) jsou tak malé, že nepodléhají usazování, vlivem Brownovu pohybu, přičemž si stále zachovávají stejnou (i větší) tepelnou vodivost kovu s většími rozměry.

V této práci jsem se zabýval přípravou nanočástic mědi v systému voda–ethylenglykol jejích stabilizací. Dále jsem charakterizoval jejich velikost pomocí metody DLS, a transmisního elektronového mikroskopu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Příprava nanočástic mědi

Přípravu nanočástic mědi můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin. A to top–down metody kde se nanočástice připravují z větších "bulk" materiálů, anebo bottom–up metody kde se nanočástice syntetizují z jednotlivých atomů. Mezi top-down metody přípravy můžeme řadit termální dekompozici prekurzorů s mědí [1], laserovou ablací (lokálním zahřátím laserem) prášku z mědi rozptýleného v propan-2olu [2]. A mezi bottom–up metody můžeme zařadit chemickou redukci, kde se rozpuštěná měď ve formě soli redukuje určitým redukčním činidlem [3], a také sonochemickou redukcí, kde se rozpuštěná měď redukuje za pomocí ultrazvuku [4].

2.1.1 Chemická redukce

Chemická redukce kovových iontů v roztoku je velmi účinná metoda, jelikož je jednoduchá a ekonomicky dostupná. Redukce probíhá v roztoku za použití vhodného redukčního činidla, jako redukční činidlo můžeme použít tetrahydridoboritan sodný [5], citrát sodný [6] nebo kyselinu askorbovou [7]. Výhodou této metody je také to, že dokážeme volbou redukčního činidla, surfaktantu nebo pH, připravit nanočástice s různou velikostí a tvarem.

Při přípravě nanočástic je důležitá jejich stabilizace. Bez stabilizovaných nanočástic dojde k jejich agregaci až na částice viditelné i okem. Agregace je pro nanočástice devastující proces, jelikož se vzrůstající velikostí částic dochází ke ztrátě jedinečných vlastnosti, které právě nacházíme v nanoměřítku. Máme dva hlavní druhy stabilizace, elektrostatickou [8] a stérickou [9]. U elektrostatické stabilizace dochází ke tvorbě kladného nebo záporného náboje na částici, a to způsobuje, že se dvě částice navzájem odpuzují elektrostatickou repulzí a nedochází ke koagulaci. Výhodou elektrostatické stabilizace je, že se do roztoku nemusí přidávat další činidlo, jelikož elektrostatický náboj na povrchu nanočástice vzniká samovolně vlivem polárního rozpouštědla. U stérické stabilizace se na nanočástici přichytí typicky polymer nebo molekuly surfaktantu, a svým objemem brání shlukování nanočástic. Volbou polymeru a také jeho molekulové hmotnosti můžeme ovlivňovat velikost vznikajících nanočástic.



Obr. 1: Model stérické (vlevo) a elektrostatické (vpravo) stabilizace nanočástice. Převzato z [10]

2.1.2 Sonochemická redukce

Další z bottom–up příprav je sonochemická redukce. Tato technika využívá ultrazvuku o frekvenci, jež je vyšší než 20 kHz, což je také nad hranicí slyšitelnosti u člověka. Při působení ultrazvuku na roztok dochází k rozkladu molekul vody za vzniku hydroxylových a vodíkových radikálů. Vzniklé radikály následně spolu interagují se surfaktanty, a ty napadají mědnaté ionty. Mědnaté ionty se vlivem radikálů redukují na měď, respektive na nanočástice mědi. Jako příklad této metody je sonochemická syntéza nanočástic mědi a oxidu meďného v přítomnosti polyanilínu [11]. Kde měďnatá sůl ve formě octanu měďnatého byla redukována v roztoku anilínu, pomocí ultrazvuku o frekvenci 20 kHz v inertní atmosféře argonu po dobu tří hodin. Výsledkem byl vznik nanočástic mědi a oxidu měďného, oxid měďný v roztoku vznikal vlivem peroxidu vodíku, který se utvářel vlivem ultrazvuku. Velikost vzniklých částic byla 4–13 nm.

2.2 Vlastnosti nanočástic mědi

Nanočástice mědi mají velký potenciál s využitím v různých odvětví dnešní doby, je to také díky faktu, že měď je oproti dalším vlastnostmi podobným vzácným kovům jako je například zlato a stříbro, výrazně levnější. Jedna velká nevýhoda oproti již zmíněným kovům je ta, že nanočástice mědi mají tendenci se oxidovat. Tato skutečnost lehce omezuje její využití a dlouhodobou stabilitu, proto je nutné nanočástice ochránit antioxidačním činidlem, které zabrání nebo značně potlačí oxidaci mědi.

Mezi hlavní vlastnosti nanočástic mědi, jež se v dnešní době studují, patří katalytické účinky [12], které souvisí s velkou plochou povrchu. Dále antimikrobiální vlastnosti [13], výborné lubrikační vlastnosti i při vyšší teplotě a zátěži [14], optické vlastnosti související se zesílením okolního elektrického pole [15], a v neposlední řadě vysoká tepelná vodivost [16].

2.2.1 Katalytické vlastnosti

Charakteristickou vlastností nanočástic je jejich velká plocha povrchu na jednotku hmotnosti (měrná plocha povrchu). U velké plochy povrchu nanočástic se atomy vyskytují spíše na povrchu a na hranách než uvnitř částice, jak je tomu u větších rozměrů. Právě atomy, které se nachází na povrchu jsou zodpovědné za reaktivitu nanočástic, jelikož můžou chemicky nebo fyzikálně reagovat s okolím.

Jeden způsob povrchové aktivity nanočástic je katalýza chemických reakcí. Molekuly reaktantů se adsorbují na povrchu nanočástice, vznikne tedy komplex reaktantů a v tomto případě mědi. Dále reaktanty spolu reagují na povrchu nanočástice za vzniku produktu, který má zákonitě menší afinitu ke katalyzátoru, a je odpoután nebo je vytěsněn dalším reaktantem. Takový příklad reakce je i [12] kde je jodbenzen katalyzován na povrchu nanočástice mědi za vzniku bifenylu.



Obr.2: Chemická reakce vzniku bifenylu z jodbenzenu, katalyzovaná mědí

To že účinnost katalyzátoru závisí na ploše povrchu nám ukazuje práce [17], která zkoumala účinnost katalyzátoru v závislosti na velikosti nanočástic mědi, a ze které vyplývá že nanočástice s velikostí už 66 nm dokážou konvergovat 88 % jodbenzenu na bifenyl.

2.2.2 Optické vlastnosti

U kovových nanočástic se také často setkáváme s pojmem povrchový plasmon neboli lokalizovaná povrchová plasmonová rezonance. Jedná se o jev, který dochází při absorpci elektromagnetického záření nanočásticí. Kromě klasické absorpce, kdy se elektron při absorpci excituje do vyšších energetických hladin. Při absorpci také dochází k vychýlení elektronového mraku ve směru absorpce fotonu. Tyto povrchové delokalizované elektrony interagují s elektromagnetickým zářením za vzniku rezonance. Tohoto jevu se využívá v SERS (surface enhanced Raman spectroscopy) [18], kde dochází k zesílení Ramanovo rozptylu ve viditelné a infračervené oblasti spektra, vlivem zesílení elektrického pole v okolí nanočástice. Nanočástice mědi nemají oproti stříbru tak vysoké zesílení elektrického pole ve viditelné oblasti, ale jsou zase stabilnější v delším časovém úseku a mohou vykazovat lepší SERS záznamy oproti stříbru. Rovněž lze využí optických jevů ve fotovoltaice ke zvýšení účinnosti solárních článků [19], kde je zapotřebí "uvěznit" co nejvíce světla v solárních článcích. Kovové nanočástice jako měď jsou dispergovány v tenké vrstvě křemíku, který se v solárních článcích používá. Vlivem lokalizované plasmonové rezonance dochází k silnému zesílení elektrického pole a také k rozptylu světla. Rozptyl světla v polovodiči z křemíku má za následek delší cestu světla v polovodiči a tím pádem také větší absorpci. Zesílené elektrické pole v okolí nanočástice, lze v této aplikaci využit také k absorpci záření polovodičem. Pokud se bude nacházet v blízkosti nanočástice, tak bude docházet ke zvýšené absorpci záření vlivem vysoké hustotě stavů fotonů.

2.2.3. Antimikrobiální vlastnosti

Antimikrobiální vlastnosti mědi nám umožňují zamezit vzniku, popřípadě rozmnožování bakterií. Tahle skutečnost by mohla v blízké budoucnosti pomoci vyřešit problém s antibiotiky, na kterých si bakterie vytváří rezistenci [20]. Obecnými mechanismy působení antimikrobiální aktivity nanočástic mědi jsou: interakce nanočástic při tvorbě buněčné stěny bakterií, potlačení tvorby bílkovin bakterie, narušení hlavních metabolických drah bakterie a narušení procesu transkripce [21].

Nanočástice mědi mohou být využity v odvětví lékařství jako příměs do textilií, kde mohou zamezit vzniku zápachu, který je způsoben bakteriemi. A dále jako antiseptické krémy v kosmetice nebo farmacii.

2.3 Příprava nanokapalin

Nanokapalina je kapalina, která obsahuje určité procento pevných částic o velikostech v řádu nanometrů. Nanokapaliny se v dnešní době hodně studují, díky jejím jedinečným vlastnostem. Kromě vysoké tepelné vodivosti, která se využívá jako médium pro chlazení různých přístrojů, mají i dalších vlastnosti s využitím také v medicíně, konkrétně léčebnou metodou s názvem hypertermie, kde magnetická nanokapalina vlivem vnějšího střídavého magnetického pole zahřívá okolní (rakovinné) tkáně, u kterých vlivem velké teploty dochází k úmrtí [22].

Metody přípravy nanokapalin se mohou lišit podle chemického charakteru částice, jsou známy hlavně nanočástice složeny z kovů, oxidů kovů, karbidů nebo z vícevrstvých uhlíkových nanotrubiček [23–26]. kde vhodná metoda přípravy se může lišit pro různé nanočástice. Přípravu nanofluidů můžeme dělit na dvě podskupiny, a to jednokroková a dvoukroková metoda.

Jednokroková metoda je založena na vzniku nanočástic přímo v kapalině, která se bude sloužit jako chladící medium. Tato metoda je vhodná zvláště pro měď jelikož, lze zamezit oxidaci mědi, u které by docházelo u dvoukrokové metody. Jednou z metod přípravy nanočástic je evaporace mědi do ethylenglykolu nebo oleje. Tato příprava probíhá v rotujícím bubnu, ve kterém kapalina uvnitř bubnu vytváří tenký film. V blízkosti bubnu se nachází lodička s kovem, ze kterého vznikají nanočástice. Lodička se zahřívá, a vlivem vysoké teploty a vakua se kov vaporizuje, a utváří nanočástice, které se absorbují kapalinou za vzniku nanokapaliny [27]. mezi další jednokrokové metody patří chemická redukce meďnatých solí, jako je například uvedeno v práci [28], kde se roztok síranu měďnatého redukuje pomocí dihydrogenfosforitanu sodného, za přítomnosti polyvinylpyrrolidinu jako stabilizátoru nanočástic.

Dvoukroková metoda je založena na přípravě nanočástic ve formě prášku, který se následně disperguje ve zvolené kapalině za vzniku nanokapaliny. Tato metoda má výhodu v potenciální komercializaci. Jelikož jsou nanočástice v podobě prášku, mají větší prodejní potenciál, díky jejich několikanásobně menší velikosti oproti nanokapalinám připravených jednokrokovou metodou. Výhodu to má ve skladování, ekonomickému transportu a manipulaci. Velký problém je ale s aglomerací nanočástic, k aglomeraci dochází vlivem silných nekovalentních interakcí, které se zde nachází díky velkému reaktivnímu povrchu nanočástic. Aby byl přenos tepla v kapalině dostatečně efektivní, je nutné, aby se v roztoku nacházela dostatečně velká koncentrace nanočástic. Což způsobuje ještě větší problémy s aglomerací nanočástic, jelikož se zvyšující se koncentrací nanočástic, dochází i k větším srážkám v suspenzi [29].

2.4 Stabilizace nanokapalin

Stabilizace nanokapalin je velmi důležitý krok k zachování jejich efektivity na dlouhodobý časový interval. Jak už bylo zmíněno, nanočástice jsou velmi reaktivní a aby nedocházelo k aglomeraci, je nutné jejich povrch nějakým způsobem ošetřit, aby nedocházelo k silným interakcím mezi jednotlivými částicemi. Metody, které nakládají se stabilizací nanočástic v nanokapalině dělíme na chemické a fyzikální. K chemickým přístupům patří úprava pH, přídavek surfaktantů nebo polymerů. K fyzikálním metodám patří použití ultrazvuku nebo metody homogenizace, ty se však u nanofluidů s nanočásticemi mědi moc nepožívají.

2.4.1 Chemická stabilizace

Nanokapalina se skládá ze dvou hlavních komponent, a to nanočástic a kapaliny. Kromě volby nanočástic je nutné zvolit i vhodnou kapalinu, jelikož i ta má velký podíl na výsledné stabilitě nanokapaliny. Vhodnou volbu soustavy nanočástice-kapalina bychom měly zvolit podle jejich vzájemné afinitě. Nanočástice můžeme mít hydrofobní nebo hydrofilní, a kapalinu polární nebo nepolární. V praxi se setkáváme s hydrofobními nanočásticemi (kovy, uhlíkové nanostruktury), ale setkáváme se i s hydrofilními nanočásticemi (oxidy kovů), nebo modifikovanými hydrofobními nanočásticemi, s určitou polární skupinou přichycenou na povrchu nanočástice (OH, SH). Hydrofilní nanočástice se budou dobře dispergovat v polární kapalině (voda, alkoholy, aceton), a hydrofobní nanočástice naopak v nepolární kapalině (oleje). Abychom mohly dispergovat hydrofobní nanočástice v polárních kapalinách a hydrofilní nanočástice v nepolárních kapalinách, musíme využít vhodného surfaktantu, který bude sloužit jako spojka mezi jednotlivými složkami s odlišnou polaritou. Surfaktanty lze dělit podle polarity jejich "hlavičky", ta může být kationická (cetrimonium bromid), anionická (sodná sůl polyakrylové kyseliny), neionická (arabská guma) nebo amfoterická (hydroxysultain).

2.4.2 Vliv pH

Hodnota pH má vliv na tvorbě elektrické dvojvrstvy, a na hodnotě zeta potenciálu. Pokud bychom dosáhly izoelektrického bodu částice, což je pH, při kterém má nanočástice nulový náboj (nulová hodnota zeta potenciálu), došlo by k rychlé aglomeraci nanočástic. Proto je tedy nutné najít vhodnou hodnotu pH, při kterém se vytváří dostatečně silný náboj na nanočásticích, a nedochází k aglomeraci vlivem elektrostatické repulze. V práci [30] se sledovala stabilita nanočástic mědi ve vodě, a zjistilo se, že nejvhodnější pH pro stabilitu nanokapalin je okolo 9,5 díky vzniku elektrického náboje. Každopádně hodnota pH okolo 7 je nutná pro stabilitu nanokapaliny z hlediska korozivity, při příliš vysokém nebo nízkém pH. Vysoké, čí nízké pH může také omezit bezpečnost a využití nanofluidu. Kde by mohlo docházet k degradaci potrubí a dalších chemicky neinertních objektů vlivem kyselého nebo zásaditého pH [31].

2.5 Tepelná vodivost

Teplo je forma energie, která je přenášena mezi atomy materiálu nebo samotnými objekty, vlivem rozdílné teploty. Vedení tepla probíhá pouze proti směru teplotního gradientu, tedy z místa s vyšší teplotou do místa s nižší teplotou. Vedení tepla je nevratný děj a nemůže probíhat v opačném směru, což nám popisuje také termodynamika [32].

Máme tři hlavní způsoby přenosy tepla, a to: vedením, sáláním nebo prouděním [33]. V praxi se většinou setkáváme s kombinací těmito způsoby výměny tepla. Vedení tepla probíhá v přímém kontaktu atomů materiálu, většinou pevných látek (je možné uvažovat o přenosu tepla vedením v kapalinách i plynech, tedy pokud se molekuly nacházejí v klidu). Pro přenos tepla vedením je nutné, aby teplota v tělesa byla nehomogenní. Rychlost přenosu tepla je závislá na materiálu a je dána součinitelem tepelné vodivosti λ . Přenos tepla prouděním je myšleno, že část objemu kapaliny nebo plynu se pohybuje z místa o dané teplotě na místo s odlišnou teplotou. Neboli pohyb kapaliny nebo plynu jako takový je označován za přenos prouděním. Například při ohřevu vody, molekuly s vyšší teplotou mají menší hustotu, a proto vůči těžším molekulám vody s menší teplotou budou proudit proti gravitačnímu poli. Tento proces tedy označujeme jako proudění, každopádně prodění vždy doprovází vedení tepla, jelikož dochází vždy ke kontaktu atomů s rozdílnou teplotou. U přenosu tepla sáláním dochází k vyzařování elektromagnetického záření objektu s určitou teplotou. K přenosu tepla může tedy docházet i ve vakuu, jelikož nejsou k přenosu zapotřebí hmotné částice. Objekty ve všech třech skupenstvích mohou vyzařovat elektromagnetické záření v plném spektru záření, frekvence bude záviset přímo úměrně na teplotě.

Vedení tepla v pevných látkách na atomární úrovni je způsobeno elastickými vibracemi krystalové mřížky, a hlavně pohybem elektronů. Tepelná vodivost pomocí elektronů je velmi podobná elektrické vodivosti. Elektrony v okolí vyšší teploty mají větší energii, a tím pádem se pohybují pevnou látkou s vyšší rychlostí. Tyto urychlené elektrony poté naráží do jiných částic, a předávají jim svou energii. Takto dochází k přenosu tepla v celém objemu. Kovy mají hodně elektronů, to znamená více přenašečů tepelné energie a tedy i vyšší tepelnou vodivost. Elektrická vodivost v kovech úzce souvisí s tepelnou vodivostí, proto plátí, že dobrý elektrický vodič je i dobrý tepelný vodič. Typickým příkladem je například stříbro, zlato nebo měď. Se zvyšující se teplotou však dochází k většímu rozptylu elektronů, což má za následek úbytek elektrické a nárůst tepelné vodivosti [33].

V kapalinách dochází k přenosu tepla srážkami molekul, molekuly s vyšší teplotou mají i vyšší kinetickou energii, a při srážce s ostatními molekulami předají část své energie. Takto tedy dojde k přenosu tepla, molekuly mají ale mnohem větší hmotnost než elektrony a tím pádem i menší kinetickou energii, a proto mají výrazně nižší tepelnou vodivost než kovy. Při zvyšování teploty dochází ke snížení tepelné vodivosti, vlivem snížení hustoty. Tepelnou vodivost lze však naopak zvýšit zvýšením tlaku [33].

Popsání tepelné vodivosti v suspenzích (kapalina-pevná látka) je už o něco složitější. Jako první se to pokusil J.C. Maxwell (1873) [34]. Tento model lze však použít pouze pro homogenní suspenzi s malým podílem pevné fáze, a pouze pro stejně velké, mezi sebou neinteragujícími kulovými částicemi. Maxwellova rovnice má tvar:

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f + 2\phi(k_p - k_f)}{k_p + 2k_f - \phi(k_p - k_f)}$$

Rov. 1: Maxwellova rovnice popisují tepelnou vodivost suspenze kapalina-pevná látka

Rovnice však neuvažuje o řadě faktorů jako je například velikost částic, Brownův pohyb, tvar částic atd. Po Maxwellovi se hodně studií pokoušelo vytvořit vhodný model pro výpočet tepelné vodivosti, každopádně všechny jsou více či méně nepřesné nebo platí odlišně pro různé druhy materiálů, nebo různé velikosti [35, 36]. důležitý poznatek však je, že tepelná vodivost těchto koloidních systémů je závislá na velikosti částic [36], a to nepřímo úměrně, menší částice budou mít vyšší tepelnou vodivost, než částice větší. Dále tepelná vodivost závisí na tvaru částic [16, 37], kde kulové částice mají nižší tepelnou vodivost než částice jiného tvaru s větším povrchem. Z obou těchto faktorů vyplývá, že tepelná vodivost těchto kapalin obohacených o nanočástice závisí na velikosti povrchu nanočástice neboli na měrné ploše povrchu (vztaženo na hmotnost částic).

Obr.3: závislost měrné tepelné vodivosti na tvaru částic, \circ – kulatost 1,0; \Box – kulatost 0,5; + – kulatost 0,3. Převzato z [37].

2.6 Charakterizační metody

Nanočástice často mají odlišné vlastnosti oproti větším objektům, ať už jde o elektronické, magnetické, optické nebo i vlastnosti charakteristické pro makroskopické objekty jako je teplota tání. Na určení vlastností nanočástic jsou zapotřebí velmi precizní nástroje, které často pracují v extrémních podmínkách jako je například vysoké vakuum u mikroskopie rastrovací soundou. Nejdůležitější z vlastností nanočástic je jejich samotná velikost a popřípadě jejich tvar. Právě od velikosti částic se odvíjejí jejich vlastnosti, které právě vztahujeme na velikost. Vlastnosti nanočástic studujeme pro pochopení jejich chování, abychom je mohly využít v řadě technologií dnešní doby. Bez pochopení chování nanočástic nemůžeme plně využít jejich technologický potenciál.

2.6.1 UV-Vis spektroskopie

UV-Vis spektroskopie spadá mezi spektrální metody, zkoumá interakci elektromagnetického záření a elektronů látky, to konkrétně absorpci а elektromagnetického záření. Použité záření bývá v rozmezí od 200 nm až po 800 nm, tedy ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti spektra. Tahle část spektra je zvolena proto, že právě tato energie fotonů je zodpovědná za excitaci valenčních elektronů. Absorpce fotonů s nižší energií jsou pak zodpovědné za změnu rotačních a vibračních stavů molekul (infračervené záření). A naopak fotony s vyšší energií mají za následek vyražení elektronů z vnitřních slupek atomu (rentgenové záření).

10

Při absorpci elektromagnetického záření molekulou (v oblasti UV-VIS) dojde k excitaci elektronu do vyšších energetických hladin. Jelikož hmotnost jader atomu je asi o tři řády vyšší, je i vibrace jader pomalejší (10⁻¹² s) než rychlost excitace elektronu (10⁻¹⁵ s). Při excitaci bude tedy docházet k vertikálnímu přechodu. Geometrie excitovaného stavu je však odlišná od základního stavu, tohle nám popisuje Frank–Condonův princip [38], obrázek č.4. S přebytečnou energií se vypořádává různými způsoby. Kromě přeměně na tepelnou energii, může docházet k zajímavým jevům. Jelikož je po excitaci elektronu, elektron i excitovaném vibračním stavu, dochází k vibrační relaxaci do základního stavu. Dále může docházet ke změně spinového stavu (změna ze singletního stavu na triplet) tzv. mezisystémové křížení, je to zakázaný stav, ale je uskutečněn díky existenci spin–orbitální interakce. Anebo zářivými procesy luminiscence, tyto přechody nám znázorňuje Jablonského diagram, obrázek č.5.

Obr.4: znázornění elektronového přechodu po excitaci elektromagnetického záření, v závislosti na poloze jader. Převzato z [38].

Obr.5: Jablonského diagram. Převzato z [39].

Každá látka absorbuje elektromagnetické záření o různých vlnových délkách více či méně. Podle toho, při jakých vlnových délkách látka absorbuje elektromagnetické záření, můžeme určit o jakou látku se jedná. U koloidních částicích se také setkáváme s takzvaným modrým posuvem [40]. Se zmenšující se velikostí nanočástic nastává posuv absorpčního maxima ke kratším vlnovým délkám. Na intenzitě absorbovaného záření závisí na několika faktorech, je to koncentrace stanovované látky, tloušťka vzorku, jímž prochází elektromagnetické záření, a také speciálně u nanočástic, na velikosti a tvaru vlivem povrchové plasmonové rezonance. Kromě zjištění kvalitativní informace o látce, můžeme zjistit i její koncentraci metodou kalibrační křivky, kde změříme absorbanci elektromagnetického záření roztoků o známe koncentraci, a z rovnice lineární prognózy vypočítáme koncentraci neznámého vzorku. Závislost absorbance na vlastnostech látky

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad A = -\log T \qquad \qquad T = \frac{I}{I_0}$$

Kde *A* je absorbance, *c* je koncentrace látky, *l* je délka vzorku, jímž záření prochází záření, \mathcal{E}_{λ} je molární absorpční koeficient při vlnové délce λ , *T* je transmitance, *I* je intenzita prošlého záření, *I*₀ je intenzita záření před absorpcí vzorkem

2.6.2 Metoda DLS

Pomocí metody DLS (dynamický rozptyl světla) zjišťujeme velikost nebo distribuci velikosti částic o rozměrech v řádu nanometrů a mikrometrů. Tato metoda zkoumá druhou možnou interakci s elektromagnetickým zářením, a to rozptyl. U rozptylu záření, je elektromagnetické záření pohlceno částicí a následně vyzářeno náhodně všemi směry beze změny vlnové délky, takzvaný elastický rozptyl. Kvantitativně rozptyl světla poprvé popsal Rayleigh (1871), rovnice však uvažuje pouze s částicemi kulových rozměrů vzdálenými homogenně daleko od sebe, částice musí být dostatečně malé (dvacetina vlnové délky), a nesmí docházet k pravé absorpci záření. Z rovnice vyplývá, že intenzita rozptylu světla je přímo úměrná velikosti částic, a nepřímo úměrná vlnové délce.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{16\pi^4 r^6}{R^2 \lambda^4} \cdot \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2}\right)^2 \cos^2\theta$$

Kde λ je vlnová délka, a *r* je velikost částice.

Přístroj na měření rozptylu světla, vlastně ve skutečnosti sleduje Brownův pohyb částic disperzní soustavy. Brownův pohyb [41] je způsoben nárazy molekul rozpouštědla do dispergovaných částic. Čím menší jsou dispergované částice, tím větší kinetickou energii

od molekul rozpouštědla získají, a tím pádem je i větší Brownův pohyb. Brownův pohyb se i podílí na stabilitě částic vůči usazování.

Intenzita rozptýleného světla není konstantní, bude záviset právě na Brownovu pohybu. Fluktuaci těchto změn v intenzitě rozptýleného světla nám zaznamenává korelační funkce. Mále částice díky své vyšší kinetické energii budou zaznamenávat častější změny v korelační funkci. Korelační funkce nám ukazuje, zjednodušeně řečeno, jak dlouho nám zůstane částice na stejném místě v roztoku. Logaritmováním korelační funkce pak získáme informaci o distribuci velikosti částic.

Obr.6: rozdíl v korelační funkci malých (vlevo) a velkých (vpravo) částic. Převzato z [42]

2.6.3 Transmisní elektronový mikroskop

Transmisní elektronová mikroskopie patří oproti UV-Vis spektroskopii a metodě DLS k individuálním metodám měření velikosti částic, jelikož zobrazujeme konkrétní částice. K zobrazování nanočástic už klasické optické mikroskopy nedostačují díky rozlišení, to závisí na vlnové délce fotonů, jež používáme (u optických mikroskopů nejméně okolo 400 nm, konec viditelné oblasti), rozlišovací mez optické mikroskopu je tedy zhruba jedna polovina, tedy můžeme zobrazit objekty maximálně o velikosti 200 nm.

Abychom mohly zobrazovat objekty tak malé jako nanočástice, můžeme využít faktu, že elektron s vysokou kinetickou energií se chová jako vlna. Tohle nám popisuje Lui de Brogliho teorie pro vlnovou povahu [43], vlnovou délku můžeme spočítat podle rovnice:

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v}$$

Kde λ je vlnová délka elektronu, *h* je planckova konstanta, *m*_e je hmotnost elektronu a *v* je rychlost elektronu.

Po vyjádření rychlosti elektronu a dosazení konstant, můžeme upravit rovnici na tvar:

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U}}$$

kde λ je vlnová délka elektronu v nanometrech, a U je urychlovací napětí

Urychlovací napětí bude tedy hlavní parametr pro zobrazovací rozlišení mikroskopu.

Obr.7 snímek transmisního elektronového mikroskopu nanočástic mědi o velikosti 8-15 nm

2.6.4 Absorpční atomová spektroskopie

Atomová absorpční spektroskopie (AAS) je užitečný nástroj pro charakterizaci prvků ve vzorku a také jejich koncentrací. Tato metoda se nepoužívá k charakterizaci nanočástic, ale při mé experimentální práci jsem ji využil ke zjištění čistoty jedné z měďnatých solí, tak bych chtěl lehce objasnit její princip.

AAS je kvalitativní i kvantitativní spektrální metoda se kterou můžeme stanovit většinu prvků z periodické tabulky prvků. Metoda je založena na absorpci elektromagnetického záření o vlnových délkách 190–850 nm. Tato vlnová délka odpovídá elektronovým přechodům. Jelikož elektromagnetické záření absorbují atomy, výsledné absorpční spektrum bude čárové, a charakteristické pro daný prvek. Aby elektromagnetické záření absorbovaly atomy a ne molekuly, musíme vzorek převést na atomy. To se provádí v atomizéru nejčastěji v plameni acetylenu za vysoké teploty (2000–3000 °C). Jako primární zdroj záření se používá výbojka s dutou katodou, je to nejpoužívanější a nejvhodnější zdroj záření atomy z primárního zdroje záření, dochází k oddělení vlnových délek neabsorbovaného záření na monochromátoru, a následné detekci na fotonásobiči. Zmíněné kvantitativní stanovení se provádí metodou kalibrační křivky, kde změříme absorbanci roztoků o známe koncentraci (standardy), a koncentraci neznámého vzorku spočítáme z rovnice lineární regrese změřených standardů [44].

Obr.8: Absorpční spektrum mědi ve viditelné oblasti. Převzato z [45].

2.6.5 Měření tepelné vodivosti

Jednou z metod měření tepelné vodivosti je "hot wire" metoda neboli metoda horkého drátu. Jedná se o měřící techniku, se kterou můžeme stanovit součinitel tepelné vodivosti kapalin a plynů. Přístroj na měření obsahuje tenký kovový drát vertikálně posazený v měřící nádobě. Nádoba s tenkým drátem se naplní naší zkoumanou kapalinou nebo plynem. Samotné měření probíhá tak, že pomocí elektrického proudu zahříváme tenký

drát, ze kterého se teplo přenáší všemi směry do kapaliny nebo plynu. Na kraji nádoby se nachází senzory měřící změnu teploty. Měření probíhá v řádu sekund, a díky tomu dochází pouze k vedení tepla, a nedochází k proudění což by mohlo narušit výsledky měření [46]. Součinitel tepelné vodivosti se pak vypočítá podle níže uvedené rovnice. Hodnoty T₁ a T₂ se odebírají pouze z lineární části grafu, jak lze vidět na obrázku č.9. Nelineární průběh na začátku grafu je způsoben zahříváním drátu na provozní teplotu, a nelineární část na konci grafu je způsobena únikem teploty z testovací aparatury.

$$\lambda = \frac{\mathsf{q}_l}{4\pi \cdot \frac{\Delta T}{\Delta \log(t)}}$$

Kde λ je součinitel tepelné vodivosti, q je tepelná kapacita drátu, ΔT je rozdíl teplot, π je Ludolfovo číslo, a Δ log (t) je rozdíl logaritmu teploty.

Obr.9: aparatura na měření tepelné vodivosti, a graf závislosti teploty na logaritmu času průběhu měření. Převzato [47].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavním zaměřením experimentální části mé bakalářské práce je příprava a studium nanočástic mědi o vyšších koncentracích, až 10 g/l mědi. Nanokapalina s vyšší koncentrací mědi (nad 10 g/l) připravené touto metodou nejsou moc stabilní, a vyžadují další úpravy metody přípravy, popřípadě zdaleka odlišnou metodu přípravy nanočástic. V mé práci jsem charakterizoval nanočástice mědi připravené kombinací odlišných výchozích látek a stabilizačních látek, v systému ethylenglykol–voda v poměru 1:1.

3.1 Materiály

3.1.1 Chemikálie

Zde je seznam použitých chemikálií pro experimentální část mé bakalářské práce. Uvedené chemikálie byly zakoupeny u společnosti Sigma-Aldrich, popř. Lach-ner, s.r.o.

- Síran měďnatý pentahydrát
- Dusičnan měď natý trihydrát
- Chlorid měď natý dihydrát
- Ethylenglykol
- Aceton
- Sodná sůl polyakrylové kyseliny (1 200 g/mol, 45 % vodný roztok)
- Sodná sůl polyakrylové kyseliny (15 000 g/mol, 35 % vodný roztok)
- Tetrahydridoboritan sodný
- Kyselina amidosírová
- Hydroxid–uhličitan měď natý
- Hydroxid sodný
- Kyselina askorbová

3.1.2 Přístroje

- Zetasizer Nano ZS
- UV-VIS spektrometr
- Transmisní elektronový mikroskop
- Absorpční atomový spektrometr
- Vakuová sušárna
- Magnetická míchačka
- Analytické váhy

3.2 Příprava nanokapaliny

Nanočástice mědi byly připravovány chemickou redukcí vybraných měďnatých solí při 80 °C. Jako redukční činidlo byl použit tetrahydridoboritan sodný, dále sodná sůl kyseliny polyakrylové pro stabilizaci nanočástic vůči agregaci. Nanočástice mědi jsou náchylné k oxidaci, a proto byla do připravené disperze přidána kyselina askorbová.

Syntéza nanočástic probíhala rozpuštěním vybrané měďnaté soli ve vodě, a následným přidáním vypočítaného množství ethylenglykolu, aby jeho koncentrace v připravené nanokapalině byla 50 %. Tento roztok měďnaté soli byl zahříván za stálého míchaní na 80 °C. po dosažení kýžené teploty byla do roztoku přidána sodná sůl polyakrylové kyseliny (NaPA) o molekulové hmotnosti 1 200 nebo 15 000 g/mol. Do takto připraveného roztoku byl pomalu vpraven roztok tetrahydridoboritanu sodného dané koncentrace. Přidáváním redukčního činidla se barva roztoku rychle změnila z modré na černou/hnědou. Do takto připravené nanokapaliny byla přidána kyselina askorbová jako antioxidační činidlo. Navážky chemikálií jsou uvedené v tabulkách č.1–3 rozdělených podle výchozích měďnatých solí, a byly spočítány pro objem výsledné kapaliny 25 ml.

koncentrace mědi [g/l]	CuCl ₂ ·2H ₂ O [mg]	NaPA 1 200 g/mol [mg]	NaPA 15 000 g/mol [mg]	NaBH4 [mg/5ml]	k. askorbová [mg]
1	67,1	250	Х	25	200
1	67,1	500	Х	25	200
1	67,1	Х	250	25	200
1	67,1	Х	500	25	200
2	134,1	500	Х	50	400
2	134,1	1000	Х	50	400
2	134,1	Х	500	50	400
2	134,1	Х	1000	50	400
5	335,3	1250	Х	125	1000
5	335,3	2500	Х	125	1000
5	335,3	Х	1250	125	1000
5	335,3	Х	2500	125	1000

Tab. 1: Navážky výchozích látek pro přípravu nanočástic mědi z dihydrátu chloridu měď natého

koncentrace mědi [g/l]	CuSO4·5H2O [mg]	NaPA 1 200 g/mol [mg]	NaPA 15 000 g/mol [mg]	NaBH4 [mg/5ml]	k. askorbová [mg]
1	98,2	250	Х	25	200
1	98,2	500	Х	25	200
1	98,2	Х	250	25	200
1	98,2	Х	500	25	200
2	196,4	500	Х	50	400
2	196,4	1000	Х	50	400
2	196,4	Х	500	50	400
2	196,4	Х	1000	50	400
5	491,1	1250	Х	125	1000
5	491,1	2500	Х	125	1000
5	491,1	Х	1250	125	1000
5	491,1	Х	2500	125	1000

Tab. 2: navážky výchozích látek pro přípravu nanočástic mědi z pentahydrátu síranu měďnatého

Tab. 3: navážky výchozích látek pro přípravu nanočástic z trihydrátu dusičnanu měď natého

koncentrace mědi [g/l]	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O [mg]	NaPA 1 200 g/mol [mg]	NaPA 15 000 g/mol [mg]	NaBH4 [mg/5ml]	k. askorbová [mg]
1	95	250	Х	25	200
1	95	500	Х	25	200
1	95	Х	250	25	200
1	95	Х	500	25	200
2	190	500	Х	50	400
2	190	1000	Х	50	400
2	190	Х	500	50	400
2	190	Х	1000	50	400
5	475,2	1250	Х	125	1000
5	475,2	2500	Х	125	1000
5	475,2	Х	1250	125	1000
5	475,2	X	2500	125	1000

Z vybraných experimentů jsem vybral nejvhodnější vzorky pro přípravu nanokapaliny s vyšší koncentrací mědi, a to 10 g/l. Pro ještě větší zvýšení tepelné vodivosti by bylo vhodné připravit i vyšší koncentrace jako 20 g/l, ale tyto vysoké koncentrace mědi jdou velice obtížně připravit vlivem agreace nanočástic, a následného silného usazování, což je nežádoucí. Pro zvolení nejvhodnější výchozí látky a stabilizátoru, jsem nahlížel na velikost nanočástic a jejich usazování. Nakonec jsem se rozhodl pro přípravu několika vzorků ze síranu a dusičnanu měďnatého stabilizované NaPA 15 000 g/mol. Příprava probíhala rovněž při 80 °C, navážky jsou uvedené v tabulce č. 4.

koncentrace mědi [g/l]	druh měď'naté soli	navážka soli [mg]	NaPA 15 000 g/mol [mg]	NaBH4 [mg/5ml]	k. askorbová [mg]
10	CuSO ₄ ·5H ₂ O	982,2	2500	250	2000
10	CuSO ₄ ·5H ₂ O	982,2	5000	250	2000
10	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	950,4	2500	250	2000
10	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	950,4	5000	250	2000

Tab. 4: navážky výchozích látek pro přípravu nanočástic o vyšších koncentracích mědi

3.2.2 Příprava nanokapaliny ze sulfamátu měď natého

Konvenční soli typu chloridů, síranů nebo dusičnanů, jsou v dnešní velice dostupnými surovinami pro chemické syntézy, jak ve výzkumu, tak v průmyslu. Tyto soli lze získat ve velice vysoké čistotě, což je důležitý parametr obzvlášť pro syntézu nanočástic. Anionty, které se nachází v těchto solích, můžou však v roztocích působit korozivně vůči rozvodným chladícím systémům. Tato vlastnost by však mohla v průmyslových aplikacích způsobovat nemalé problémy. Korozivní roztok by mohl postupně naleptávat tyto rozvodné systémy, nebo poškodit čerpadla, což je nežádoucí.

S korozivitou nanokapalin se dá vypořádat několika způsoby. Jeden ze způsobů je využití chemicky odolných materiálů určených pro kontakt s kapalinou jako jsou plasty, teflon nebo nerezová ocel. Plasty bývají velice chemicky odolné materiály, a vzhledem k jejich cenové dostupnosti vypadají na slibné materiály. Každopádně plasty vykazují malou pevnost, mechanickou odolnost, neodolávají vysokým teplotám a UV záření, a proto je lze využít pouze pro určité aplikace, kde se může využít elasticita některých plastů, například pro těsnící spoje. Kovové materiály jako je nerezová ocel, jsou vysoce chemicky odolné. Tyto kovové materiály mají své využití v průmyslu, ale vzhledem k cenové relaci těchto materiálu, je můžeme nalézt pouze v určitých aplikacích kde je to

nutné. Mezi chemicky odolné materiály lze také zařadit železo s povrchovou úpravou. Železo je velice dostupný materiál hodně využívaný v průmyslu. Železo samo o sobě není moc chemicky odolné a lze zcela rozpustit v silných neoxidujících minerálních kyselinách. Proto se železo musí více či méně ošetřit podle prostředí ve kterém se bude nacházet. Pro kontakt se vzdušným prostředím a vnějším vlivům dostačuje antikorozní nátěr. Pro kontakt s vodou nebo agresivnějšími látkami se využívá galvanování nebo pokovování, kde se na železný povrch elektrolyticky nanese ochranná vrstva kovu (zinek, nikl, chrom). I přesto, že vrstva naneseného kovu bývá velice tenká, tloušťka dostačuje pro ochranu železa před agresivním prostředím. Problém může nastat při mechanickém poškození povrchu, tímto se nechráněné železo znovu dostává do kontaktu s okolím a může způsobit v průběhu času znehodnocení celé součástky.

Další způsob zamezení korozivity nanokapalin, je přidáním antikorozivních činidel, které chrání materiál, který je v kontaktu s kapalinou, před korozivními ionty. Tyto antikorozní látky se volí podle typu materiálu, který chceme chránit, tedy kovy nebo slitiny. Antikorozní činidla fungují tak, že pasivují povrch materiálu chemisorpcí (triazoly), nebo tenkým ochranným filmem navázáním sulfidových skupin. Další mechanismus inhibice koroze, je vychytávání kyslíkových nebo hydroxidových radikálů, které se také podílí na korozivitě. K eliminaci těchto radikálů se využívá například hydrazin, nebo kyselina askorbová.

Korozivitu kapalin lze také snížit částečným odstraněním iontů, nebo použitím méně korozivních iontů, čímž se budu částečně zabývat v této práci. Chloridy a sírany nelze jednoduchým způsobem eliminovat, a proto jsem se věnoval přípravy nanočástic z dusičnanů, a popřípadě sulfamátu. Dusičnany lze redukovat několika různými postupy na dusitany, oxidy dusíku, a amoniak [48], který dokonce zvýší pH roztoku, což je obecně méně agresivní pro kovy než kyselé prostředí. Jedna možnost redukce dusičnanů je pomocí tetrahydridoboritanu sodného v přítomnosti měďnatých iontů v zásaditém prostředí. Tento postup je velmi podobný mému postupu přípravy nanočástic mědi, a dalo by se předpokládat, že zároveň dochází k redukci dusičnanů jako vedlejší reakce. Abych se ujistil, že skutečně dochází k redukci dusičnanů na amoniak, rozhodl jsem se provést čichovou zkoušku u jedné přípravy nanočástic mědi z dusičnanů. Čichová zkouška měla pozitivní výsledek, jelikož se uvolňoval charakteristický zápach amoniaku. Kvantitativní koncentraci dusičnanu by bylo vhodné stanovit v budoucích pracích, v rámci této práce, se tímto nebudu dále zabývat, jelikož to není předmětem této práce.

Je známo, že soli kyseliny amidosírové, jsou méně korozivní než například chloridy. Proto jsem se v rámci této práce zabýval také přípravou nanočástic ze sulfamátu měďnatého. Jelikož sulfamát měďnatý nepatří mezi dobře dostupné chemikálie, tak se mi jej nepodařilo sehnat u známých dodavatelů chemických látek. Každopádně tuto sůl lze připravit z kyseliny amidosírové a hydroxidu–uhličitanu měďnatého, kde tuto reakci znázorňuje níže uvedená rovnice.

$2H_2NSO_3H + CuCO_3 \rightarrow Cu(H_2NSO_3)_2 + CO_2 + H_2O_3$

Rov. 2: chemická rovnice přípravy sulfamátu měďnatého z kyseliny amidosírové a měděnky, za vývoje oxidu uhličitého a vody

Postup přípravy sulfamátu měďnatého probíhal připravením nasyceného roztoku kyseliny amidosírové, a následným přidáváním hydroxidu–uhličitanu měďnatého, za uvolňování oxidu uhličitého a zabarvováním roztoku do modré barvy. Konec reakce indikovalo ukončení vývoje oxidu uhličitého z reakční směsi. V této fázi přípravy následovala extrakce soli z roztoku klasickými laboratorními postupy. Po filtraci roztoku jsem pokračoval zahuštěním na poloviční objem a krystalizací pomocí acetonu. Vysrážené krystaly sulfamátu měďnatého jsem odfiltroval a promyl na filtru pomocí acetonu. V konečné fázi jsem krystaly usušil ve vakuové sušárně při 60 °C a 200 mbar po dobu jedné hodiny. Čistotu připravené soli jsem stanovil na atomové absorpční spektroskopii. Nanočástice mědi jsem připravoval stejným postupem jako u předchozích solí, až na pH, to jsem před redukcí upravil na hodnotu 8 pomocí hydroxidu sodného. Navážky chemikálií jsou uvedeny v tabulce č.5.

koncentrace mědi [g/l]	navážka soli [mg]	NaPA 1200 g/mol [mg]	NaBH4 [mg]	k. askorbová [mg]
1	104,2	250	25	200
1	104,2	500	25	200

Tab. 5: navážky výchozích látek pro přípravu nanočástic mědi ze sulfamátu měď natého

3.3 Sledování velikosti nanočástic metodou DLS

Jednou z metod pro určení velikosti nanočástic je metoda DLS (dynamického rozptylu světla). Pro měření na přístroji DLS jsem vzorky upravil ředěním na výslednou koncentraci 0,1g/l mědi. Míra ředění vzorků je uvedena v tabulce č.6. Výsledek měření na přístroji zetasizer je ve formě distribuce velikostí nanočástic, dále je také uvedená průměrná velikost nanočástic.

koncentrace mědi [g/l]	objem vzorku [µl]	objem vody [µl]
1	100	900
2	50	950
5	20	980
10	10	990

Tab. 6: Znázornění ředění roztoků pro metodu DLS různých koncentrací mědi ve vzorku

3.4 Stanovení absorbance nanočástic UV-Vis spektroskopií

Metodou UV-Vis lze měřit absorbanci elektromagnetického záření o různých vlnových délkách viditelné a ultrafialové oblasti spektra. Ve výsledném grafu pozorujeme absorpční pík mědi, který se nachází v rozmezí vlnových délek okolo 600 nm. Vlnová délka, u které se nachází absorpční maximum, nám určuje přibližnost velikost částic. Se snižující velikostí částic dochází k tzv. modrému posuvu, kde se absorpční maximum posouvá ke kratším vlnovým délkám. Tento posuv ovšem také závisí na tvaru částic, a proto se touto metodou spíše sleduje stabilita částic v časovém úseku. Vzorky nanočástic se ředily podle tabulky č. 6, s tím že byl přidán ještě 1 ml vody, z důvodu většího zředění a navýšení objemu na 2 ml.

3.5 Sledování velikosti nanočástic transmisním elektronovým mikroskopem

Transmisní elektronový mikroskop jsem použil k přímému zobrazování nanočástic, kde se k zobrazování částic využívají urychlené elektrony s velmi krátkou vlnovou délkou, oproti konvenčnímu elektromagnetickému záření, které se například využívá v optických mikroskopech. Velmi krátká vlnová délka urychlených elektronů nám umožňuje zobrazovat velmi malé částice s rozlišením v řádu až desetin nanometrů (HRTEM–high resolution transmission electron microscope). Ze snímků můžeme vypozorovat velikost částic a také jejich tvar.

4 VÝSLEDKY

Následují část obsahuje výsledky použitých metod zmíněných v experimentální části

4.1 Metoda DLS

Metodou DLS jsem sledoval velikost nanočástic. Průměrné hodnoty velikosti nanočástic o různých koncentracích jsou rozděleny do tabulek č. 7–10 podle solí, ze kterých byly nanočástice měďi připraveny.

Tab. 7: Naměřené velikosti nanočástic mědi připravené z chloridu měďnatého o různých koncentracích

koncentrace mědi [g/l]	NaPA 1 200 g/mol	NaPA 15 000 g/mol	velikost částic [nm]
1	1:10	Х	3,85
1	1:20	Х	6,50
1	Х	1:10	3,24
1	Х	1:20	6,51
2	1:10	Х	6,70
2	1:20	Х	14,85
2	Х	1:10	11,70
2	Х	1:20	17,00
5	1:10	Х	10,80
5	1:20	Х	8,50
5	X	1:10	6,75
5	X	1:20	13,50

koncentrace mědi [g/l]	NaPA 1 200 g/mol	NaPA 15 000 g/mol	velikost částic [nm]
1	1:10	Х	3,84
1	1:20	Х	6,01
1	Х	1:10	9,60
1	Х	1:20	7,41
2	1:10	Х	7,86
2	1:20	Х	20,01
2	Х	1:10	13,14
2	Х	1:20	12,23
5	1:10	Х	31,67
5	1:20	Х	50,71
5	Х	1:10	22,13
5	X	1:20	53,40
10	X	1:10	5,73
10	X	1:20	118,80

Tab. 8: Naměřené velikosti nanočástic mědi připravené ze síranu měďnatého o různých koncentracích

Tab. 9: Naměřené velikosti nanočástic mědi připravené z dusičnanu měďnatého o různých koncentracích

koncentrace mědi [g/l]	NaPA 1 200 g/mol	NaPA 15 000 g/mol	velikost částic [nm]
1	1:10	X	43,35
1	1:20	X	38,51
1	X	1:10	4,97
1	X	1:20	6,12
2	1:10	X	22,30
2	1:20	X	8,69
2	X	1:10	7,28
2	X	1:20	11,48
5	1:10	X	18,61
5	1:20	X	94,72
5	X	1:10	10,84
5	X	1:20	6,36
10	X	1:10	17,04
10	X	1:20	92,69

Tab. 10: Naměřené velikosti nanočástic mědi připravené ze sulfamátu měďnatého

koncentrace mědi [g/l]	NaPA 1200 g/mol	NaPA 15000 g/mol	velikost částic [nm]
1	1:10	Х	11,07
1	Х	1:10	95,32

Obr. 10: graf distribuce velikostí nanočástic mědi podle počtu, koncentrace mědi je 10g/l, přípravené ze síranu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 15 000 g/mol 1:10 jako stabilizace, velikost částic 6 nm.

Obr. 11: graf distribuce velikostí nanočástic mědi podle počtu, koncentrace mědi je 10 g/l, přípravené ze síranu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 15 000 g/mol 1:20 jako stabilizace, velikost částic 119 nm.

Obr. 12: graf distribuce velikostí nanočástic mědi podle počtu, koncentrace mědi je 10 g/l, přípravené z dusičnanu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 15 000 g/mol 1:10 jako stabilizace, velikost částic 17 nm.

Obr. 13: graf distribuce velikostí nanočástic mědi podle počtu, koncentrace mědi je 10 g/l, přípravené z dusičnanu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 15 000 g/mol 1:20 jako stabilizace, velikost částic 93 nm.

Obr. 14: graf distribuce velikostí nanočástic mědi podle počtu, koncentrace mědi je 1 g/l, přípravené ze sulfamátu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 1 200 g/mol 1:10 jako stabilizace, velikost částic 11 nm

4.2 UV-Vis Spektroskopie

Za pomocí UV-Vis spektroskopie jsem sledoval vlnové délky, při kterých měď absorbuje elektromagnetické záření. Z obrázků grafů lze pozorovat absorpční pík charakteristický pro měď. Touto metodou byly sledovány pouze vybrané vzorky mědi, s dobrou kvalitou nanočástic, zjištěnou pomocí metody DLS.

Obr. 15: Absorpční spektrum nanočástic mědi, koncentrace mědi je 10 g/l, přípravené ze síranu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 15 000 g/mol 1:10 jako stabilizace, absorpční maximum v oblasti 590 nm

Obr. 16: Absorpční spektrum nanočástic mědi, koncentrace mědi je 10 g/l, přípravené z dusičnanu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 15 000 g/mol 1:10 jako stabilizace, absorpční maximum v oblasti 600 nm

Obr. 17: Absorpční spektrum nanočástic mědi, koncentrace mědi je 10 g/l, přípravené z dusičnanu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 15 000 g/mol 1:20 jako stabilizace, absorpční maximum v oblasti 600 nm

Obr. 18: Absorpční spektrum nanočástic mědi, koncentrace mědi je 1 g/l, přípravené ze sulfamátu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 1 200 g/mol 1:10 jako stabilizace, absorpční maximum v oblasti 580 nm

4.3 Transmisní elektronový mikroskop

Pomocí transmisního elektronového mikroskopu lze pozorovat skutečný tvar a velikost nanočástic, a jedná se o přímou metodu pro určování velikosti nanočástic. Snímek z transmisního elektronového mikroskopu nám kromě velikosti nanočástic, umožňuje zobrazit 2D strukturu nanočástic.

Obr. 20: Snímek transmisního elektronového mikroskopu nanočástic mědi o koncentraci 1 g/l, připravené ze sulfamátu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 1 200 g/mol 1:10.

Obr. 21: Snímek transmisního elektronového mikroskopu nanočástic mědi o koncentraci 10 g/l, připravené z dusičnanu měďnatého, za využití polyakrylátu sodného 15 000 g/mol 1:10.

4.4 Atomová absorpční spektroskopie

Atomová absorpční spektroskopie sloužila v této práci ke stanovení čistoty syntetizované soli sulfamátu měďnatého. Jelikož měďnatá sůl nebyla zakoupena u společnosti specializované pro výrobu chemikálií, a byla připravena v laboratoři, je nutné stanovit její čistotu. Pro měření na spektrofotometru je nutné připravit vzorek mědi s předpokládanou koncentrací okolo 1 mg/l mědi. K připravení co nejpřesnější koncentrace mědi jsem si navážil větší množství měďnaté soli, a po jejím rozpuštění jsem ji ředil v několika krocích v odměrných baňkách. Začal jsem navážením 10,3 mg anhydridu sulfamátu měďnatého a rozpuštěním ve 100 ml odměrné baňce (c(Cu)= 25,6 mg/l). dále jsem připravený roztok naředil 25krát rozpuštěním 4 ml roztoku ve 100 ml odměrné baňce (c(Cu)= 1,024 mg/l). Po změření kalibrační řady na spektrofotometru, jsem nechal proměřit také vzorek, jehož koncentrace mědi v roztoku byla vypočítána spektrofotometrem na 0,9879 mg/l. Z čehož vyplývá koncentrace mědi u připravené soli na hodnotu 96,5 %. Kalibrační řada s hodnoty absorbance je znázorněna v tabulce č. 11.

typ vzorku	koncentrace [mg/l]	naměřená absorbance	naměřená koncentrace [mg/l]
reference 0	0	0,00010	_
standard 1	0,1	0,00576	—
standard 2	0,25	0,02283	—
standard 3	0,5	0,04858	—
standard 4	1	0,13216	_
standard 5	2	0,33647	_
sulfamát měď natý	1,024	0,14994	0,9879

Tab. 11: Naměřené hodnoty absorbance kalibrační řady a vzorku, z atomové absorpční spektroskopie

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou nanočástic mědi pro jejich následné využití v teplonosných kapalinách neboli kapalinách, které se využívají jako médium pro přenos tepla. Připravená nanokapalina (kapalina s obsahem nanočástic) může tedy nahradit konvenční chladící kapaliny, v aplikacích kde je zapotřebí vyšší účinnost přenosu tepla. Nanočástice mědi mají potenciálně velké využití v těchto oblastech vzhledem k jejich jedinečným vlastnostem. Měď jako kov vede velmi dobře elektrický proud, ale také vede velmi dobře teplo. Tohoto jevu se právě zde využívá pro zvýšení tepelné vodivosti kapalin. Stejně jako měď vede dobře teplo také zlato a stříbro, ale vysoká cena zlata a stříbra by znemožnila využití těchto nanokapalin na trhu. Nízká cena mědi je bohužel kompenzována potřebou antioxidačního činidla, která se u zlata a stříbra nevyskytuje.

Jak už je zmíněno v teoretické části, tepelná vodivost kapalin obohacených o nanočástice, závisí na velikosti nanočástic a také na tvaru nanočástic, kde roste tepelná vodivost s klesající velikostí nanočástic, a kde kulaté nanočástice zvyšují tepelnou vodivost méně oproti jiným tvarům s větším povrchem. Tato skutečnost je dána tím, že k přenosu tepla dochází hlavně na povrchu nanočástic než v jejím celém objemu. Ačkoli tepelná vodivost závisí také na tvaru, příprava nanočástic o určitém tvaru se zdá být složitá a pro komerční využití zbytečná. Malé nanočástice mají také výhodu oproti velkým, že u nich dochází k menší rychlosti usazování, vlivem Brownova pohybu, což je také velkým přínosem pro jejich využití.

V této bakalářské práci jsem se zabýval přípravou nanočástic mědi za využití chemické redukce, tuto metodu můžeme zařadit mezi bottom–up metody přípravy nanočástic, a také mezi jednokrokové metody přípravy nanokapalin. Princip této metody je založen na redukci měďnaté soli pomocí zvoleného redukčního činidla, a zvoleného typu stabilizace nanočástic. U této metody lze sestavit mnoho kombinací vzorků zvolením různých jednotlivých složek syntézy. Zvolená konfigurace komponentů bude mít vliv na výslednou velikost a distribuci velikostí nanočástic. Zde jsem se snažil najít nejvhodnější konfiguraci volbou disperzního prostředí, měďnaté soli, typu a poměru stabilizátoru. Jako disperzní prostředí jsem si zvolil ethylenglykol–voda v poměru 1:1 kvůli rozšíření operační teploty výsledné kapaliny, hlavně tedy k nižším teplotám pod bod mrazu. Dále byly připravovány nanočástice mědi z chloridu, síranu, dusičnanu a sulfamátu měďnatého, a sledovala se velikost připravených nanočástic. Ke stabilizaci nanočástic jsem použil sodnou sůl polyakrylové kyseliny o molekulových hmotnostech 1 200 a 15 000 g/mol. Měďnatá sůl byla redukována za pomocí tetrahydridoboritanu sodného.

33

Jako další redukční činidlo by mohla sloužit kyselina askorbová, ale ta zde sloužila jako antioxidační činidlo pro měď a byla přidávána do roztoku jako poslední.

Jako primární zdroj informací o velikosti nanočástic mi zde posloužila metoda DLS, bohužel se jedná nepřimou metodu stanovení velikosti, ale vzhledem k počtu vzorku se ukázala jako dostačující vzhledem k její rychlosti a jednoduchosti měření. Touto metodou byly proměřeny všechny vzorku různých měďnatých solí o různých koncentrací, a podle naměřených hodnot se dále sledovala stabilita nanočástic pomocí UV-Vis spektroskopie. Zde se měřily vzorky s nejvyšší koncentrací mědi připravené ze síranu, dusičnanu a sulfamátu měďnatého. Na obrázcích grafu lze vidět absorpční pík v okolí 600 nm charakteristický pro nanočástice mědi. Pro přímé měření velikosti nanočástic mědi byl použit transmisní elektronový mikroskop, z jehož snímku lze zjistit velikost, ale také tvar nanočástic.

V této práci se ukázala jako nejlepší nanokapalina o koncentraci mědi 10 g/l připravená ze síranu a dusičnanu měď natého za využití polyakrylátu sodného o molekulové hmotnosti 15 000 g/mol. Mezi těmito dvěma vzorky bych se přikláněl spíše k nanočásticím připravené z dusičnanu. Přesto že jsou oba anionty poměrně korozivní, při syntéze také částečně dochází k redukci dusičnanů na amoniak, což se ve výsledku může projevit méně korozivně oproti síranu. S pohledem na korozivitu se dá také uvažovat o sulfamátu měď natém, o kterém je známé, že je méně korozivní oproti výše zmíněným aniontům. V této práci se však podařilo připravit pouze koncentraci 1 g/l, a pro přípravu vyšších koncentrací bych se rád zabýval v dalších pracích. Přibližná velikost nanočástic mědi (10 g/l) připravených z dusičnanu zastabilizované polyakrylátem sodným (15 000g/mol) je okolo 15 nm, a velikost nanočástic mědi (1 g/l) připravených ze sulfamátu zastabilizované polyakrylátem sodným (1 200 g/mol) je v rozmezí 11 nm.

6 SUMMARY

This bachelor thesis deals with preparation of copper nanoparticles for utilization as heat transfer medium, or liquid, that is used as medium for heat transfer. Prepared nanofluid (fluid with presence of nanoparticles) can replace conventional heat transfer medium, where is needed more efficient heat transfer. Copper nanoparticles have big potential usage in this industry, thanks to their unique properties. Copper as a metal, has great electric conductivity, but also great thermal conductivity. This phenomenon is being used here for increase of thermal conductivity of fluids. Same as copper, silver and gold are also great themal conductive materials, but high price of gold and silver could have it made impossible of these nanofluids on the market. Low cost of copper is unfortunately compensated by the need of antioxidant, which does not occur in gold and silver.

As i mentioned in teoretical part, thermal conductivity of fluids enhanced with nanoparticles, depends on the size of nanoparticles, and also on the shape of nanoparticles, where thermal conductivity is increasing with descent of nanoparticle size, and where sferical nanoparticles increases thermal conductivity less that other shapes with bigger surface area. This fact is caused by that, because tranfer of heat is mediated mainly on the surface of the nanoparticles, than in its whole volume. Although thermal conductivity depends on the shape, preparation of nanoparticles with specific shape is considered difficult, and for commercial use useless. Small nanoparticles have also great advantage, compared to bigger nanoparticles, in less settling speed, thank to Brownian motion, which is also big benefit for their use.

In this bachelor thesis i was preparing copper nanoparticles by chemical reduction, this method can be classified as bottom–up method preparation of nanoparticles, and also as onestep method preparation of nanofluids. Principle of this method is based on reduction of copper salt by help of chosen reducing agent, and chosen type of stabilization of nanoparticle. In this method can be put together many combinations of samples, by chosing different individual component of synthesis. Selected configuration of components will have an effect on final size a size distribution of nanoparticles. Here i was trying to find the most suitable configuration by chosing dispersion medium, copper salt, type and ratio of stabilizer. As dispersion medium, i chose ethyleneglycol–water in proportion 1:1, in order to expand the operating temperature of final fluid, especially to lower temperatures below freezing point. Copper nanoparticles were prepared here via copper chloride, sulfate, nitrate and sulfamate, size of nanoparticles was observed due to

chosen copper salt. For nanoparticle stabilization i chose sodium polyacrylate with molecular weight of 1200 and 15000 g/mol. Copper salt was reduced via sodium borohydride. As another reducing agent could served ascorbic acid, but that was used as antioxidant for copper, and was added to the sample as last.

DLS Method was used here as a primary source of information about nanoparticle size, unfortunatelly it is indirect method of size determination, nonetheless considering number of samples, it turned out to be sufficient due to measurement speed and simplicity. All the samples of different copper salt and different concentration were measured via this method, and according to the measured values, stability of nanoparticles was measured via UV–Vis spectroscopy. Here were measured samples of the highest concentration of copper prepared from sulfate, nitrate and sulfamate. In the picture of graph, there can be seen absorption peak around 600 nm characteristic for copper nanoparticles. For direct measurement of copper nanoparticles size, was used transmission electron microscope, from whose picture we can find out size but also a shape. The same samples were measured as in UV–Vis specroscopy thus, samples with the highest copper concentration prepared from sulfate, nitrate and sulfamate.

In this work showed as the best nanofluid with copper concentration 10 g/l, prepared from copper sulfate and nitrate stabilized by sodium polyacrylate with molecular weight of 15 000 g/mol. Between the two samples i would lean more with nanoparticles prepared from nitrate, although both anions are relatively corrosive, during synthesis, there is also partial reduction of nitrate to ammonia, which may result in less corrosivity against sulfate. With a view to corrosivity, can also be considered copper sulfamate, about which it is known, that it is less corrosive against above mentioned anions. In this work was managed to prepare concentration 1 g/l, and for preparation of higher concentrations, i would like to deal with in next works. Approximate copper nanoparticle size prepared from nitrate stabilized by sodium polyacrylate (15 000 g/mol) is about 15nm, and copper nanoparticle size prepared from sulfamate stabilized by sodium polyacrylate (1 200 g/mol) is in range of 11 nm.

7 SEZNAM LITERATURY

- [1] KIM, Y H, D K LEE, B G JO, J H JEONG a Y S KANG. Synthesis of oleate capped Cu nanoparticles by thermal decomposition. *COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS* [online]. 2006, **284**(11th International Conference on Organized Molecular Films), 364–368. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2005.10.067
- [2] LEE, J, D K KIM a W KANG. Preparation of Cu nanoparticles from Cu powder dispersed in 2-propanol by laser ablation. *BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY*. 2006, 27(11), 1869–1872. ISSN 0253-2964.
- [3] DANG, Thi My Dung, Thi Tuyet Thu LE, Eric FRIBOURG-BLANC a Mau Chien DANG. Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2011, 2(1), 15009. ISSN 2043-6262.
- [4] MOSLEH, Soleiman, Mahmood Reza RAHIMI, Mehrorang GHAEDI, Kheibar DASHTIAN a Shaaker HAJATI. Sonochemical-assisted synthesis of CuO/Cu2O/Cu nanoparticles as efficient photocatalyst for simultaneous degradation of pollutant dyes in rotating packed bed reactor: LED illumination and central composite design optimization. *Ultrasonics sonochemistry*. 2018, 40, 601–610. ISSN 1350-4177.
- LIU, Q M, D B ZHOU, Y YAMAMOTO, R ICHINO a M OKIDO. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH4 by aqueous reduction method. *TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA* [online]. 2012, 22(1), 117–123. ISSN 1003-6326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(11)61149-7
- [6] KHANNA, P K, S GAIKWAD, P V ADHYAPAK, N SINGH a R MARIMUTHU. Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters*. 2007, 61(25), 4711–4714. ISSN 0167-577X.
- [7] LIU, Q M, T YASUNAMI, K KURUDA a M OKIDO. Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method. *TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA* [online]. 2012, **22**(9), 2198–2203. ISSN 1003-6326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(11)61449-0
- [8] KATIYAR, N K, K BISWAS, C S TIWARY, L D MACHADO a R K GUPTA. Stabilization of a Highly Concentrated Colloidal Suspension of Pristine Metallic Nanoparticles. *LANGMUIR* [0nline]. 2019, **35**(7), 2668–2673. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.8b03401
- [9] SINGH, M, I SINHA, M PREMKUMAR, A K SINGH a R K MANDAL. Structural and surface plasmon behavior of Cu nanoparticles using different stabilizers. *COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS* [online]. 2010, **359**(1–3), 88–94. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2010.01.069
- [10] HAGENDORFER, Harald. New analytical methods for size fractionated-, quantitative-, and element specific analysis of metallic engineered nanoparticles in aerosols and dispersions. B.m.: PhD thesis, Lausanne Empa Swiss Federal Laboratories for Material Science 2011
- [11] KUMAR, R V, Y MASTAI, Y DIAMANT a A GEDANKEN. Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu2O embedded in a polyaniline matrix. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY [online]. 2001, 11(4), 1209–1213. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/b005769j

- [12] NASIRIAN, A. Synthesis and characterization of Cu nanoparticles and studying of their catalytic properties. *INTERNATIONAL JOURNAL OF NANO DIMENSION* [online]. 2012, 2(3), 159–164. ISSN 2008-8868. Dostupné z: doi:10.7508/ijnd.2011.03.002
- [13] JAYARAMBABU, N, A AKSHAYKRANTH, T V RAO, K V RAO a R R KUMAR. Green synthesis of Cu nanoparticles using Curcuma longa extract and their application in antimicrobial activity. *MATERIALS LETTERS* [online]. 2020, 259. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2019.126813
- [14] YU, H L, Y XU, P J SHI, B S XU, X L WANG a Q LIU. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant. *TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA* [online]. 2008, **18**(3), 636–641. ISSN 1003-6326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(08)60111-9
- [15] ZHANG, X D, J F XI, Y Y SHEN, L H ZHANG, F ZHU, Z WANG, Y H XUE a C L LIU. Thermal evolution and optical properties of Cu nanoparticles in SiO2 by ion implantation. *OPTICAL MATERIALS* [online]. 2011, **33**(3), 570–575. ISSN 0925-3467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2010.11.011
- [16] SALEEM, S, M QASIM, A ALDERREMY a S NOREEN. Heat transfer enhancement using different shapes of Cu nanoparticles in the flow of water based nanofluid. *PHYSICA SCRIPTA* [online]. 2020, **95**(5). ISSN 0031-8949. Dostupné z: doi:10.1088/1402-4896/ab4ffd
- [17] SAMIM, M, N K KAUSHIK a A MAITRA. Effect of size of copper nanoparticles on its catalytic behaviour in Ullman reaction. *BULLETIN OF MATERIALS SCIENCE* [online]. 2007, 30(5), 535–540. ISSN 0250-4707. Dostupné z: doi:10.1007/s12034-007-0083-9
- [18] HOSSAIN, M K, Y KITAHAMA, G G HUANG, X X HAN a Y OZAKI. Surface-enhanced Raman scattering: realization of localized surface plasmon resonance using unique substrates and methods. ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY [online]. 2009, 394(7), 1747–1760. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-009-2762-4
- [19] PILLAI, S and a M A GREEN. Plasmonics for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010, **94**(9), 1481–1486. ISSN 0927-0248.
- [20] KOLÁŘ, Milan, Karel URBÁNEK, Vojtěch HANULÍK a Vladimíra VOJTOVÁ. Vliv antibiotické léčby na vývoj bakteriální rezistence. *Klinická farmakologie a farmacie*. 2010, **24**(4), 181–183. ISSN 1212-7973.
- [21] CHIDURALA, Shilpa Chakra, Venkateswara Rao KALAGADDA a Pavani TAMBUR. Antimicrobial activity of pure Cu nano particles synthesized by surfactant varied chemical reduction method. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2016, 6, 88–94. ISSN 2215-1532.
- [22] JORDAN, Andreas, Regina SCHOLZ, Peter WUST, Horst FÄHLING a Roland FELIX. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism* and Magnetic materials. 1999, **201**(1–3), 413–419. ISSN 0304-8853.
- [23] HONG, T K, H S YANG a C J CHOI. Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS [online]. 2005, 97(6). ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1861145
- [24] LEE, S, S U S CHOI, S LI a J A EASTMAN. Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles. *JOURNAL OF HEAT TRANSFER-TRANSACTIONS OF THE*

ASME [online]. 1999, **121**(2), 280–289. ISSN 0022-1481. Dostupné z: doi:10.1115/1.2825978

- [25] XIE, H, J WANG, T XI a Y LIU. Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles. INTERNATIONAL JOURNAL OF THERMOPHYSICS [online]. 2002, 23(2), 571– 580. ISSN 0195-928X. Dostupné z: doi:10.1023/A:1015121805842
- [26] CHOI, S U S, Z G ZHANG, W YU, F E LOCKWOOD a E A GRULKE. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions. *APPLIED PHYSICS LETTERS* [online]. 2001, **79**(14), 2252–2254. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.1408272
- [27] KOSTIC, Milivoje, Mihajlo GOLUBOVIC, John HULL a Stephen U S CHOI. One-step method for the production of nanofluids. B.m.: Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States). 2011.
- [28] ZHU, Hai-tao, Yu-sheng LIN a Yan-sheng YIN. A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids. *Journal of colloid and interface science*. 2004, 277(1), 100–103. ISSN 0021-9797.
- [29] SEPTIADI, W N, IANT TRISNADEWI, N PUTRA a I SETYAWAN. Synthesis of hybrid nanofluid with two-step method [online]. 2018. ISBN 2267-1242. Dostupné z: doi:10.1051/e3sconf/20186703057
- [30] LI, X F, D S ZHU a X J WANG. Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* [online]. 2007, 310(2), 456–463. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2007.02.067
- [31] WEN, Dongsheng a Yulong DING. Experimental investigation into the pool boiling heat transfer of aqueous based γ-alumina nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*. 2005, 7(2), 265–274. ISSN 1572-896X.
- [32] RAO, Y V C. *An introduction to thermodynamics*. B.m.: Universities Press, 2004. ISBN 8173714614.
- [33] KARWA, Rajendra. *Heat and mass transfer*. B.m.: Springer Nature, 2020. ISBN 981153988X.
- [34] MAXWELL, James Clerk. *A treatise on electricity and magnetism*. B.m.: Clarendon press, 1873.
- [35] WANG, Bu-Xuan, Le-Ping ZHOU a Xiao-Feng PENG. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2003, **46**(14), 2665–2672. ISSN 0017-9310.
- [36] VAJJHA, Ravikanth S a Debendra K DAS. Experimental determination of thermal conductivity of three nanofluids and development of new correlations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009, **52**(21–22), 4675–4682. ISSN 0017-9310.
- [37] CHOI, S U S a Jeffrey A EASTMAN. *Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles*. B.m.: Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States). 1995.
- [38] The Frank-Condone Principle [online]. 2022. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/@go/page/210904
- [39] MICHAEL CANOV. Jablonského diagram. *Funkční Barviva* [online]. Dostupné z: https://canov.jergym.cz//barva/a/f.html

- [40] LÓPEZ-MUÑOZ, Gerardo A, José A PESCADOR-ROJAS, Jaime ORTEGA-LOPEZ, Jaime Santoyo SALAZAR a J Abraham BALDERAS-LÓPEZ. Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations. *Nanoscale research letters*. 2012, 7(1), 1–6. ISSN 1556-276X.
- [41] PECORA, Robert. *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. B.m.: Springer Science & Business Media, 1985. ISBN 0306417901.
- [42] ANTON PAAR. *The principles of dynamic light scattering* [online]. Dostupné z: https://wiki.anton-paar.com/cz-cs/principy-dynamickeho-rozptylu-svetla/
- [43] SONG, Ching Chong. De Broglie wavelength. nedatováno.
- [44] VAN LOON, A J Tom. *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. B.m.: Elsevier, 2012. ISBN 0323154867.
- [45] LIBRARY, science photo. Absortion spectroscopy for copper [online]. 2022. Dostupné z: https://www.sciencephoto.com/media/705819/view/absorption-spectroscopy-forcopper
- [46] KESTIN, J a W A WAKEHAM. A contribution to the theory of the transient hot-wire technique for thermal conductivity measurements. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1978, **92**(1–2), 102–116. ISSN 0378-4371.
- [47] TEC-SCIENCE. Transient-hot-wire method for determining thermal conductivity (THW) [online]. 2022. Dostupné z: https://www.tecscience.com/thermodynamics/heat/transient-hot-wire-method-method-fordetermining-thermal-conductivity-thw/
- [48] FANNING, James C. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, **199**(1), 159–179. ISSN 0010-8545.