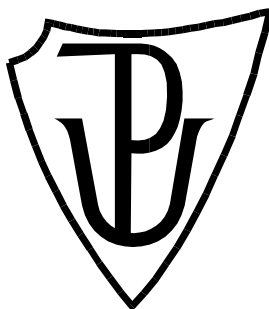


UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



Syntéza nanokompozitních částic na bázi grafenu a ušlechtilých kovů pro katalytické aplikace

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Tomáš Bukur
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok:	2020

Prohlášení

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

V Olomouci dne

.....

Tomáš Bukur

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné rady, trpělivost, věnovaný čas během celého vypracování práce a také za pořízení TEM snímků. Také bych chtěl poděkovat Mgr. Šárce Hradilové, Ph.D. za proměření koncentrace stříbra na AAS. Dále mé poděkování patří paní laborantce Karle Slavičkové za vstřícnost a pomoc v laboratoři a celému kolektivu Katedry fyzikální chemie. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině za trpělivost a podporu během studia.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Tomáš Bukur
Název práce:	Syntéza nanokompozitních částic na bázi grafenu a ušlechtilých kovů pro katalytické aplikace
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2020
Abstrakt:	Cílem této bakalářské práce je syntéza anizotropních částic stříbra pomocí dvoustupňové redukce amoniakálního komplexu dvěma redukčními činidly – tetrahydridoboritanem sodným a hydrazinem monohydrátem za účelem syntézy nanokompozitů na bázi kyanografenu s mezivrstvou polymeru PDDA. Tento polymer se elektrostaticky vlivem svého kladného náboje váže na záporně nabitý povrch kyanografenu. Na sebe pak působením elektrostatických sil váže záporně nabité nanočástice stříbra. Disperze anizotropních částic stříbra byly charakterizovány pomocí UV/VIS spektrometrie a TEM, nanokompozity pomocí TEM. U připravených nanokompozitů byla následně měřena jejich katalytická aktivita, která byla analyzována UV/VIS spektrometrií na základě modelové reakce redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol.
Klíčová slova:	kyanografen, nanokompozity, anizotropní částice stříbra, katalýza, polymer PDDA
Počet stran:	72
Počet příloh:	0
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Author:	Tomáš Bukur
Title:	Synthesis of nanocomposites based on graphene and noble metals for catalytical applications
Type of thesis:	Bachelor
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Year of presentation:	2020
Abstract:	The aim of this bachelor thesis is the synthesis of anisotropic silver particles by two-stage reduction of the ammoniacal complex with two reducing agents – sodium borohydride and hydrazine monohydrate in purpose to synthesize nanocomposites based on cyanographene with polymer PDDA interlayer. This polymer binds electrostatically to the negatively charged surface of cyanographene due to its positive charge. PDDA then binds negatively charged silver particles by the action of electrostatic forces. Dispersions of anisotropic silver particles were characterized by UV/VIS spectrometry and TEM, nanocomposites by TEM. The prepared nanocomposites were subsequently measured for their catalytic activity which was analyzed by UV/VIS spectrometry based on a model reaction of the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol.
Keywords:	cyanographene, nanocomposites, anisotropic silver particles, catalysis, polymer PDDA
Number of pages:	72
Number of appendices:	0
Language:	Czech

Obsah

Úvod.....	9
Teoretická část.....	10
1 Disperzní soustavy	10
1.1 Rozdělení disperzních soustav	10
1.1.1 Stupeň disperzity.....	11
1.1.2 Tvar částic.....	12
2 Koloidní soustavy.....	13
2.1 Klasifikace koloidních soustav	13
2.2 Vlastnosti koloidních soustav	15
2.2.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav	16
2.2.1.1 Brownův pohyb.....	16
2.2.1.2 Difúze	17
2.2.1.3 Osmóza.....	18
2.2.1.4 Sedimentace	19
2.2.2 Reologické vlastnosti koloidních soustav	20
2.2.2.1 Viskozita	20
2.2.3 Optické vlastnosti koloidních soustav	21
2.2.3.1 Absorpce záření.....	22
2.2.3.2 Rozptyl záření	22
2.2.4 Elektrické vlastnosti koloidních soustav.....	23
2.2.4.1 Elektrická dvojvrstva	23
2.3 Stabilita koloidních systémů	24
2.3.1 Stabilizace elektrickou dvojvrstvou.....	25
2.3.2 Sterická stabilizace	25
2.4 Příprava koloidních soustav	25
2.4.1 Lyofobní koloidní soustavy	25
2.4.2 Lyofilní koloidní soustavy	26
3 Chemická kinetika.....	27
3.1 Chemické reakce	28
3.2 Řád reakce	29
3.2.1 Reakce prvního řádu	29
3.2.2 Reakce druhého řádu	30
4 Heterogenní katalyzátory	32

5	Nanoalotropické modifikace uhlíku.....	33
5.1	Grafen a jeho deriváty	33
6	Nanočástice stříbra	35
6.1	Syntéza nanočástic stříbra	35
6.1.1	Chemická syntéza	35
6.1.1.1	Redukce pomocí NaBH_4	35
6.1.1.2	Tollensův proces	36
6.1.1.3	Redukce pomocí citrátu.....	36
6.1.2	Fyzikální syntéza	36
6.1.3	Biologická syntéza	36
6.2	Vlastnosti nanočástic stříbra	37
6.2.1	Optické vlastnosti	37
6.2.2	Antibakteriální a antivirové vlastnosti	38
6.2.3	Katalytická aktivita nanočástic stříbra	38
7	Nanokompozity grafenu a nanočástic stříbra	40
7.1	Příprava nanokompozitů na bázi grafenu a nanočástic stříbra.....	40
7.2	Katalytická aktivita nanokompozitů	41
7.3	Vliv tvaru a velikosti nanočástic stříbra	42
	Experimentální část	43
8	Materiál a přístrojové vybavení	43
8.1	Chemikálie	43
8.2	Pomůcky a přístrojové vybavení	43
8.3	Příprava nanočástic stříbra	44
8.4	Příprava kompozitů na bázi grafenu a stříbra s mezivrstvou polymeru.....	45
8.5	Stanovení koncentrace stříbra v kompozitu metodou AAS	46
8.6	Stanovení celkové koncentrace kompozitu	46
8.7	Charakterizace nanočástic stříbra v disperzi a kompozitu	47
8.8	Měření katalytické aktivity připravených kompozitů	47
9	Výsledky a diskuse.....	48
9.1	Nanočástice stříbra	48
9.1.1	Vliv přidavku citranu na UV/VIS absorpční spektra disperzí	49
9.1.2	Vliv přidavku citranu na tvar a velikost anizometrických částic.....	51
9.2	Kompozity na bázi grafenu a stříbra s mezivrstvou polymeru PDDA.....	54
9.3	Katalytická aktivita kompozitů	59
	Závěr.....	65

Summary	66
Seznam použité literatury.....	67
Seznam obrázků	72

Úvod

Uhlík jako takový umožňuje prostřednictvím kovalentních vazeb s jinými uhlíkovými atomy nebo nekovovými prvky vytvářet širokou škálu nanoalotropických modifikací. Jednou z nich je grafen, monovrstva uhlíkových atomů uspořádaných ve 2D hexagonální mříži, představující velice křehký a nejtenčí materiál ve vesmíru s velkou plochou povrchu a vysokou chemickou stabilitou. Reakcí s různými funkčními skupinami může být grafen funkcionalizován za vzniku derivátů, jako je např. fluorografen či kyanografen, ovlivňující řadu chemických a fyzikálních vlastností, především reaktivitu a katalytickou aktivitu. Na svém velkém povrchu dokáže grafen adsorbovat různé atomy a molekuly, kterými mohou být nanočástice kovů. Hojně využívaným kovem vzhledem k dobré katalytické výkonnosti a nižším nákladům je stříbro. Nanočástice stříbra disponují stejně jako grafen velkým povrchem, což odráží řadu unikátních chemických, fyzikálních a biologických vlastností. Svou velikostí dosahují 1–100 nm, přičemž velikost lze modifikovat řadou polymerů či povrchově aktivními látkami. Snadná adsorpce kovových nanočástic na povrch grafenu hraje velice klíčovou roli při syntéze nanokompozitů vylepšujících chemickou stabilitu obou materiálů. Kompozity na bázi grafenu a nanočástic stříbra lze využít v optice, elektronice, elektrochemii a také jako heterogenní katalyzátory. Za účelem zvýšení stability a katalytické účinnosti kompozitů je vhodné modifikovat jejich povrch polymery, například polydiallyldimethylammonium chloridem (PDDA). Katalytické působení lze sledovat pomocí UV/VIS spektrometrie na základě modelové reakce vyznačující se redukcí výchozí látky. Takovou reakcí je například redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. Cílem této bakalářské práce je syntéza anizometrických nanočástic stříbra redukční metodou amoniakálního komplexu za využití dvou redukčních činidel (tetrahydridoboritan sodný a hydrazin monohydrát) s následným využitím jejich disperzí pro syntézu nanokompozitů na bázi kyanografenu a zkoumání faktorů, jako je tvar a velikost připravených částic, ovlivňující katalytickou aktivitu připravených nanokompozitů.

Teoretická část

1 Disperzní soustavy

Disperzní soustava je systém tvořený disperzní fází (disperzní podíl, dispersum), která je rovnoměrně rozptýlena ve formě částic v disperzním prostředí (dispersens) tvořící spojitou část systému. Částice lze v takovém systému pozorovat v závislosti na jejich velikosti optickým či elektronovým mikroskopem.¹ Disperzní podíl může představovat samostatnou fázi a může se od disperzního prostředí chemickým složením lišit.²

Disperzní soustavy lze klasifikovat na vícesložkové a jednosložkové, avšak většina z nich patří k vícesložkovým, ať už heterogenním či homogenním. Výjimečně vznikají jednosložkové heterogenní soustavy vyznačující se svou nestabilitou.² Mezi částicemi dispergované fáze a prostředím je v případě heterogenních soustav vymezena ostrá hranice označována jako fázové rozhraní.¹ Heterogenní disperzní soustavy lze připravit rozptýlením pevné či kapalné fáze v disperzním prostředí, dále kondenzačním způsobem, při kterém dochází ke vzniku nové fáze ve formě kapiček mikroskopických nebo koloidních rozměrů.⁴ Naopak u homogenních soustav, které jsou tvořeny dvěma složkami a jednou fází, kde jedna složka tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí, však nelze uvažovat o fázovém rozhraní, neboť složka disperzního fazeu je ve složce tvořící disperzní prostředí rozptýlena v podobě velmi drobných částic, které nelze opticky rozlišit.¹ Homogenní disperzní soustavy vznikají samovolným rozpouštěním disperzního podílu v disperzním prostředí a jsou ve stavu vnitřní termodynamické rovnováhy.⁴

O povaze disperzního systému rozhodují kromě počtu fází i ostatní aspekty, jako jsou především velikost disperzních částic, jejich tvar, povrchové a elektrické vlastnosti částic a vztah mezi skupenstvím disperzní fáze a disperzního podílu.² Tyto aspekty silně ovlivňují několik dalších makroskopických vlastností disperzních systémů, jako jsou např. agregace, sedimentace, reologické a optické vlastnosti.³

1.1 Rozdělení disperzních soustav

Vzhledem k existenci několika různých druhů disperzních soustav je vhodná jejich klasifikace vycházející z určitých hledisek, která usnadňují pochopení charakteristických rysů daných soustav. Tato hlediska odráží především částice disperzního prostředí a jsou jimi jejich velikost a tvar. Velikost částic disperzní soustavy se hodnotí tzv. stupněm disperzity,

obrácenou hodnotou rozměru disperzních částic, ovlivňující vlastnosti disperzních systémů. Čím jemnější je disperzní fáze v prostředí rozptýlena, tím vyšší je její stupeň disperzity.^{1,2} Řada z vlastností se projevuje přechodem od hrubě disperzních soustav k soustavám vysoce disperzním (osmotický tlak, difúze), jiné však při přechodu od velké disperzity k malé (schopnost sedimentace částic). Vlastnosti jako jsou rozptyl světla, intenzita zbarvení koloidních disperzí či katalytická účinnost se projevují v tzv. mezilehlých stupních disperzity odpovídající částicím koloidních rozměrů.⁵

Systémy obsahující částice stejné velikosti se označují jako monodisperzní (uniformní) a vyskytují se velmi výjimečně. Lze je připravit polymerací v podobě monodisperzních latexů za přísných podmínek. Částice ve většině takových systémů nemají však jen jednu velikost, ale zaujímají určité úzké rozmezí velikostí a za monodisperzní jsou považovány tehdy, kdy průměrná odchylka od jejich střední velikosti nepřesahuje 10 %. Častější jsou polydisperzní (neuniformní) systémy, jejichž rozptýlené částice dosahují různých velikostí, a proto je nutná jejich charakterizace pomocí distribuční funkce velikosti částic. Ta popisuje zastoupení jednotlivých částic té které velikosti, přičemž ji lze vyjádřit na základě rozměrů částic, hmotností, objemu, plochy povrchu či stupně polymerizace pomocí distribuční křivky.²

1.1.1 Stupeň disperzity

Na základě stupně disperzity lze disperze klasifikovat do třech základních skupin – disperze analytické, hrubé a koloidní. Analytické disperze jsou pravými roztoky nízkomolekulárních látek vznikající samovolným rozpouštěním, jejichž disperzní částice dosahují velikosti 1 nm. Jedná se o homogenní soustavy vyznačující se intenzivním tepelným pohybem částic, termodynamickou stálostí, velkým osmotickým tlakem, vysokou difúzí a osmózou. Částice analytické disperze postrádají schopnost sedimentovat, netvoří gely a nelze je pozorovat elektronovým mikroskopem. Disperzní systémy tohoto typu nejsou filtrovatelné, prochází tedy jak filtračním papírem, tak i membránami.^{1,2}

Systémy hrubě disperzní jsou nestálé heterogenní disperze, které mohou samovolně zanikat (koagulací a sedimentací částic). Vznikají dispergací makrofází nebo srážením pravých roztoků. Na rozdíl od částic analytické disperze tvoří gely, vykonávají slabý tepelný pohyb, rychle sedimentují, neprobíhá u nich difúze ani osmóza, nevyvolávají osmotický tlak a jejich filtrace je přes filtrační papír snadná. Podle velikosti se dělí na makrodisperzní a mikrodisperzní. Částice makrodisperzních systémů dosahují velikosti $d > 10^{-5}$ m a lze je

rozeznat okem (větší než 50 μm). V mikrodisperzních soustavách se vyskytují částice velikosti $10^{-6} < d < 10^{-5}$ m pozorovatelné optickým mikroskopem.²

Koloidní disperzní systémy jsou mikroheterogenní soustavy pravých roztoků vysokomolekulárních látek, ale také nano či mikrodisperze jiných látek. Velikost částic v systému se pohybuje v rozmezí 1 μm až 1 nm a jejich pozorování je možné použitím ultramikroskopu či elektronového mikroskopu. Typická je jejich filtrovatelnost přes ultrafiltry, termodynamická stabilita i nestabilita, slabá difúze a osmóza, pomalá sedimentace a malý osmotický tlak (přímo úměrný stupni disperzity). Tepelný pohyb je v porovnání s hrubými disperzemi intenzivnější, ale zato slabší než u disperzí analytických. Koloidní disperze se kromě těchto základních vlastností od ostatních disperzí liší svými unikátními fyzikálně-chemickými vlastnostmi, jako jsou například závislost absorpce světla na velikosti částic, Tyndallův efekt či rozptyl světla.^{1,2}

1.1.2 Tvar částic

Tvar disperzních částic ovlivňuje mechanické i optické vlastnosti disperzních systémů. Je možné rozlišit částice izometrické a anizometrické. Systém s izometrickými částicemi, které zaujímají ve všech třech směrech prostoru přibližně stejné rozměry, se nazývá globulárně disperzní. Anizometrické částice však mohou mít jeden či dva rozměry. V systému fibrilárně disperzním zaujímají jeden rozměr a jsou protáhlé v jednom směru. Svým tvarem se podobají tyčinkám či vláknům. Pokud převládají dva rozměry částic, pak hovoříme o systému laminárně disperzním, ve kterém částice zaujímají tvar destiček nebo lamel. Typickou vlastností disperzních částic je schopnost měnit tvar (deformabilita) projevující se u emulzí, pěn či u roztoků lineárních molekul vlivem jejich tepelného pohybu.²

2 Koloidní soustavy

Koloidy se vyskytují skoro všude na světě, v přírodě jsou zastoupeny převážně v zemské půdě a mořské vodě, ale také v mikroorganismech, biologických buňkách a v krvi. Kromě těchto zdrojů vykazují svou přítomnost i v potravinách, léčivech a barvách. Téměř všechny produkty zemědělské a průmyslové výroby obsahují koloidní struktury, jejichž kontrola je z pohledu kvality velice důležitá. Koloidní systémy hrají důležitou roli také v environmentálních vědách vyžadujících jejich znalost především pro efektivní čištění odpadních vod, ve kterých jsou koloidy jemně rozptýleny.³ Jak už bylo zmíněno výše, zemská půda je typickým představitelem koloidního systému. Velikost a tvar obsažených částic v půdě ovlivňují propouštění a pohlcování vody, což ovlivňuje její úrodnost. Koloidní procesy se hojně využívají ve farmaceutickém průmyslu. Jedná se zejména o přípravu emulzí, krémů a mastí, při které dochází k dispergování určitých látek ve vodném prostředí. Mimo Zemi jsou zastoupeny v podobě částec koloidních rozměrů plynů a prachů, jež jsou součástí hmoty v mezihvězdném prostoru a komet. Charakteristický svit komet vzniká osvětlením drobných částic slunečními paprsky, což je jevem rozptylu světla. Koloidy obecně mají velký dopad na každodenní lidský život.^{3,5}

2.1 Klasifikace koloidních soustav

Pro pochopení koloidních soustav v celé šíři se nelze obejít bez jejich klasifikace. Důvodem je jejich velká rozmanitost odrážející řadu typických vlastností. Proto koloidní soustavy, jako jeden z druhů soustav disperzních, podléhají určitým klasifikačním kritériím, kterými jsou skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí, vlastnosti fázového rozhraní a vztah mezi dispergovanými částicemi.^{1,5}

Vzájemnou kombinací skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí lze u mikroheterogenních a koloidních disperzí vytvořit osm základních skupin, seřazených v tabulce č. 1. Systém, ve kterém se disperzní fáze a disperzní prostředí nacházejí v plynném stavu, nelze k těmto osmi skupinám přiřadit, neboť plyny se neomezeně mísí a vytváří vždy homogenní soustavu.^{1,5}

Koloidní systémy se běžně označují jako soly, přičemž přidáním určitých předpon dochází k přesné charakterizaci daného systému. V případě plynného dispergensi se používá předpona *aero* (*aero* = vzduch), kdy prostředím může být i jiný plyn než vzduch. Další předponou je *lyo* (*lyos* = rozpouštědlo) označující kapalně disperzní prostředí. Lyosoly je dále

možno podle podstaty dispergensů klasifikovat jako hydrosoly, alkosoly, ethersoly a benzosoly, které pak označují disperzní prostředí voda, alkohol, ether a benzen.^{1,5}

Tabulka č. 1: Klasifikace koloidních soustav podle fázového složení

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

Klasifikace podle fázového rozhraní je typická pro koloidní disperze s kapalným disperzním prostředím a pevnou disperzní fází.¹ Prvním typem jsou nevratné systémy, u nichž disperzní fáze koloidů neinteraguje s disperzním prostředím, tedy nedochází k jejímu rozpouštění. Příkladem mohou být lyosoly kovů, hydrosoly jodidu stříbrného a jiné. Takovou soustavu lze označit za lyofobní (řecky lyos – kapalina, fobo – nenávidím).⁵ Jedná se o heterogenní termodynamicky nestabilní systémy anorganických látek s ostře vymezeným fázovým rozhraním ovlivňující jejich vlastnosti. Lze je připravit disperzací z makrofází nebo kondenzací pravých roztoků.^{1,2} Přítomné částice disponují velkým povrchem, přidavkem elektrolytů koagulují (shlukují se do větších micel) a následně sedimentují, proto je nutná jejich stabilizace.^{5,7}

Dalším typem jsou vratné koloidy, u kterých dochází k samovolnému rozpouštění vlivem molekulární interakce disperzní fáze a disperzního prostředí za tvorby koloidního systému. Vratné koloidy jsou lyofilní soustavy (řecky lyos – kapaliny, filo – miluji), které jsou méně citlivé na příměsi elektrolytů a jsou jimi například roztoky želatiny ve vodě nebo kaučuku v benzenu.⁵ Jedná se o homogenní systémy tvořené vysokomolekulárními látkami a vzhledem ke své termodynamické stabilitě se označují také jako koloidní roztoky.^{1,2} Změnou termodynamických podmínek lze však vyvolat koagulaci částic.⁷ Některé lyofobní

a řada lyofilních koloidů mohou vzhledem k schopnosti přecházet z kapalného do pevného stavu agregovat, čímž tvoří gely, trojrozměrné síťové struktury.¹

Asociativní koloidy představují systémy s nevymezeným fázovým rozhraním.¹ Asociativní systém může vznikat vlivem spojování molekul povrchově aktivních látek v útvary o koloidní velikosti zaujímající tvary koule, válce, či listu. Tyto tvary mohou být vzájemně kombinovány. Dále mohou vznikat elektrostatickou přitažlivostí molekul s opačným elektrickým nábojem.³

Na základě vzájemného působení částic lze koloidní systémy třídit na volné a vázané. Charakteristickými znaky volných koloidních systémů je jejich tekutost, tedy nekladou odpor vůči působení sil, a nedochází u nich ke spojování částic disperzní fáze do kompaktních sítí, čímž nemají danou strukturu. Nicméně obsažené částice se vlivem působení Brownova pohybu či gravitačních sil nezávisle přemisťují. Typickým příkladem takového systému jsou lyosoly, emulze a aerosoly. Částice vázaných koloidních systémů vykonávají pouze vibrační pohyb. Na rozdíl od částic volných systémů působí na sebe mezimolekulovými silami a je pro ně typická tvorba prostorových sítí. Příkladem mohou být koncentrované suspenze, emulze, ale i gely vznikající koagulací koloidů a spojením vysrážené sedimenty do jednoho celku nebo řetězením molekul na jednotlivých místech částic solu.⁵

2.2 Vlastnosti koloidních soustav

Koloidní soustavy jsou heterogenními systémy s vysokým stupněm disperzity a velikostí rozptýlených částic 1 μm – 1 nm. Tyto částice jsou oproti pravým roztokům větší než samotné molekuly a vykazují vlastnosti samostatné fáze. Vyznačují se velkým specifickým povrchem ovlivňující jejich katalytickou aktivitu, ale i termodynamickou nestálost.⁶ Koloidy lze považovat za termodynamicky stálé i nestálé.¹ Stablní jsou monomolekulární roztoky makromolekul a polymolekulární asociativní koloidy, jejichž stálost je dána pouze v určitém rozmezí podmínek. Nestabilními jsou pak koloidy heterogenní, které typicky koagulují, sedimentují a stárnou.² Nestálost odráží navýšení celkové energie koloidní soustavy o obrovský příspěvek povrchové energie, čímž při koagulaci dochází ke zmenšení celkového povrchu a energie soustavy. Ta se pak posouvá směrem k rovnovážnému stavu.⁶ Ke snížení povrchové energie je nutné překonat určitou energetickou bariéru označovanou jako aktivační energie.¹

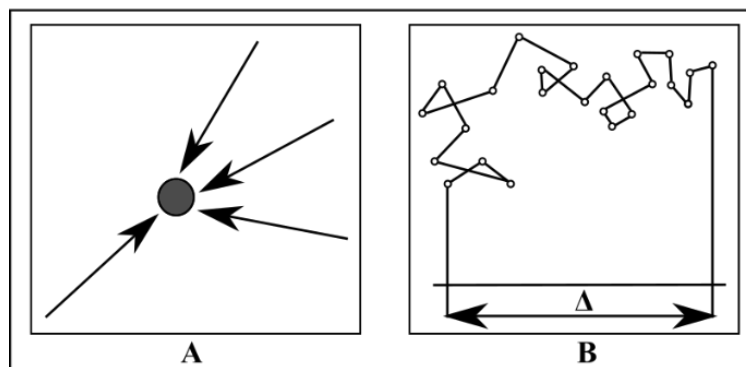
Od ostatních disperzí se liší svými unikátními fyzikálně-chemickými vlastnostmi souvisejícími nejen s velkou plochou fázového rozhraní, ale také se stupněm disperzity.¹ Změna disperzity je spojena se změnou charakteristických vlastností, jako je katalytická aktivita, vodivost, rozptyl a absorpce světla.⁶ Jejich optické chování je ve srovnání s makroskopickými částicemi velice specifické a spočívá v interakci koloidních soustav s elektromagnetickým zářením, čímž dochází k jeho absorpci a rozptylu a dále k luminiscenci.¹ Disperze koloidů jsou většinou průhledné či barevné a při bočním osvětlení opaleskují.²

2.2.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

Každá disperzní částice v soustavě podléhá náhodným a nevyváženým nárazům molekul disperzního prostředí vykonávající translační tepelný pohyb. Tím jsou částice uvedeny do tepelného pohybu, jehož intenzita závisí právě na jejich velikosti, tvaru, ale také na teplotě prostředí. U částic větších než 4 μm není však intenzita již znatelná. Tepelný pohyb částic podmiňuje kinetické vlastnosti koloidních soustav a jejich měření je možné využít pro stanovení velikosti částic v soustavě.^{4,9}

2.2.1.1 Brownův pohyb

Podstatou Brownova pohybu je náhodný pohyb rozptýlených koloidních částic, do kterých narážejí molekuly disperzního prostředí vykonávající tepelný pohyb. Tím částice vykonávající translační i rotační pohyb často mění svůj směr i rychlost, přičemž takových změn směru během jedné sekundy může být větší než 10^{20} . Není tedy možné určit délku dráhy, kterou koloidní částice uskuteční, lze však stanovit jejich střední posuv Δ , který urazí za jednotku času. Při pozorování částic pod mikroskopem lze registrací jejich polohy v zorném poli v nepravidelných časových intervalech dostat plošnou projekci pohybu odpovídající složité klikaté prostorové trajektorii. Intenzita Brownova pohybu roste s klesající velikostí částic a úměrně teplotě prostředí. Dostatečně malé částice se vlivem periodických impulsů pohybují různými směry, naopak velké částice (průměr 5 μm) Brownův pohyb nevykazují, jejich pohyb lze vnímat jako vibrace. Brownův pohyb typicky se projevující v difúzi a sedimentaci velice ovlivňuje stabilitu koloidních systémů.^{1,5}



Obrázek č. 1: Nárazy molekul disperzního prostředí do koloidní částice (A) – upraveno dle¹; schéma Brownova pohybu částice (B) – upraveno dle⁵

2.2.1.2 Difúze

Difúze je projevem Brownova pohybu a jejím účelem je vyrovnávání rozdílných koncentrací molekul, iontů či koloidních částic v různých částech koloidní soustavy. Je poháněna rozdílem koncentračních gradientů ve směru z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí o nižší koncentraci. Přestup hmoty v důsledku difúze formuloval roku 1855 Fick pomocí svého prvního zákona.^{1,5} Dle I. Fickova zákona je difúzní tok (rychlost difúze) při jednosměrné stacionární difúzi úměrný koncentračnímu gradientu:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (2.1)$$

kde D_i představuje difúzní koeficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] roven látkovému množství difundující složky i , které projde plochou za jednotku času. Zatímco při stacionární difúzi nedochází ke změně koncentračního gradientu dc_i/dx s časem, při nestacionární difúzi popisující II. Fickův zákon se koncentrační gradient s časem mění a difúzní tok se mění s polohou:²

$$\frac{dc_i}{d\tau} = D_i \cdot \frac{d^2c_i}{dx^2} \quad (2.2)$$

Mezi difúzním koeficientem, koeficientem tření a absolutní teplotou existuje vztah, který roku 1908 odvodil Albert Einstein (Einsteinova rovnice):

$$D = \frac{kT}{B} \quad (2.3)$$

kde k je Boltzmanova konstanta a T představuje termodynamickou teplotu. Veličina B je pak koeficientem tření, pro který u kulovitých symetrických částic o poloměru r nabývá platnosti Stokesova rovnice, ve které η označuje viskozitu prostředí.¹

$$B = 6\pi\eta r \quad (2.4)$$

Difúzní koeficient tedy přímo úměrně závisí na termodynamické teplotě a nepřímo úměrně na viskozitě prostředí a poloměru částic.⁵ Koeficient tření pak závisí na teplotě a dalších vlastnostech disperzního prostředí, na tvaru a rozměru částic.²

2.2.1.3 Osmóza

Osmóza je děj sloužící k vyrovnávání různě koncentrovaných roztoků, které jsou spolu v kontaktu přes polopropustnou membránu. Polopropustná membrána propouští pouze molekuly rozpouštědla, větší částice jejími póry neprocházejí. Osmózu lze tedy využít například k separaci koloidů od nízkomolekulárních látek, přičemž metody založené na jejím principu se nazývají dialýza, ultrafiltrace, elektrodialýza a elektrofiltrace.¹ Každá membrána je charakterizována svou propustností neboli permeabilitou, jenž závisí na struktuře a náboji částic, které ji tvoří. Jedná se o koloidní vrstvu tvořenou směsicí pórů různých velikostí, na jejichž stěnách jsou fixovány elektrické náboje ve formě iontů nebo obsahuje ionizovatelné skupiny a svým chováním tedy působí jako iontoměnič.⁷ Na rozdíl od difúze probíhá osmóza opačným směrem, tedy tokem rozpouštědla do roztoku, jehož hnací silou je osmotický tlak π .¹ Rovnice popisující závislost osmotického tlaku na koncentraci, teplotě a univerzální plynové konstantě se nazývá van't Hoffova a má tvar:

$$\pi = cRT \quad (2.5)$$

V koloidních soustavách se k vyjádření osmotického tlaku používají podobné rovnice tvaru:

$$\pi = v \frac{RT}{N_A} \quad (2.6)$$

$$\pi = \frac{w}{M} RT \quad (2.7)$$

ve kterých v značí počet částic v objemové jednotce a w hmotnostní koncentraci disperzní fáze v objemové jednotce. Veličina N_A odpovídá Avogadrově konstantě.¹ Osmotický tlak lze považovat za koligativní vlastnost, tedy závisí na počtu částic. Při tvorbě agregátů osmotický tlak klesá, při jejich rozpadu naopak roste.²

2.2.1.4 Sedimentace

Všechny koloidní částice v disperzním prostředí se vlivem působení silového pole (gravitační, odstředivé) pohybují ve směru jeho působení, sedimentují, což může vést k jejich úplnému usazení nebo k rovnovážnému rozdělení podle velikosti.² Proti každé pohybující se kulovité částici vlivem gravitační síly působí vztlaková síla a viskozitní odpor. Pohyb částic v gravitačním poli závisí nejen na jejich hmotnosti, ale dále i na tvaru a hustotě. Kromě toho jejich pohyb ovlivňují vlastnosti daného prostředí.¹

Sedimentace v gravitačním poli probíhá určitou rychlostí. Za určitý čas dojde k ustavení sedimentační rovnováhy, kdy nedochází ke změně koncentrace částic v jednotlivých výškách systému.⁷ Částice větších velikostí sedimentují rychleji, koloidní částice se tedy v gravitačním poli vzhledem ke své velikosti usazují většinou pomalu.² Pro sedimentační rychlost kulovité částice v gravitačním poli platí vztah:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (2.8)$$

ve kterém r představuje poloměr částice, ρ hustotu dispergovaných částic, ρ_0 hustotu disperzního prostředí, g gravitační zrychlení a η viskozitu disperzního prostředí.¹ Rozdíl hustoty částic a hustoty disperzního prostředí je u systémů s kapalným prostředím menší než u systémů s plynným prostředím, přičemž viskozita kapalného disperzního prostředí je mnohem větší než viskozita plynů. Rychlost sedimentace je proto v aerosolech větší než v lyosolech.²

Rychlost sedimentace dispergovaných částic je možné urychlit pomocí ultracentrifugy, jejíž silové pole může být řádově až 10^6 silnější než pole gravitační. Na částice tedy místo gravitační síly působí odstředivá síla.² Základem ultracentrifugy sloužící především k separaci a izolaci koloidních částic je rotor, který se otáčí konstantní rychlostí kolem své osy.⁷ Po ustálení sedimentační rovnováhy se stejně jako v případě sedimentace v gravitačním poli vyrovná odstředivá síla síle tření. Sedimentační rychlost je v odstředivém poli závislá na

vzdálenosti od osy otáčení.² Ve stavu, kdy se obě síly sobě rovnají, platí vztah pro rychlost pohybující se částice:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega x}{9\eta} \quad (2.9)$$

kde r označuje poloměr částic, ρ hustotu dispergovaných částic, ρ_0 hustotu disperzního prostředí, ω úhlovou rychlost, x vzdálenost od osy otáčení a η viskozitu disperzního prostředí.¹

2.2.2 Reologické vlastnosti koloidních soustav

Reologie je vědní obor zkoumající mechanické chování pevných a kapalných látek, tedy jejich schopnost vzdorovat deformaci či destrukci vlivem vnějšího mechanického působení.¹³ Mechanické chování lze popsat na třech základních případech: elastický, viskózní a viskoelastický.¹ Elastická tělesa se po ukončení působení vnější síly navrací do svého původního tvaru a objemu. Elastické chování je typické pro pevné látky a polymerní sítě v kaučukovitém tvaru (xerogely, lyogely), u kterých rychlost deformace roste s teplotou.^{4, 13} Viskózní chování se vyznačuje svou termodynamickou nevratností, tedy nedochází k obnovení původního tvaru tělesa.¹³ Mezi těmito dvěma typy chování existuje viskoelastické chování, při kterém odezva hmoty na silovém působení závisí na době působení.^{1, 4} Je typické pro koncentrované disperze, koagulované a flokulované koloidní částice, gelové částice a pro polymery. Obecně tedy platí, že pokud během doby působení síly nejsou porušeny žádné vazby, hmota se chová plně elasticky. V případě narušení všech vazeb je chování viskózní.³

2.2.2.1 Viskozita

Proti pohybu kapaliny v systému působí síly, které se označují jako vnitřní tření neboli viskozita.⁷ Tento pohyb odpovídá proudění, při němž se molekuly kapalin přeskupují v jeho směru. Existují dva základní typy tohoto pohybu. Zatímco při laminárním proudění kapaliny proudí ve vrstvách a směr pohybu částic se vlivem jejich nižší rychlosti pohybu a vyšší intenzity mezimolekulových sil nemění, při turbulentním proudění se směr pohybu částic mění a proudění je doprovázeno vznikem vírů. V tomto případě se částice pohybují vyšší rychlostí a mezimolekulové přitažlivé síly jsou slabší. Během toku kapaliny dochází vlivem vnitřního tření v kapalinách k jejímu brzdění a kapalina vůči tomuto zpomalování vyjadřuje

odpor zvaný dynamická viskozita, jejíž převrácená hodnota se nazývá fluidita. Pro popis viskózního chování kapalin byl zaveden Newtonův zákon viskózního toku:

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad (2.10)$$

kde F je síla vnitřního tření, η dynamický viskozitní koeficient [Pa.s], S plocha vrstvy a poměr dv/dx představuje gradient rychlosti. Kapaliny řídící se uvedeným zákonem se nazývají newtonovské a lze mezi ně zařadit běžně čisté kapaliny a pravé roztoky. Neneutronovské jsou pak ty, u nichž se mění viskozita se změnou působící síly. Mezi ně patří především koloidní disperze, emulze či suspenze.¹

Přítomnost koloidních částic v kapalném disperzním prostředí vždy zvyšuje viskozitu celého systému, protože koloidní částice narušují proudění v liniích. Tím je zapotřebí vyššího napětí k dosažení stejné smykové rychlosti.³ Proto se pro popis viskozity koloidních soustav používá jiných vyjádření, například relativní, specifická, inherentní a redukovaná viskozita či limitní viskozitní číslo.¹

2.2.3 Optické vlastnosti koloidních soustav

Význačnou zvláštností koloidních soustav, ve kterých je rozměr disperzních částic značně menší než vlnová délka viditelného světla, jsou jejich optické vlastnosti. Průchodem světelného paprsku těmito soustavami lze určit přítomnost a koncentraci částic v disperzní fázi a jejich strukturu.¹³ Dopadá-li světelný paprsek na koloidní systém, lze pozorovat řadu významných jevů, jako jsou například rozptyl světla a jeho absorpce disperzní fází. Absorpce je doprovázena přeměnou světelné energie na energii tepla.⁵ Oba jevy závisí jak na vlnové délce světla, tak na charakteru disperzního systému a na velikosti koloidních částic.^{1,9} Světelný paprsek typicky prochází systémy molekulárního či iontového stupně disperzity. Kromě rozptylu a absorpce lze u mikroheterogenních soustav pozorovat lom a odraz projevující se zákalem.⁵

2.2.3.1 Absorpce záření

Absorpce záření hmotou je charakterizována jako pohlcení určitého kvanta energie elektromagnetického záření, při kterém dochází ke změně energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Dochází při ní k přeměně vnitřní energie na energii tepelnou. Absorpci světla látkou A lze vyjádřit pomocí Lambert-Beerova zákona:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (2.11)$$

ve kterém veličina I představuje intenzitu prošlého záření látkou, I_0 intenzitu dopadajícího záření na látku, ε absorpční koeficient, c koncentraci látky a d tloušťku vrstvy, skrze kterou prochází paprsek.¹ U kovových solů, například solů zlata s částicemi různých velikostí lze pozorovat, že při zvyšování jejich disperzity dochází k posouvání absorpčního maxima ke kratším vlnovým délkám.⁵

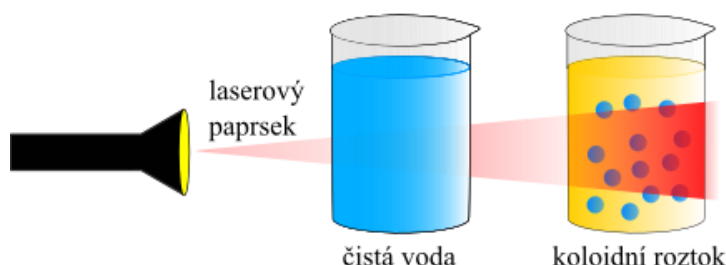
2.2.3.2 Rozptyl záření

K rozptylu záření dochází za splnění podmínky, podle které musí být vlnová délka světla větší než velikost částice disperzní fáze, pak nastává odraz světla.⁵ Zatímco ke klasickému rozptylu světla dochází při použití obyčejné žárovky či výbojky, u dynamického rozptylu světla (DLS) se využívá laser zapříchující interferenci rozptýleného záření, což zesiluje jeho intenzitu. Na principu DLS fungují přístroje pro stanovení velikosti koloidních částic.¹

Mechanismus rozptylu je založen na indukci elektrického dipólu v částici vlivem elektromagnetického pole dopadajícího záření. Indukovaný dipól emituje záření o vlnové délce shodné s dopadajícím zářením. Rozptyl světla na koloidních částicích popsal roku 1871 Rayleigh, přičemž tento popis je vztažen pouze na malé částice kulovitého tvaru nevykazující absorpci světla.¹ Koloidní soustavy jsou proti světlu průhledné, avšak část procházejícího světla rozptylují do stran. Při pozorování takového systému kolmo na směr dopadajícího světla se proti temnému pozadí objevuje jemný zákal, zatímco zřetelněji lze tento jev pozorovat při bočním osvětlení pomocí úzkého svazku paprsků. Tento svazek má pak podobu světlého kužele známého jako Tyndallův.⁴

Na základě Tyndallova jevu pracuje ultramikroskop. Do jeho objektivu proudí světlo rozptýlené částicemi v disperzi a ty se jeví jako zářící body na temném pozadí. Anizometrické

částice na pozadí blikají, pokud částice svítí stálým světlem, svědčí to o jejich izometrii. Pomocí ultramikroskopického pozorování lze sledovat pohyb a stanovit počet koloidních částic, z čehož lze odhadnout jejich střední velikost.⁹



Obrázek č. 2: Znárodnění Tyndallova jevu – upraveno dle⁴³

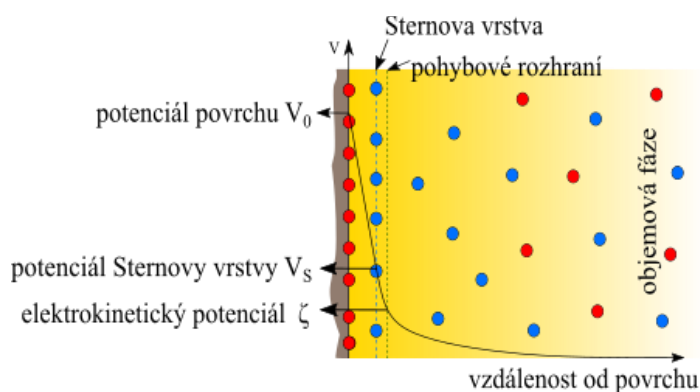
2.2.4 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Fázová rozhraní většiny heterogenních koloidních systémů nesou elektrický náboj vznikající například ionizací povrchových vrstev, preferenční adsorpcí jednoho druhu iontů či rozštěpením krystalu. Během ionizace dochází disociací kyselých skupin ke vzniku záporně nabitého povrchu, odtržením OH^- skupin vzniká povrch nabitý kladně.² Adsorpcí elektrolytů vlivem elektrostatických sil nabývá fázové rozhraní značné tloušťky podmiňující vznik elektrokinetických jevů. Kromě toho difúzní charakter ionizovaných adsorpčních vrstev iontů hraje klíčovou roli při stabilizaci disperzních soustav.¹³ Příčinou elektrokinetických jevů je nestejně znaménko náboje tuhých a kapalných částic, které se vlivem potenciálového rozdílu přemísťují.⁵ Při vzájemném styku nabitého povrchu s ionty opačného znaménka (protiionty) vzniká útvar složený ze dvou opačně nabitých vrstev – elektrická dvojvrstva.²

2.2.4.1 Elektrická dvojvrstva

Nabitý povrch přitahuje při styku s roztokem ionty opačného znaménka (protiionty), čímž je náboj povrchu neutralizován a vznikají dvě opačně nabitě vrstvy, tedy elektrická dvojvrstva. Vzhledem k nabitému povrchu vzniká mezi povrchem a roztokem rozdíl elektrických potenciálů.² O struktuře elektrické dvojvrstvy byla vytvořena řada teorií, avšak skutečnosti se nejvíce přiblížil Sternův model, jehož vnitřní (kompaktní) vrstva představuje plochu nesoucí elektrický náboj, ke které je adsorpčními silami těsně vázána Sternova vrstva. K ní jsou adsorpčními silami vázány protiionty, jejichž plošná hustota náboje je v porovnání

s plošným nábojem vnitřní vrstvy menší. Zbývající náboj vnitřní vrstvy pak neutralizují ionty, které jsou vázány elektrostatickými silami a tvoří difúzní vrstvu.⁹ S pohybující se částicí a její elektrickou dvojvrstvou vůči nepohyblivému disperznímu prostředí se pohybuje i vrstva kompaktní. Difúzní vrstva však zůstává nepohyblivá. Pohyblivou a nepohyblivou část elektrické dvojvrstvy odděluje pohybové rozhraní, v jehož blízkosti existuje elektrokinetický potenciál (ζ -potenciál) ovlivňující elektrokinetické jevy.¹ Hodnota zeta potenciálu závisí především na rychlosti relativního pohybu částic vůči prostředí, teplotě soustavy, koncentraci a druhu disperzní fáze, na přidavku elektrolytů a změně pH.^{5,7}



Obrázek č. 3: Rozložení iontů a průběh potenciálu v elektrické dvojvrstvě – upraveno dle⁹

2.3 Stabilita koloidních systémů

Koloidní částice mají tendenci k agregaci, jejíž hlavní příčinou je působení van der Waalových sil způsobujících jejich vzájemné přitahování v systému. Takovou interakci je možné eliminovat stabilizací částic.¹⁰ Koloidy se typicky vyskytují ve stavu zvýšené volné energie, tedy v metastabilním stavu, ve kterém mohou setrvávat po dlouho dobu. K přechodu do stavu o nižší volné energii jim však brání určitá energetická bariéra, k jejímuž překonání poskytuje potřebnou energii Brownův pohyb. Stabilizace koloidních částic tedy spočívá ve vytvoření dostatečné energetické bariéry zabráňující poklesu volné energie.¹¹

Částice vykonávající v systému tepelný pohyb se během agregace vlivem přitažlivých sil shlukují ve větší agregáty až do okamžiku, kdy vzhledem ke své hmotnosti začnou sedimentovat, a není možné jejich zpětné převedení do koloidní formy. Takové spojování je označováno jako koagulace, při němž vznikají koaguláty. Soustava je stabilní ve chvíli, kdy se částice vyskytují v dostatečné vzdálenosti, při níž odpudivé síly převládají nad přitažlivými, přičemž vytvořená energie odpovídá energetické bariéře jejich spojování. Částice se od sebe začnou vzdalovat, čímž dochází k poklesu obou sil. Částice jsou však stále

poutány velmi slabými silami a mohou se spojovat tzv. flokulací za vzniku flokulátů, které lze od sebe na rozdíl od koagulátů oddělit a převést zpět do koloidní formy. Koagulaci a flokulaci lze souhrnně označit jako agregaci a lze jí předejít stabilizací elektrickou dvojvrstvou či sterickou stabilizací.^{1,9}

2.3.1 Stabilizace elektrickou dvojvrstvou

Stabilizace pomocí elektrické dvojvrstvy může být ovlivněna různými faktory, jako jsou například teplota, přídavek elektrolytu či koncentrace disperzního systému.⁹ Přídavek elektrolytů ovlivňuje koagulaci koloidních soustav. Aby ke koagulaci vůbec docházelo, je nutné, aby byla překročena minimální koncentrace elektrolytu zvaná koagulační práh. Koagulační práh odpovídá stlačení elektrické dvojvrstvy, při kterém přestane působit jako energetická bariéra chránící částice před spojováním. Koagulaci vyvolanou elektrolyty popisuje DLVO teorie, podle které existují dva typy koagulace: neutralizační a koncentrační. Podstata neutralizační koagulace spočívá ve snížení elektrického náboje částic zeslabující odpudivé elektrické síly. Částice se pak k sobě přibližují a spojují. Příčinou koncentrační koagulace je elektrostatický efekt stlačení elektrické dvojvrstvy, kdy zvyšováním koncentrace elektrolytu dochází k poklesu potenciálu zeta.⁵

2.3.2 Sterická stabilizace

Sterická stabilizace využívá tzv. ochranných látek, jejichž účinek spočívá v tvorbě adsorpčního obalu kolem koloidní částice vysokomolekulární látkou (želatina, hemoglobin či bramborový škrob).⁵ Dalšími efektivními stabilizátory jsou povrchově aktivní látky, které adsorpcí vytvářejí gelovitou ochrannou vrstvu a lyofilizují povrch částic.¹³

2.4 Příprava koloidních soustav

2.4.1 Lyofobní koloidní soustavy

Lyofobní koloidní soustavy mají ostře vymezené fázové rozhraní, jehož vlastnosti se mění skokem. Proto jsou označovány také jako fázový koloid.¹ Při přípravě lyofobních koloidních soustav je nutné vynaložit práci, ať už mechanickou práci dodávanou ze vnějšku, nebo v soustavě na základě vnitřních procesů. Takové soustavy lze připravit dvěma základními metodami: dispergačními a kondenzačními.¹³

Dispergační metody vyžadují vynaložení mechanické práce na dispergaci velkých částic hrubých disperzí (mlýny, ultrazvuk). Při přípravě mletím se používají kulové mlýny,

jejichž materiál často kontaminuje mleté částice. Kromě toho nelze bez dalších pomocných látek dosáhnout vysokého stupně disperzity. Ultrazvuk funguje na principu rozměňování málo pevných látek při frekvencích nad 20000 Hz, čímž vyvolává periodické stlačování a expanzi. Částice se pak vlivem vysokého tlaku rozpadají na koloidní rozměry. Dalšími metodami jsou elektrické rozprašování nebo peptizace.¹

Během kondenzace dochází k vylučování nové fáze ve formě koloidních částic vznikající pouze v přesyceném systému. Lze ji vyvolat fyzikálními postupy, jejichž princip spočívá ve změně rozpustnosti látek, ochlazování par kovů či uhlíku na vhodné podložce. Využívanějšími jsou chemické postupy fungující na základě srážecích a oxidačně-redukčních reakcí, kterými je možné z rozpustné látky vytvořit látku nerozpustnou. Výhodou chemických metod je možnost přípravy většího počtu koloidních soustav různého chemického složení.^{1,2}

2.4.2 Lyofilní koloidní soustavy

Lyofilní koloidní soustavy nemají ostře vymezené fázové rozhraní, protože dochází k solvataci částic disperzní fáze molekulami disperzního prostředí. Jsou pravými roztoky vysokomolekulárních látek, a proto jsou označovány jako koloidní roztoky. Lyofilní soustavy mohou vznikat samovolným rozpouštěním vlivem tepelného pohybu molekul rozpouštědla bez vynaložení mechanické práce.¹

3 Chemická kinetika

Chemická kinetika je obor zkoumající rychlost chemických reakcí v závislosti na vnějších podmínkách (teplota, koncentrace reaktantů, druh katalyzátoru) a reakční mechanismy (posloupnost reakčních kroků vedoucích k žádané změně).⁹ Kinetiku lze dále dělit na studium homogenních a heterogenních reakcí. Zatímco homogenní reakce se uskutečňují výhradně uvnitř jediné fáze, heterogenní reakce probíhají na fázovém rozhraní.⁴⁶ Základní a hlavní veličinou chemické kinetiky je reakční rychlost, kterou lze definovat pomocí následujícího vztahu jako časovou změnu rozsahu reakce:

$$J = \frac{d\zeta}{d\tau}, \quad \text{kde} \quad d\zeta = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (3.1)$$

ve kterém dn_i udává změnu látkového množství složky i způsobenou za $d\tau$ uvažovanou reakcí, ν_i představuje stechiometrický koeficient složky i (veličinu ζ – rozsah reakce, známé z chemických rovnováh). Tímto způsobem definovaná reakční rychlost představuje extenzivní veličinu, která je pro praktické účely nevýhodná. Proto je vhodné její převedení na veličinu intenzivní, kdy se rychlost reakce definuje v jednotkovém objemu:

$$r = \frac{d\zeta}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{V \cdot d\tau} \quad (3.2)$$

K vyjádření míry rychlosti přeměny se používá také rychlost úbytku nebo vzniku některé z reagujících látek. Aby došlo k výměně nebo sdílení elektronů za účelem vzniku reakčních produktů, musí dojít k interakci částic reaktantů. Reakční rychlost je tedy dána strukturou reagujících látek a okolnostmi, zvyšující pravděpodobnost interakce molekul, kterými jsou kromě zvýšení koncentrace a teploty také zvětšení povrchu molekul.⁴⁵

K popisu závislosti reakční rychlosti na teplotě a složení reakční směsi se využívá vztah označován jako rychlostní rovnice ve tvaru:

$$r = k_c(T) \cdot f(c_i, \dots), \text{ popř. } r = k_p(T) \cdot f(p_i, \dots) \quad (3.3)$$

představující u jednoduchých reakcí součin dvou funkcí – jedné závislé na teplotě, druhé na koncentracích, popř. parciálních tlacích výchozích složek. Veličiny k_c a k_p ve vztahu 3.3 jsou rychlostními konstantami, které slouží k porovnání reakčních rychlostí jednotlivých reakcí.

Protože je rychlostní konstanta funkcí teploty, lze ji popsat vztahem pro teplotní závislost, navržený Arrheniem:

$$k = A \cdot e^{-E^*/RT} \quad (3.4)$$

ve kterém konstanta A odpovídá předexponenciálnímu faktoru, jehož rozměr je s rozměrem rychlostní konstanty shodný. E^* představuje aktivační (Arrheniovu) energii, podle které mohou reagovat pouze aktivované molekuly. Vztah 3.4 je možné zapsat ve tvaru logaritmickém (3.5) nebo diferenciálním (3.6), přičemž diferenciální vyjádření matematicky odpovídá van't Hoffově izobaře.

$$\ln k = \ln A - \frac{E^*}{RT} \quad (3.5)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \quad (3.6)$$

Protože je aktivační energie vždy kladná, stejně tak $RT > 0$, platí:⁴⁵

$$\frac{d \ln k}{dT} > 0 \quad (3.7)$$

Platí, že čím větší je rychlostní konstanta (při stejných koncentracích výchozích složek), tím rychleji reakce probíhá. Její rozměr je v případě reakcí prvního řádu s^{-1} , pro reakce druhého řádu pak $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. V případě reakce s necelistvými řády lze složitý zápis rozměru rychlostní konstanty obejít vztahem na jednotkovou koncentraci a pak má pro libovolný řád reakce rozměr $čas^{-1}$.⁹

3.1 Chemické reakce

Chemické reakce lze z pohledu kinetiky rozdělit na jednoduché a simultánní. Zatímco k popisu jednoduchých reakcí je třeba jedné stechiometrické a jedné kinetické rovnice, k popisu reakce simultánní je nutné použít několik stechiometrických rovnic a více než jednoho kinetického vztahu.⁴⁵ Simultánní reakce je možné dělit na bočné, následné a vratné. Bočné reakce jsou docela časté při halogenaci či nitraci aromatických sloučenin. Vyznačují se

reakcí stejné výchozí složky za vzniku různých produktů. Pro následné reakce je typický vznik meziproduktů dále reagujících na konečné produkty. Charakteristickým rysem vratných reakcí je průběh směrem od výchozích látek k produktům a naopak, přičemž výchozí látky i produkty se v rovnovážném stavu vratných reakcí vyskytují v nezanedbatelném množství.⁹

3.2 Řád reakce

Řád reakce představuje většinou celé číslo, které je dáno součtem dílčích řádů reakce vzhledem k jednotlivým složkám a týká se experimentálně nalezené kinetické rovnice.^{9, 46} U homogenních reakcí je koncentrační funkce vyjádřena součinem mocnin koncentrací (parciálních tlaků) jednotlivých výchozích složek. Příkladem může být reakce:



jejíž kinetická rovnice má tvar:

$$r = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \text{ popř. } r = k_p \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta \quad (3.9)$$

Veličiny c_A , c_B (p_A , p_B) jsou okamžitými koncentracemi (parciálními tlaky) výchozích látek. Exponenty α , β představují řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám. Součtem těchto exponentů lze obdržet celkový řád reakce.⁴⁵

3.2.1 Reakce prvního řádu

Reakce prvního řádu se vyznačují chemickou reakcí s jednou výchozí látkou. Pod tento typ reakcí typicky spadá řada rozkladů (oxid dusičitý na oxid dusnatý a kyslík), izomerace a radioaktivní rozpady. Kinetickou rovnici takových reakcí lze vyjádřit vztahem:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A \quad (3.10)$$

vyjadřujícím, že rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci výchozí látky. Reakce se na počátku účastní velké množství výchozí látky, proto je její rychlost velká. S rostoucím časem a úbytkem výchozí látky však dochází k jejímu poklesu. Integrovaný tvar kinetické rovnice prvního řádu je tvaru:

$$-\ln c_A + \ln c_{A0} = k\tau \quad (3.11)$$

přičemž dosazením $c_A = c_{A0}/2$ a po jednoduché úpravě jej lze využít k získání vztahu pro poločas reakce.⁹

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.12)$$

Poločas reakce, jako dobu potřebnou ke snížení koncentrace výchozí látky na polovinu své počáteční hodnoty, lze využít k ověření, zda se skutečně jedná o reakci prvního řádu.⁴⁶ Poločas je však u reakcí prvního řádu nezávislý na počáteční koncentraci výchozí látky, ale jen na hodnotě rychlostní konstanty. Čím je tedy tato konstanta vyšší, tím je poločas kratší.⁹

3.2.2 Reakce druhého řádu

U reakcí druhého řádu lze rozlišit dva případy, tedy zda se reakce účastní pouze jedna či dvě výchozí látky. V případě jedné výchozí látky nabývá kinetická rovnice tvaru:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2 \quad (3.13)$$

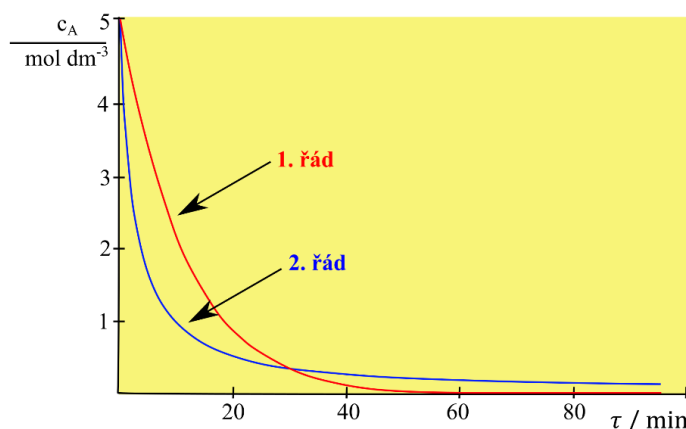
přičemž její integrovaný tvar lze dostat vyřešením této diferenciální rovnice:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k\tau \quad (3.14)$$

Poločas reakce druhého řádu je pak možné vyjádřit pomocí vztahu:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{A0}} \quad (3.15)$$

Na rozdíl od poločasu reakce řádu prvního závisí jak na hodnotě rychlostní konstanty, tak i na počáteční koncentraci výchozí látky. Při vyšších koncentracích dochází k úbytku výchozí látky u reakce druhého řádu rychleji než v případě reakce řádu prvního. Pro reakce prvního řádu je však potřebný delší reakční čas pro vysoký stupeň přeměny výchozí látky než u reakce druhého řádu, což je znázorněno na obrázku č. 4.⁹



Obrázek č. 4: Porovnání časové změny koncentrace výchozí látky pro reakci prvního a druhého řádu – upraveno dle⁹

V případě dvou výchozích složek lze kinetickou rovnici vyjádřit vztahem:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B \quad (3.16)$$

Pokud jsou výchozí látky ve stechiometrickém poměru, rovnice přechází na tvar (3.13).

V opačném případě je rovnici nutno přepsat na tvar:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - x) \quad (3.17)$$

po jehož integraci nabývá rovnice tvaru:

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = k\tau \quad (3.18)$$

Jsou známy situace, kdy je jedna ze dvou výchozích látek (B) vůči druhé (A) ve velkém přebytku. Takové situace lze označit jako reakce pseudoprvního řádu, u kterých bude koncentrace látky A v čase τ rovna $c_A = c_{A0} - x$, přičemž koncentrace látky B zůstane nezměněna $c_B = c_{B0} - x \approx c_{B0}$. Tím pádem se kinetická rovnice (3.16) zjednoduší:⁹

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B = k' c_A,; \quad k' = k c_{B0}. \quad (3.19)$$

4 Heterogenní katalyzátory

Při heterogenní (kontaktní, povrchové) katalýze probíhá reakce na rozhraní mezi fázemi.⁴⁶ Heterogenní katalyzátory se běžně používají v pevném stavu, zatímco reagující látky ve stavu plynném. K reakci na rozhraní dvou fází dochází až ve chvíli, kdy se reaktant naadsorbuje na povrch katalyzátoru (adsorbentu). Mechanismus působení heterogenních katalyzátorů spočívá tedy v adsorpci reaktantu v aktivním místě povrchu katalyzátoru. Existují dva možné způsoby adsorpce molekul na povrch adsorbentu: fyzikální (fyzisorpce) a chemická (chemisorpce) adsorpce. Molekuly plynu jsou při fyzikální adsorpci vázány na povrch prostřednictvím van der Waalsových sil. Při chemisorpci jsou molekuly vázány působením valenčních sil povrchových molekul pevné fáze. Chemická adsorpce je oproti fyzikální adsorpci selektivní, tzn. že adsorpční schopnosti látek jsou dány jejich chemickým složením. Při heterogenní katalýze se nejvíce uplatňuje chemisorpce, při níž jsou nejvhodnějšími adsorbáty práškovité a porézní látky. Často používanými adsorbenty jsou aktivní uhlí, silikagel či oxid hlinitý fungující jako nosiče pevných katalyzátorů. Na ty se pak v disperzní formě nanáší důležité složky pro chemisorpci, především kovy.⁹ Molekuly adsorbátů reagují na povrchu katalyzátoru mnohem rychleji než mimo něj, což může být zapříčiněno tím, že povrchové síly podmiňují rozpad molekul adsorbátů na reaktivnější atomy nebo oslabují meziatomové vazby v molekule.⁵

5 Nanoalotropické modifikace uhlíku

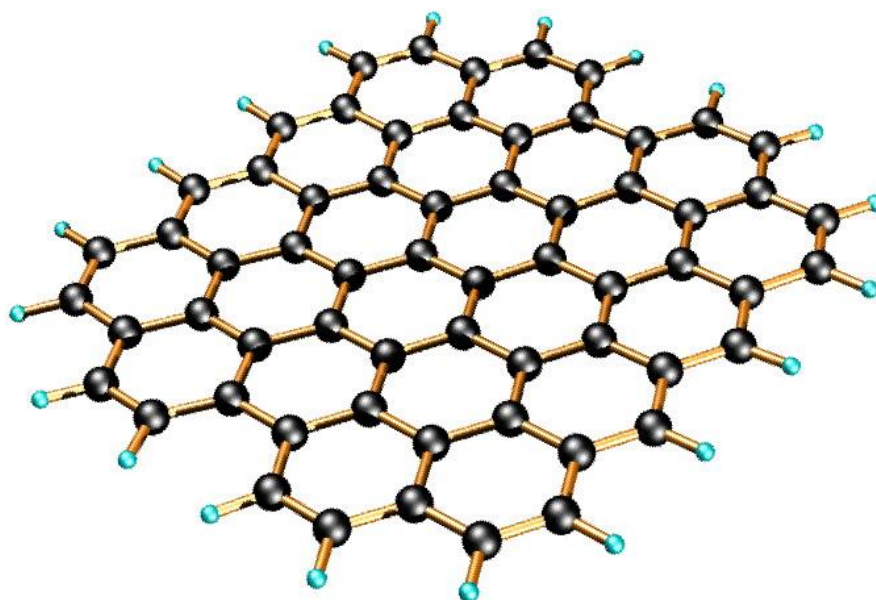
Atomy uhlíků se typicky účastní robustních kovalentních vazeb s jinými atomy uhlíku v různých hybridizačních stavech (sp , sp^2 , sp^3) a jinými nekovovými prvky, což jim umožňuje vytvářet širokou škálu struktur. Jednou z nich jsou dobře známé fullereny s 60 uhlíky, které byly objeveny v roce 1985. Jedná se o nanostrukturu, ve které je každá molekula C_{60} tvořená 60 sp^2 atomy uhlíků, které jsou uspořádány v sérii hexagonů a pentagonů, přičemž struktura je sférická. O šest let později byly objeveny uhlíkové nanotrubicе.¹⁴ Svým tvarem se podobají válci různých délek s mnohovrstevnatým vnitřním objemem.¹⁶ Poslední izolovanou uhlíkovou nanostrukturou je grafen, který se podařilo izolovat v roce 2004, přestože jeho existence byla experimentálně identifikována již v roce 1962.¹⁴

5.1 Grafen a jeho deriváty

Grafen představuje monovrstvu uhlíkových atomů uspořádaných do dvourozměrné hexagonální mříže a je stavební složkou ostatních grafitových materiálů různých rozměrů.¹⁵ Je považován za nejtenčí materiál ve vesmíru a vzhledem k jeho velké povrchové ploše, vysoké chemické stabilitě a unikátním elektronickým a mechanickým vlastnostem nachází uplatnění v nanoelektronice a v nanokompozitech.⁴⁰ Každý uhlíkový atom grafenu je vázán kovalentními sigma vazbami se třemi sousedními uhlíky, zatímco nehybridizované p orbitály atomů uhlíku kolmo směřují na jeho strukturu a navzájem mezi sebou interagují. Tím dochází k tvorbě π vazeb, které grafenu poskytují aromatický charakter.¹⁴ Grafen se stejně jako grafit vyznačuje tím, že na svůj povrch dokáže adsorbovat nebo z něj desorbovat různé atomy a molekuly. Kromě toho je velmi ohebný, křehký a obdobně jako sklo se snadno roztříští.¹⁷ Podobně jako polyaromatické uhlovodíky se může účastnit několika reakcí, při kterých vznikají jeho modifikace prostřednictvím kovalentních vazeb s různými funkčními skupinami. Smysl derivatizace spočívá v přizpůsobení grafenu fyzikálním a chemickým vlastnostem, které se při ní výrazně mění. Jedná se především o reaktivitu, katalytickou aktivitu a schopnost separace.¹⁸ Kovalentní funkcionalizace grafenu je však vzhledem k jeho nízké reaktivitě značně omezena.¹⁹

Jedním z derivátů grafenu je fluorografen, který se vyznačuje svou vysokou tepelnou stabilitou. Začíná se rozkládat při teplotě nad 300 °C, zatímco jeho přeměna na těkavé sloučeniny o nízké molekulové hmotnosti probíhá při teplotách vyšších než 500 °C.²⁰ Lze jej připravit fluorací grafenu s následnou exfoliací, přičemž fluorace může být dosaženo reakcí s fluoropolymery bránící tvorbě plynného fluoru. Fluorografen za mírných podmínek reaguje

jako elektrofil, díky čemuž jej lze použít jako výchozí materiál pro syntézu ostatních derivátů grafenu, které přímou funkcionalizací samotného grafenu nelze získat.¹⁹ Fluorografen je výchozím derivátem pro přípravu kyanografenu, který vzniká při nukleofilní substituci fluoridových iontů nitrilovou skupinou (-CN). Substituce je doprovázena defluorací, při níž dochází k částečnému obnovení delokalizovaného oblouku π -elektronů, čímž se zvyšuje vodivost vzniklého kyanografenu. V následujícím kroku se při kyselé hydrolýze transformuje nitrilová skupina (-CN) na karboxylovou skupinu (-COOH) za vzniku grafenové kyseliny, jejíž karboxylové skupiny snadno podléhají konjugaci, což umožňuje kovalentní navázání různých chemických skupin na povrch grafenu. Grafenová kyselina výrazně ovlivňuje stabilitu koloidních systémů, jejich biokompatibilitu a vodivost.¹⁹



Obrázek č. 5: Hexagonální mříž grafenu⁴⁴

6 Nanočástice stříbra

Nanočástice stříbra dosahují velikosti 1–100 nm. S klesající velikostí částic se zvyšuje poměr povrchu nanočástic k jejich objemu, což významně ovlivňuje jejich chemické, fyzikální a biologické vlastnosti.²¹ Díky svým unikátním vlastnostem nacházejí uplatnění napříč různými obory, zejména pak ve zdravotnictví, potravinářství, diagnostice, kosmetice, ale i ve spoustě dalších oblastech průmyslu.²² I přesto, že nanostříbro oplývá skvělými vlastnostmi, může nepříznivě působit jak na životní prostředí, tak i člověka. Je známo, že se do životního prostředí z průmyslových odpadů uvolňuje několik tun stříbra, jehož toxicita je způsobena především volnými ionty ve vodné fázi.²⁴ K syntéze stříbrných nanočástic se využívají nejen chemické a fyzikální metody, ale také metody biologické využívající při syntéze z pohledu ekologie tzv. „zelené“ postupy. Připravené nanočástice je nutné charakterizovat, kdy se pomocí analytických technik vyhodnocuje především jejich tvar, velikost, povrch, rozpustnost či schopnost agregace.²² Velikost částic, jejich polydisperzitu a celkově stabilitu systému lze modifikovat různými polymery či povrchově aktivními látkami.²³

6.1 Syntéza nanočástic stříbra

6.1.1 Chemická syntéza

Nejběžnější syntézou stříbrných nanočástic je chemická dvoustupňová redukce amoniakální komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukčními činidly, jako jsou tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4), citrát či askorbát.²⁵ Při tomto procesu se kromě redukčních činidel používají další dvě klíčové složky, a to prekursor kovu a stabilizátory. Redukce probíhá ve dvou fázích, z nichž první je nukleace s následným růstem částic, přičemž obě fáze ovlivňují velikost i tvar vzniklých částic.²⁶ Přidáním silného redukčního činidla (NaBH_4) do systému dochází k tvorbě malých zárodků částic, které po přidavku slabšího redukčního činidla (citrát) rostou.²⁵ Chemická syntéza nanočástic stříbra je velice snadná, vykazuje vysoký výtěžek a nízké náklady.²²

6.1.1.1 Redukce pomocí NaBH_4

Tato metoda spočívá v použití tetrahydridoboritanu sodného, silného redukčního činidla, které má za následek vznik malých částic a zrychluje redukci. Tetrahydridoboritan sodný může také působit jako stabilizátor a zabraňuje agregaci nanočástic během svého rozkladu.²¹ Obecně se roztok tetrahydridoboritanu sodného chladí v ledové lázni a postupně se

do něj přidává chlazený roztok dusičnanu stříbrného. Rozměry vzniklých stříbrných nanočástic závisí na poměru těchto reakčních činidel.²⁷

6.1.1.2 Tollensův proces

Podstata Tollensova procesu spočívá v redukci amoniakálního komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukujícími sacharidy, jako je například glukóza, fruktóza, maltóza, či laktóza. Tento proces syntézy se používá k prokázání tvorby stříbrných nanočástic s řízenou velikostí v jednom reakčním kroku. Snížení velikosti nanočástic je možné změnou pH reakčního systému či použitím jiných redukčních sacharidů. Tollensův proces je velice šetrný k životnímu prostředí díky použití netoxických chemikálií.²⁵

6.1.1.3 Redukce pomocí citrátu

Tato redukce probíhá za zvýšené teploty, což je hlavní rozdíl oproti redukci pomocí tetrahydridoboritanu sodného. Dusičnan stříbrný se při této syntéze redukuje kombinací dvou redukčních činidel, a to citrátem trisodným a kyselinou tříslovou. Rozměry vzniklých stříbrných nanočástic závisí na koncentraci kyseliny tříslové. Reakce v přítomnosti kyseliny tříslové prokazuje relativně vysoký výtěžek.²⁸

6.1.2 Fyzikální syntéza

U fyzikálních metod se syntéza nanočástic provádí odpařováním-kondenzací použitím trubkové pece za atmosférického tlaku. Avšak použití této pece při atmosférickém tlaku má několik nevýhod, jako je například velká spotřeba energie pro zvýšení teploty okolí kolem výchozího materiálu a dlouhá doba potřebná k dosažení tepelné stability. Proto byly vyvinuty jiné alternativy, přičemž jednou z nich je metoda tepelného rozkladu, která probíhá při teplotě 290 °C. Získané nanočástice stříbra mají práškovou podobu.²⁶

6.1.3 Biologická syntéza

Biosyntéze, též zelené syntéze, je v poslední době věnována obrovská pozornost. Umožňuje přípravu nanočástic stříbra prostřednictvím živých organismů, jako jsou především bakterie, houby a rostlinné extrakty. Biosyntéza většinou zahrnuje redukční a oxidační reakce. Jedná se hlavně o mikrobiální enzymy nebo rostlinné fytochemikálie s antioxidačními nebo redukčními vlastnostmi působící na příslušné sloučeniny a poskytující požadované stříbrné nanočástice. Na této syntéze se podílejí tři hlavní složky, a to rozpouštěcí médium pro

syntézu, ekologicky šetrné redukční činidlo a netoxické stabilizační činidlo.²⁴ Biologická syntéza zahrnuje enzymatickou a neenzymatickou redukci lišící se dobou průběhu. Enzymatická redukce probíhá velice pomalu (24–120 hodin), zato průběh neenzymatické redukce je obvykle rychlejší (několik minut) a dokáže se vypořádat s extrémními parametry, jako je vysoká hodnota pH či vysoká teplota urychlující syntézu. Zelená syntéza se oproti jiným metodám vyhýbá použití organických rozpouštědel a toxických činidel, a proto jsou biosyntetizované nanočástice stabilnější než ty, které jsou syntetizované chemicky a zůstávají stabilní po delší dobu. Na druhé straně může dojít při procesu čištění ke kontaminaci patogenními bakteriemi.²¹

6.2 Vlastnosti nanočástic stříbra

Velikost stříbrných nanočástic se běžně pohybuje v rozmezí 1–100 nm. Vyznačují se svými skvělými fyzikálními, chemickými a biologickými vlastnostmi zahrnující antibakteriální a antivirovou aktivitu.²¹ Stříbrné nanočástice dokáží zvýšit účinnost antibiotik vůči působení bakterií, avšak tato schopnost nebyla v lékařství zatím uplatněna.²⁹ Kromě toho oplývají dalšími charakteristickými vlastnostmi, například elektrickou a tepelnou vodivostí, chemickou stabilitou, katalytickou aktivitou a nelineárním optickým chováním.²⁶

6.2.1 Optické vlastnosti

Jev povrchové plasmonové rezonance se stal v posledním desetiletí velice užitečnou technologií s četnými aplikacemi. Její podstatou je oscilace hustoty náboje, která může existovat na rozhraní dvou médií s dielektrickými konstantami, například kovem a dielektrikem. Hustota náboje souvisí s elektromagnetickou vlnou, jejíž vektorové pole dosahuje svých maxim na rozhraní a rozpadá se do obou médií.³⁰ Povrchová plasmonová rezonance má unikátní optické vlastnosti díky velkému rozšíření elektromagnetického pole, ke kterému dochází v blízkosti povrchu kovu, dále díky závislosti rezonanční vlnové délky na velikosti částic, tvaru a na dielektriku. Nalézá uplatnění hlavně v oblasti molekulárního snímání a značení, zaostřování světla a v oblasti optické skenovací mikroskopie v blízkém poli.³¹

6.2.2 Antibakteriální a antivirové vlastnosti

Nanočástice stříbra vykazují vysokou baktericidní aktivitu při koncentracích, které nejsou cytotoxické pro lidské buňky a prostřednictvím synergických účinků silně zvyšují antibakteriální aktivitu běžně používaných antibiotik i proti multirezistentním bakteriím. Studie však prokázaly, že si bakterie mohou vyvinout odolnost vůči stříbrným nanočásticím při dlouhodobém vystavení subinhibičním koncentracím stříbra a mohou tak vzdorovat jejich toxickým účinkům. Tato odolnost je způsobena bakteriální produkcí proteinu flagelinu způsobujícím agregaci nanočástic stříbra, čímž dochází k potlačení jejich antibakteriálního účinku proti gramnegativním bakteriím. Bakteriální rezistence může být však potlačena extraktem z granátového jablka inhibující produkci flagelinu.²⁹

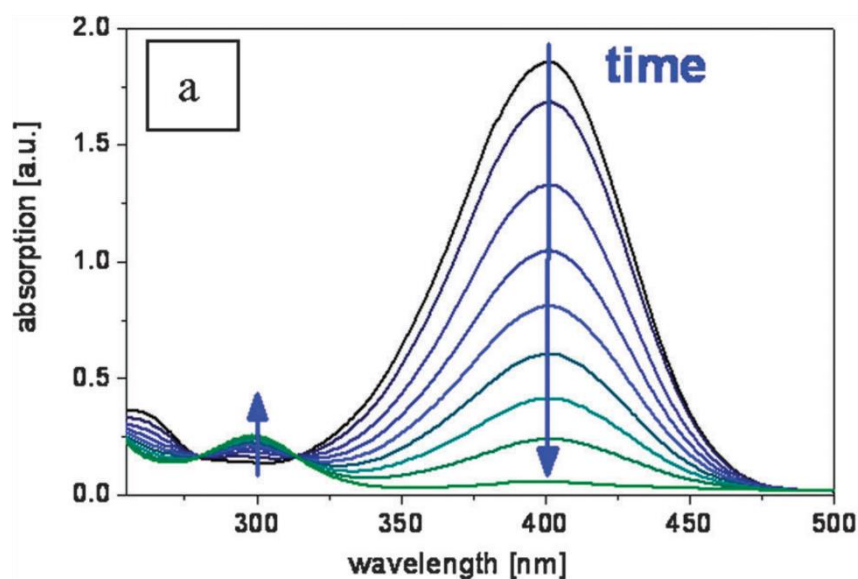
Vysoce infekční virová onemocnění, jako jsou například SARS-Cov, chřipka typu A/H5N1 a A/H1N1, HIV, HBV či viry encefalitidy, ohrožují zdraví lidské populace.²⁶ Přestože míra virových infekcí klesá, onemocnění virem HIV s následným propuknutím AIDS stále představuje velice závažný problém. Antivirová aktivita stříbrných nanočástic je dána interakcí mezi glykoproteinem gp120, povrchovým glykoproteinem viru HIV a cílovými buněčnými membránami receptorů. Tento způsob antivirového působení umožňuje nanočásticím stříbra inhibovat virovou infekci HIV navázáním na glykoprotein gp120 a tím zamezit vstupu viru HIV do CD4 buněk. Stříbrné nanočástice tedy inaktivují částice viru HIV a stávají se tak potenciálními a účinnými virocidy.³²

6.2.3 Katalytická aktivita nanočástic stříbra

Stříbrné nanočástice vzhledem ke své velikosti vykazují velký poměr povrchu k objemu, díky čemuž je lze využít při heterogenní katalýze, která závisí především na jejich velikosti a stabilitě. Menší nanočástice tedy mají větší aktivní plochu katalyzátoru. Aby nedocházelo ke zmenšování této plochy, je nutná jejich sterická či elektrostatická stabilizace pomocí povrchově aktivních látek nebo organických polymerů (dodecylsulfát sodný, polyakrylamid, citrát, polyethylenglykol).³³ Taková stabilizace je sice velmi efektivní, ale zároveň dokáže snížit katalytickou aktivitu. Obalením povrchu kovu stabilizátorem totiž dochází k oslabování přístupu reakčních molekul k částicím kovu. Byla však vyvinuta technika, při které dochází v povrchu substrátu k oddělení kovových částic od sebe, zabráňující jejich agregaci. Částice je možné navázat například na kuličky oxidu křemičitého, vlivem jehož zmenšování vzrůstá katalytická aktivita.³⁴ Katalytickou aktivitu lze sledovat na

dvou základních modelových reakcích. Jedna z nich je založena na redukci rodaminu 6G a druhá častější na redukci 4-nitrofenolu.³³

Modelová reakce, založená na redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol tetrahydridoboritanem sodným, probíhá ve vodném roztoku za alkalických podmínek a lze ji sledovat spektrofotometricky pomocí UV-VIS spektrometrie v rozmezí vlnových délek 250–550 nm, přičemž spektra jsou zaznamenávána v časových intervalech. Absorpční pík 4-nitrofenolu se nachází při vlnové délce 400 nm, zatímco 4-aminofenol má absorpční pík při 300 nm. Redukce probíhá v křemenné kyvetě obsahující roztoky 4-nitrofenolu, redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného a destilované vody, ke kterým je následně přidán roztok koloidního stříbra. Redukce započne až po uplynutí inkubační doby.³³ Tato doba je připisována době difúze, potřebné k adsorpci 4-nitrofenolu na povrch katalyzátoru, a silně závisí na koncentraci nitrofenolu.³⁶ Přidáním redukčního činidla NaBH_4 dochází ke snižování absorpčního maxima 4-nitrofenolu v oblasti 400 nm, zatímco absorpční maximum 4-aminofenolu se v oblasti 300 nm zvyšuje. K tomu je nutná přítomnost katalyzátoru, kterým mohou být právě nanočástice, jinak redukce téměř neprobíhá, a to ani v nadbytku redukčního činidla.³⁵ Hussain *et al.* po dokončení redukčního procesu katalyzátor ze směsi pomocí centrifugace odseparovali a po opětovném použití zjistili, že katalytická účinnost nanočástic stříbra stabilizovaných polyakrylovou kyselinou byla i po sedmi cyklech zachována.³⁷ Vyhodnocením závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu na čase t lze zjistit zdánlivou rychlostní konstantu reakce k_{app} , která odpovídá sklonu lineární korelace $\ln(A/A_0)$.³⁶



Obrázek č. 6: Pokles absorpčního maxima 4-nitrofenolu při 400 nm a zvyšování absorpčního maxima 4-aminofenolu při 300 nm v důsledku redukce tetrahydridoboritanem sodným³⁶

7 Nanokompozity grafenu a nanočástic stříbra

Grafen představuje dvourozměrný materiál s velkou plochou povrchu, na který lze snadno ukotvit kovové nanočástice, což hraje klíčovou roli při syntéze nanokompozitů. V nanokompozitu vykazují oba materiály lepší vlastnosti, například dochází ke zlepšení jejich stability. Nanočástice kovů snižují působení van der Waalsových sil mezi listy grafenu a grafen snižuje agregaci částic.³⁸ Využití kompozitů grafenu a nanočástic kovů je velmi široké, lze je aplikovat například v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii (SERS), katalýze, fotokatalýze, biosenzorech či antibakteriálně.^{38,39}

Nanokompozity stříbrných nanočástic a grafenu jsou považovány za velice slibné materiály pro využití v optice, elektronice i elektrochemii. Kromě toho se díky dobré katalytické výkonnosti a použití stříbra, méně nákladného oproti ostatním kovům (Au, Pt, Pd), staly středem zájmů pro katalytické využití.^{40,47} Vzhledem k tomu, že redukční reakce probíhají na povrchu katalytických materiálů, je nutná syntéza stabilních nanočástic s velkými plochami povrchu. Proto se nanočástice cíleně ukotvují na substrátech jako je například oxid křemičitý, či materiály na bázi uhlíku.⁴⁹

7.1 Příprava nanokompozitů na bázi grafenu a nanočástic stříbra

Nanokompozity na bázi grafenu a nanočástic stříbra lze připravit chemickou redukcí stříbrných iontů oxidem grafitu (GO) v přítomnosti KOH, při níž dochází k nanesení stříbrných nanočástic na listy grafen oxidu (GrO). Následně se hydrazinem působí na filmy stříbra a grafen oxidu po dobu 24 hodin, čímž jsou odstraněny kyslíkové funkční skupiny zapříčiňující mřížkové vady. Oxid grafitu se skládá z oxidovaných grafenových listů obsahujících epoxidové, hydroxylové a karboxylové skupiny. K redukci se používá vysušený prášek exfoliačních listů GO, po jehož přidavku vzniká koloidní roztok žluté barvy. Redukční povaha GO vychází z přítomnosti hydroxylové skupiny, jejíž charakter je vlivem vazby na hexagonální strukturu fenolový. Deprotonizací fenolů za slabých kyselých a alkalických podmínek vznikají fenolátové ionty, které vlivem elektrofilní aromatické substituce přenášejí elektrony na ionty stříbra za tvorby kovového stříbra. Částice stříbra jsou stabilizovány karboxylovými skupinami GO a interagují s exfoliovanými listy prostřednictvím fyzisorpce či elektrostatické vazby za vzniku nanokompozitu.⁴¹

Další možná syntéza nanokompozitů je založena na tepelném rozkladu, při němž se jako prekurzor využívají nanoribony octanu stříbrného a jako substrát nanolisty grafenu. Příprava nanoribonů octanu stříbrného spočívá ve smíchání vodného roztoku dusičnanu

stříbrného s ethanolem za vzniku homogenního roztoku. Přídavkem kapky octanu sodného vzniká bílá sraženina nanoribonů, která se následně po dobu 30 minut míchá na magnetické míchačce spolu s grafenem rozpuštěným v ethanolu. Vzniklá směs je opakovaně přečištěna pomocí ethanolu a sušena 10 hodin při 40 °C ve vakuovém exsikátoru. Vysušená směs se následně podrobí termickému rozkladu po dobu 30 minut při teplotě 250 °C, při níž grafen neztrácí příliš na své kvalitě. Výsledný nanokompozit se nechá zchladit na laboratorní tepotu.⁵⁰

7.2 Katalytická aktivita nanokompozitů

Nanokompozity na bázi grafenu lze využít vzhledem k jeho vynikajícímu přenosu elektronů, velkému povrchu a silné mechanické pevnosti jako heterogenní katalyzátory. Mřížkové vady na povrchu grafenových listů fungují nejen jako nukleační centra, ale také umožňují ukotvení nanočástic kovů (Ag, Au, Pd, Ni, Cu) a zvyšují jejich stabilitu, což je klíčem katalytické výkonnosti. Katalytickou aktivitu nanokompozitů lze pozorovat na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol za použití redukčního činidla NaBH_4 .⁴² 4-nitrofenol představuje organickou látku důležitou pro syntézu 4-aminofenolu, meziprojektu pro výrobu různých léčiv.⁴⁷

Absorpční pík 4-nitrofenolu se po přidání redukčního činidla NaBH_4 nachází při 400 nm. Přidáním kompozitu dochází k poklesu absorbance 4-nitrofenolu v oblasti 400 nm, přičemž současně narůstá absorbance v oblasti 300 nm připisovaná 4-aminofenolu. Mimo to lze při redukci pozorovat barevný přechod od jasně žluté barvy k transparentní.⁴⁷ Pro každé katalytické měření je vhodné vždy připravit čerstvý roztok redukčního činidla NaBH_4 . Tím je povrch nanokompozitu nasycen dříve než atomy vodíku, generované redukčním činidlem, poskytnou své elektrony 4-nitrofenolu.⁴⁹ Chi *et al* ve své studii uvedli, že pokud není v reakční směsi přítomen katalyzátor, pak redukce neprobíhá. Současně provedli slepý test se směsí obsahující pouze čisté stříbrné nanočástice a zjistili, že absorbance se při 400 nm snížila jen nepatrně a naopak nárůst absorbance při 300 nm nebyl pozorován.⁵¹

Povrch nanokatalyzátorů je vhodné modifikovat polymerními ligandy zvyšující jejich stabilitu a katalytickou aktivitu. K tomu lze využít polymer polydiallyldimethylammonium chlorid (PDDA), který vzhledem ke svému kladnému náboji váže v kompozitech elektrony katalyzátoru, čímž napomáhá udržet záporně nabitě nitrofenolátové a borohydridové ionty blízko jejich povrchu. Tím lze výrazně urychlit průběh redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol.⁵² Nanokompozity vykazují i po několika cyklech použití vysokou katalytickou

stabilitu. Účinek katalyzátorů podmiňuje jejich koncentrace, tedy reakce probíhá tím rychleji, čím je vyšší koncentrace. Kromě toho je ovlivněn také teplotou prostředí, kdy vyšší teploty zapříčiňují rychlejší průběh redukce.⁴⁷

7.3 Vliv tvaru a velikosti nanočástic stříbra

V oblasti katalýzy hrají velice důležitou roli také samotné nanočástice, jejichž katalytická účinnost závisí na velikosti částic, poréznosti a celkové ploše povrchu. Chi *et al.* ve své studii zjistili, že částice menší velikosti (13,2 nm; $k = 2,66 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) vykazují silnější katalytický účinek než částice větší velikosti (19,1 nm; $k = 1,94 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).⁵¹ Podobné zkoumal Panáček *et al.*, kdy nanočástice stříbra připravili redukcí komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ D-maltózou v přítomnosti polyakrylové kyseliny. V závislosti na její koncentraci byly připraveny nanočástice stříbra v rozsahu velikostí 28 nm až 77 nm a jejich katalytický účinek byl zkoumán na modelové reakci redukce barviva methylenová modř borohydridem sodným. Bylo zjištěno, že katalytický účinek těchto připravených nanočástic závisí na celkové ploše povrchu nanočástic v systému.⁴⁸

Katalytické působení také ovlivňuje tvar syntetizovaných nanočástic, který je snadno regulovatelný úpravou reakčních podmínek, jako je teplota, typ prekurzoru či pořadí přidávání reaktantů. To potvrdili ve studii Bi *et al.*, ve které byly připraveny nanočástice tyčinkovitého ($40 \pm 3,2 \text{ nm}$), kubického ($40 \pm 5,0 \text{ nm}$) a kulovitého ($40 \pm 7,0 \text{ nm}$) tvaru na základě modifikované polyolové metody. Následně byla u těchto částic porovnána katalytická aktivita na reakci, při které byl generován vodík z roztoku formaldehydu. Ukázalo se, že částice kubického tvaru vykazovaly nejvyšší aktivitu při generaci vodíku. To je pravděpodobně způsobeno různou polohou OH skupin polyolu nebo skutečností, že jeho hydroxylové skupiny koordinují s kovovými ionty za vzniku komplexů, přičemž tento koordinační účinek může měnit rychlost probíhající redukce.⁵³

Experimentální část

8 Materiál a přístrojové vybavení

8.1 Chemikálie

Při syntéze nanočástic stříbra byly použity následující chemikálie: dusičnan stříbrný (Fagron, p.a.), hydroxid amonný (Sigma-Aldrich, 28-30 % vodný roztok, p.a.), dihydrogen citran draselný dihydrát (Lachema) a redukční činidla tetrahydridoboritan sodný (Sigma-Aldrich, $\geq 98,0$ %) a hydrazin monohydrát (Sigma-Aldrich, 64-65 % vodný roztok, p.a.). Na syntézu kompozitů na bázi grafenu a stříbra byl použit polydiallyldimethylammonium chlorid (PDDA) (Sigma-Aldrich, 20 % vodný roztok, p.a.) a kyanografen ($\delta = 15$ mg/ml, připraven na pracovišti RCPTM). Katalytická aktivita kompozitů byla měřena s využitím 4-nitrofenolu a pH bylo upravováno pomocí hydroxidu sodného. Kyselina dusičná (Lach-Ner, p.a. 65 %) byla použita pro mineralizaci vzorků před měřením na přístroji AAS.

8.2 Pomůcky a přístrojové vybavení

Během práce v laboratoři byly využívány automatické pipety značky Eppendorf. Pro vážení byly použity digitální analytické váhy a k míchání roztoků magnetické míchačky typu Mr Hei-Mix S (Heidolph, Germany). Vzorky byly rozpouštěny v ultrazvukové lázni FB11201 (Fisher Brand), třepány v třepačce Promax 1020 (Heidolph, Germany) a přechištěvány využitím odstředivky typu EBA 20 (Hettich Zentrifugen, Germany). Absorpční spektra a katalytická aktivita nanočástic stříbra a připravených kompozitů byla zaznamenávána pomocí UV/VIS spektrofotometru Specord S600 (AnalytikJena, Germany). Množství stříbra ve vzorku kompozitu bylo stanoveno metodou atomové absorpční spektroskopie s plamenovou ionizací na přístroji ContrAA 300 (AnalytikJena, Germany). Kompozit byl vysušen ve vakuové sušárně značky Memmert. Nanočástice stříbra a kompozity byly pak charakterizovány transmisním elektronovým mikroskopem JEM 2011 (Jeol, Japan).

8.3 Příprava nanočástic stříbra

Nanočástice stříbra byly připraveny dvoustupňovou přímou redukcí amoniakálního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Nejprve bylo nutné připravit si zásobní roztoky o daných koncentracích, uvedených v tabulce č. 2. Následně dle tabulky č. 3 byla připravena série 9 koloidních disperzí stříbra. Postupně v uvedeném pořadí a množství byly jednotlivé roztoky pipetovány do 50 ml kádinky umístěné na magnetické míchače při laboratorní teplotě. Výsledný objem po přidání všech roztoků činil 25 ml.

Tabulka č. 2: Zásobní roztoky o příslušných koncentracích

zásobní roztok	objem [ml]	molární koncentrace [mol/l]
$\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$	50	$5 \cdot 10^{-3}$
NH_3		$1 \cdot 10^{-1}$
N_2H_4		$5 \cdot 10^{-2}$
NaBH_4	100	$1 \cdot 10^{-3}$
zásobní roztok	objem [ml]	hmotnostní zlomek [%]
$\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	50	1

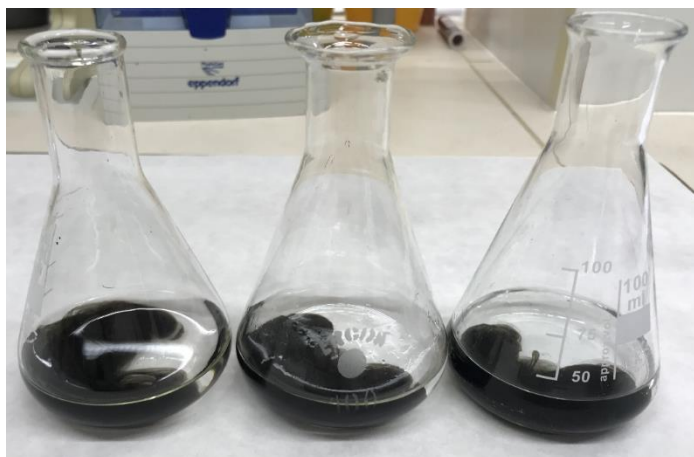
Tabulka č. 3: Pořadí a objemy zásobních roztoků pro přípravu nanočástic stříbra

disperze	AgNO_3 [ml]	NH_3 [ml]	$\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	H_2O [ml]	NaBH_4 [ml]	N_2H_4 [ml]
1	5	1,25	0,250	14,425	0,075	4
2			0,500	14,175		
3			0,750	13,925		
4			1,000	13,675		
5			1,250	13,425		
6			2,000	12,675		
7			3,000	11,675		
8			4,000	10,675		
9			5,000	9,675		

Redukce amoniakálního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ probíhala ve dvou krocích. V prvním kroku po přidavku silnějšího redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného vznikaly zárodky koloidních částic. V dalším kroku vlivem přidavku slabšího redukčního činidla hydrazinu tyto zárodky částic rostly. Celá reakce probíhala v přítomnosti dihydrogencitrátu draselného, stabilizátoru, jehož přidávané množství se pro každou disperzi lišilo. Redukce byla ukončena asi po 10 minutách a následně bylo u každé 10x naředěné koloidní disperze změřeno UV/VIS absorpční spektrum v oblasti 300–800 nm. Kromě toho byly pořízeny snímky na transmisním elektronovém mikroskopu.

8.4 Příprava kompozitů na bázi grafenu a stříbra s mezivrstvou polymeru

Kompozity na bázi grafenu a stříbra byly připraveny s mezivrstvou polymeru polydiallyldimethylammonium chloridu (PDDA). Polymer PDDA v kompozitu zajišťuje vzhledem ke svému kladnému náboji, díky němuž se elektrostatickými silami váže na povrch grafenu, elektrostatické navázání záporně nabitých stříbrných nanočástic. Před samotnou syntézou kompozitů bylo nutné připravit 0,01 % zásobní roztok polymeru PDDA, ze kterého bylo následně odebráno 25 ml do Erlenmayerovy baňky. Pak bylo k roztoku přidáno 1 ml kyanografenu o hmotnostní koncentraci 15 mg/ml a celá směs byla umístěna na třepačku na dobu 80 minut při 180 rpm. Po uplynutí této doby v dalším kroku následovalo rozdělení směsi do předem připravených centrifugačních zkumavek a její několikanásobně promytí destilovanou vodou. Zkumavky byly vloženy do odstředivky na 10 minut při 6000 otáčkách. Promytý kyanografen byl následně rozdispergován v 1 ml destilované vody a odpipetován k 25 ml připravené koloidní disperze. Tento postup byl totožný pro všech 9 koloidních disperzí. Směs koloidních disperzí a promytého kyanografenu byla umístěna na třepačku na dobu 80 minut při 180 rpm a stejně jako v předešlém postupu následovalo promytí celé směsi destilovanou vodou. Promytý kompozit byl rozdispergován a zakoncentrován v objemu 5 ml destilované vody. Následně byla stanovena celková koncentrace kompozitu, koncentrace stříbra v kompozitu metodou AAS, byla změřena UV/VIS absorpční spektra a byly pořízeny snímky na transmisním elektronovém mikroskopu.



Obrázek č. 7: 0,01 % roztok PDDA s 1 ml kyanografenu

8.5 Stanovení koncentrace stříbra v kompozitu metodou AAS

Před samotným stanovením koncentrace stříbra bylo nutné vzorek upravit. Každý vzorek byl 250x naředěn, tedy k odpipetovaným 40 μl kompozitu do 10 ml odměrné baňky byly přidány 2 ml HNO_3 a následně byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou po rysku. Směs pak byla ponechána 30 minut v ultrazvukové lázni. Nakonec byla její část přefiltrována přes stříkačkový filtr a připravena ke stanovení na atomovém absorpčním spektroskopu.

8.6 Stanovení celkové koncentrace kompozitu

Byla také stanovena celková koncentrace kompozitu určením hmotnosti ze sušiny. Z disperze kompozitu bylo odebráno 5 ml do předem zvážené a označené plastové váženky, která byla následně umístěna do vakuové sušárny na dobu 210 minut. Vakuová sušárna byla vytemperována na teplotu 50 $^{\circ}\text{C}$ a sušení probíhalo za sníženého tlaku při 60 mb. Po vysušení kompozitu byla váženka umístěna do exsikátoru na dobu 15 minut a pak následovalo její zvážení.



Obrázek č. 8: Vysušený kompozit č. 9

8.7 Charakterizace nanočástic stříbra v disperzi a kompozitu

Disperze nanočástic stříbra byly charakterizovány UV/VIS spektrometrií v rozsahu vlnových délek 300–800 nm, které byly před analýzou 10x naředěny. Dále byly nanočástice stříbra jak v disperzi, tak i v kompozitu charakterizovány pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Na základě pořízených TEM snímků bylo náhodně vybráno 100 částic, u kterých byla změřena velikost metodou obrazové analýzy pomocí softwaru ImageJ verze 1.53a. Následně byly tyto hodnoty velikostí částic použity k výpočtu jejich průměrné velikosti a směrodatné odchylky.

8.8 Měření katalytické aktivity připravených kompozitů

Katalytická aktivita připravených kompozitů byla měřena spektrofotometricky v rozsahu vlnových délek 250–550 nm na základě modelové reakce. Jednalo se o redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol v alkalickém prostředí při laboratorní teplotě, kdy absorpční spektra byla snímána v časových intervalech po 15 s. Redukci 4-nitrofenolu lze spektrofotometricky sledovat poklesem absorbance v oblasti 400 nm, zatímco se vznikem 4-aminofenolu narůstá absorbance v oblasti 300 nm. Vyhodnocením poklesu absorbance 4-nitrofenolu v oblasti 400 nm v závislosti na čase byla určena rychlostní konstanta katalyzované reakce a její řád.

Celá redukce probíhala v křemenné kyvetě, do které byla postupně pipetována příslušná množství zásobních roztoků dané koncentrace. Jednalo se o 1,5 ml 4-nitrofenolu ($c = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l), který byl předem upraven pomocí NaOH ($c = 0,2$ mol/l) na $\text{pH} = 10$. Dále byl přidán kompozit, který působil jako katalyzátor, v předem vypočítaném množství tak, aby výsledná koncentrace stříbra v reakční směsi činila 1 mg/l. K tomu bylo nutno znát koncentraci stříbra v kompozitu. Směs byla poté doplněna do 3 ml destilovanou vodou. Těsně před zahájením redukce bylo do kyvety vpraveno 0,5 ml redukčního činidla NaBH_4 ($c = 6 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

9 Výsledky a diskuse

9.1 Nanočástice stříbra

Syntéza nanočástic stříbra probíhala dvoustupňovou redukcí komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ při laboratorní teplotě za použití dvou redukčních činidel. Prvně bylo přidáno silnější redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný, které zapříčinilo vznik zárodků částic. Druhým redukčním činidlem byl hydrazin monohydrát, slabší redukční činidlo, po jehož přidavku zárodky částic rostly. Součástí reakční směsi byl také stabilizátor citran, jehož přidavek se při přípravě každé disperze lišil. Během přípravy nanočástic byla pozorována doba probíhající redukce a také hodnota pH systému v závislosti na přidaném objemu citranu.

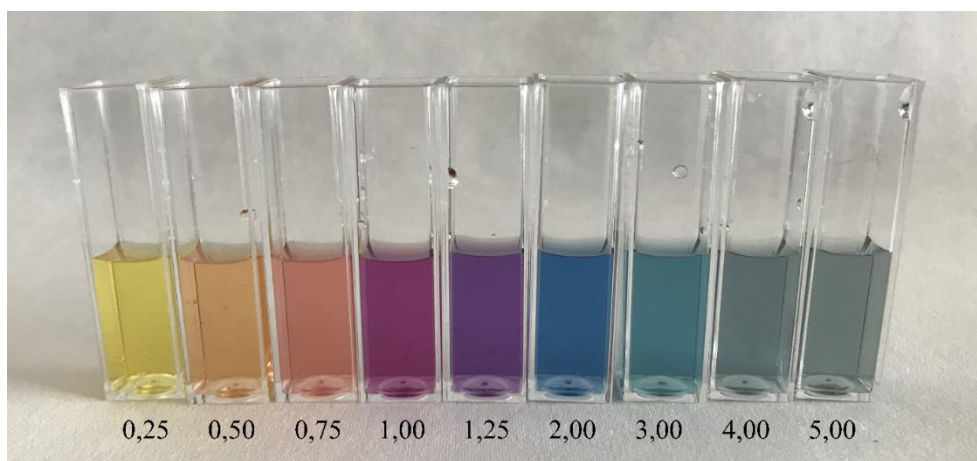
Tabulka č. 4: Vyrůstající přídavky stabilizátoru citranu u jednotlivých disperzí ovlivňující hodnotu pH

disperze	$\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	pH [25 °C]
1	0,250	9,210
2	0,500	9,000
3	0,750	8,900
4	1,000	8,770
5	1,250	8,650
6	2,000	8,340
7	3,000	8,120
8	4,000	7,670
9	5,000	7,530

Z tabulky č. 4 je patrné, že s rostoucím přídavkem citranu docházelo ke snižování hodnoty pH jednotlivých disperzí, což je způsobeno okyselením disperzí vlivem kyselé povahy citranu. Současně bylo pozorováno, že s rostoucí koncentrací citranu se prodlužovala doba probíhající redukce, neboť vzniká stabilnější komplex citranu a stříbra. U disperze č. 1 redukce proběhla téměř během jedné minuty, zatímco u disperze č. 9 redukce probíhala přibližně 12 minut.

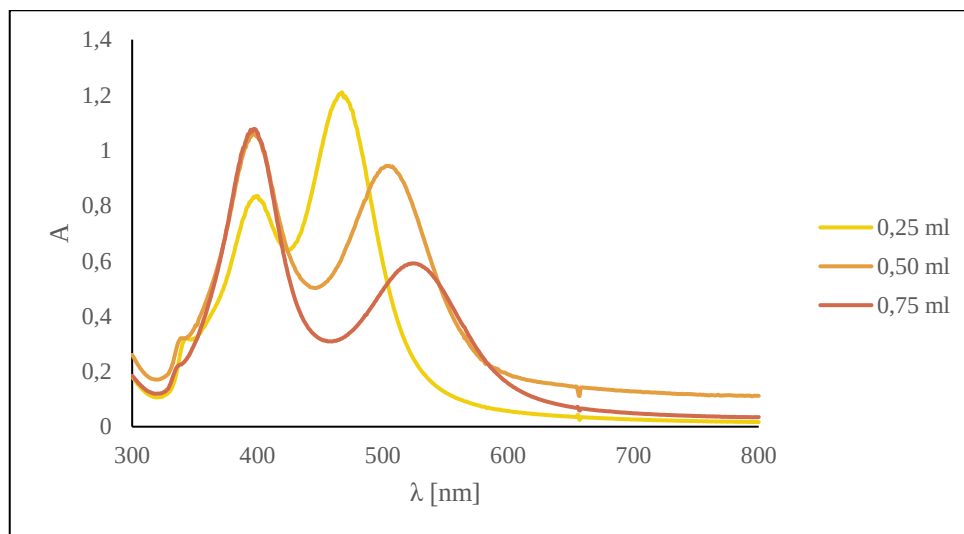
9.1.1 Vliv přidavku citranu na UV/VIS absorpční spektra disperzí

Připravené disperze se od sebe výrazně lišily svými optickými vlastnostmi. S přidavkem citranu přecházela jejich barva od žluté, přes fialovou, až po zelenou. Toto zabarvení disperzí je znázorněno na obrázku č. 9, ve kterém jsou disperze 10x naředěny a seřazeny dle rostoucího objemu citranu.



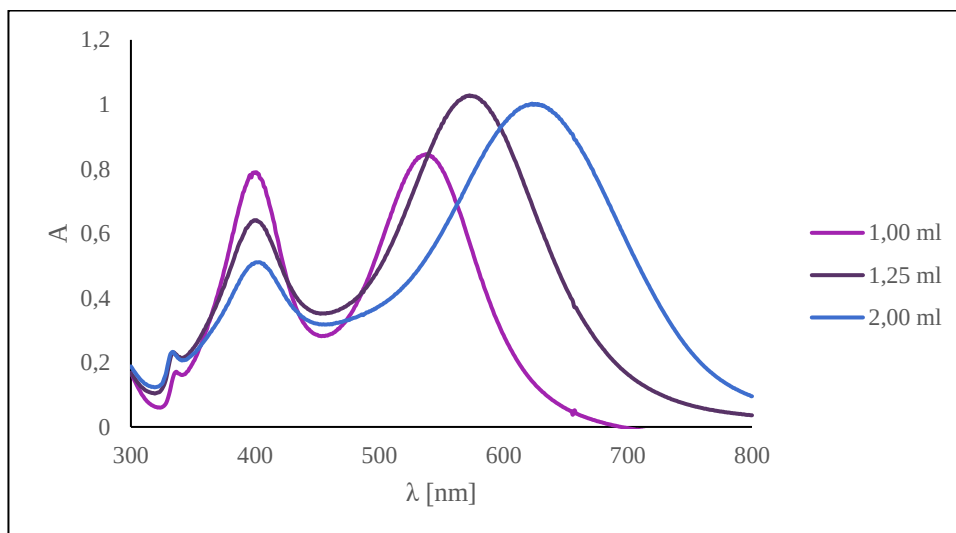
Obrázek č. 9: Odlišné zbarvení připravených disperzí v závislosti na přidaném objemu citranu v ml

Různé zabarvení disperzí je dáno přítomností anizotropních částic stříbra s různou morfologií. Spektra byla měřena u 10x naředěných disperzí v rozsahu vlnových délek 300–800 nm. Na každém spektru jsou viditelná dvě absorpční maxima nanočástic stříbra. Absorpční maximum při 400 nm charakterizuje kulovité částice v disperzi a druhé maximum v rozmezí 450–750 nm odpovídá přítomnosti anizometrických částic.



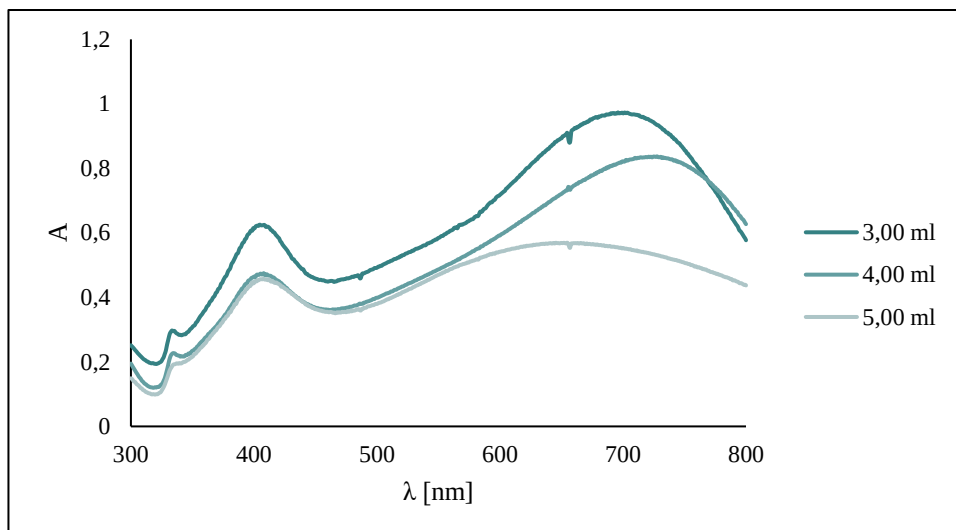
Graf č.1: Absorpční spektra disperzí s přidavkem citranu 0,25 ml; 0,50 ml a 0,75 ml

Absorpční maxima disperzí s 0,25 ml; 0,50 ml a 0,75 ml citranu v systému v oblasti 400 nm se na rozdíl od dalších připravených disperzí s vyšší koncentrací citranu liší. Vyznačují se vyšší absorbancí, což naznačuje přítomnosti vyššího počtu sférických částic. V přítomnosti kulovitých částic mají vzniklé disperze zabarvení od žluté po růžovočervenou. To lze pozorovat na obrázku č. 9, kdy zabarvení u třech prvních disperzí přechází od žluté, přes oranžovou, až po růžovočervenou.



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

Z absorpčního spektra v grafu č. 2 je zřejmé, že vyšší množství citranu zapříčiňuje klesání absorbance v oblasti 400 nm, tedy pokles počtu kulovitých částic v systému. Naopak dochází k nárustu druhého absorpčního maxima nasvědčující zvyšování množství anizometrických částic. Kromě toho lze u těchto píků pozorovat rozšíření a posun k delším vlnovým délkám do oblasti 500–650 nm v důsledku zvyšování heterodisperzity částic v soustavě.

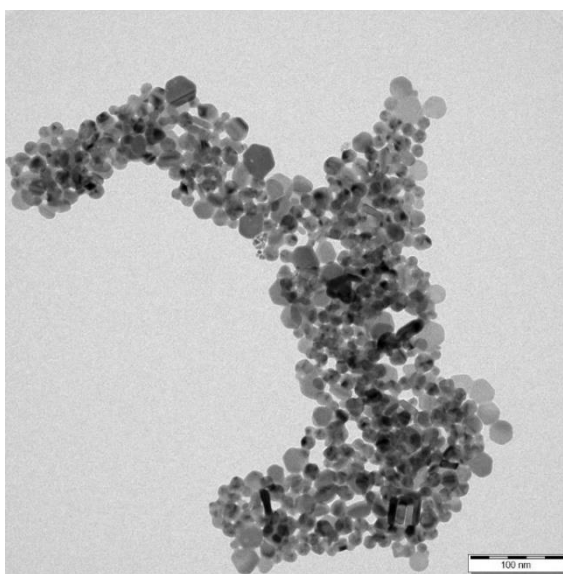


Graf č. 3: Absorpční spektra disperzí s přidavkem citranu 3,00 ml; 4,00 ml a 5,00 ml

S množstvím citranu 3 ml a více bylo pozorováno snižování absorbance prvního i druhého maxima. To lze přisuzovat úbytku množství kulovitých i anizometrických částic. Porovnáním grafu č. 2 a grafu č. 3 je zřetelné větší rozšíření a větší posun druhého maxima v oblasti 650–750 nm. To může být zapříčiněno výskytem částic různých tvarů absorbujících světlo při jiných vlnových délkách.

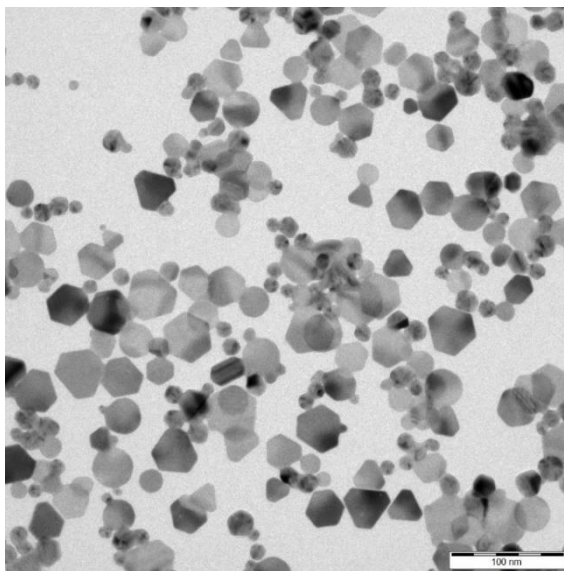
9.1.2 Vliv přidavku citranu na tvar a velikost anizometrických částic

Snímky připravených disperzí pořízené pomocí transmisního elektronového mikroskopu potvrzují zastoupení částic různých tvarů a velikostí.



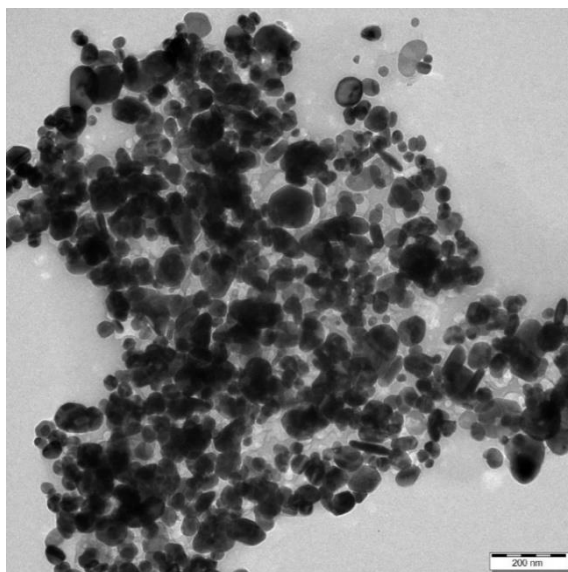
Obrázek č. 10: TEM snímek vzorku disperze s přidavkem citranu 0,75 ml

S přidavkem citranu 0,75 ml lze na snímku pozorovat vyšší zastoupení kulovitých částic, dále se zde vyskytují anizometrické částice tvaru kulovitých a nepravidelných hexagonálních destiček a také nižší zastoupení tyčinek. Částice dosahují průměrné velikosti $18 \pm 1,99$ nm.

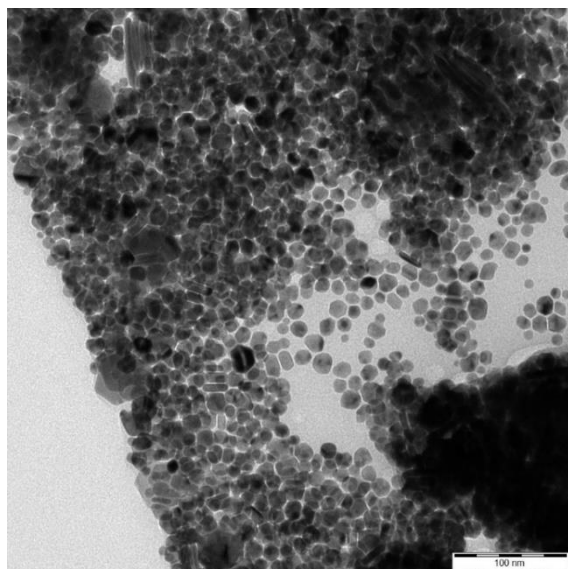


Obrázek č. 11: TEM snímek vzorku disperze s přidavkem citranu 1,25 ml

S vyšším přidavkem citranu (1,25 ml) dochází k mírnému zvyšování průměrné velikosti částic na $22 \pm 6,47$ nm. Snižuje se zastoupení kulovitých částic, zatímco se zvyšuje množství anizometrických částic. Nejčastější z nich jsou nyní pravidelnější hexagonální destičky a trojúhelníky se skosenými vrcholy. Tyčinky se v této disperzi nevyskytují.



Obrázek č. 12: TEM snímek vzorku disperze s přidavkem citranu 4 ml

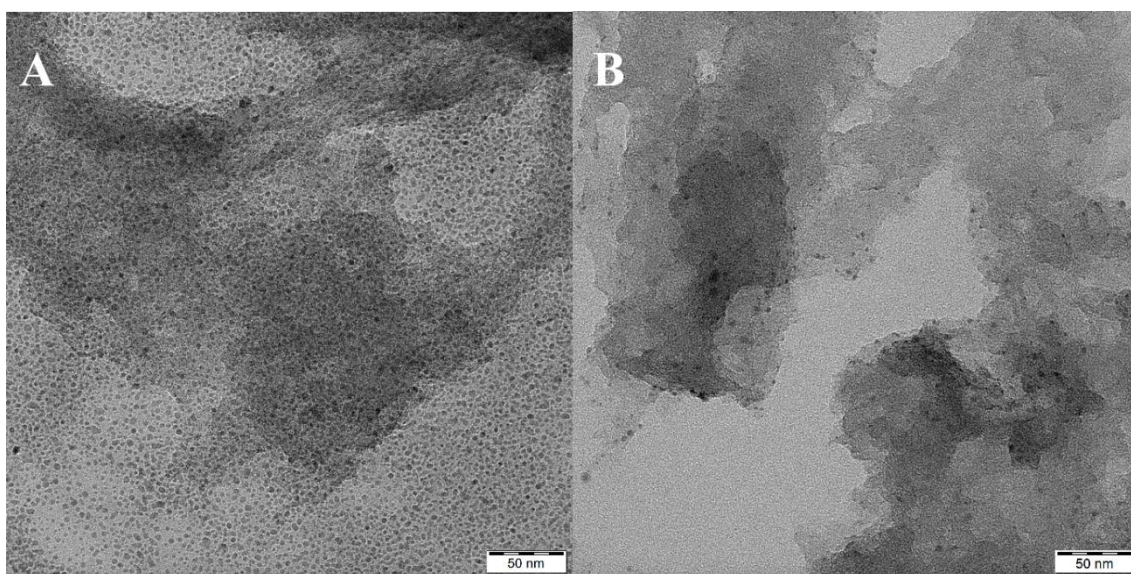


Obrázek č. 13: TEM snímek vzorku disperze s přidavkem citranu 5 ml

U disperzí s nejvyšším přidavkem citranu lze pozorovat vyšší zastoupení anizometrických částic nejrozmanitějších tvarů – kuličkovité, hexagonální a pentagonální destičky, nepravidelné mnohoúhelnky, skosené trojúhelníky i přítomnost tyčinek. Průměrná velikost vzniklých částic nyní dosahuje $37 \pm 9,36$ nm v případě 4 ml citranu a $30 \pm 7,52$ nm v případě 5 ml citranu.

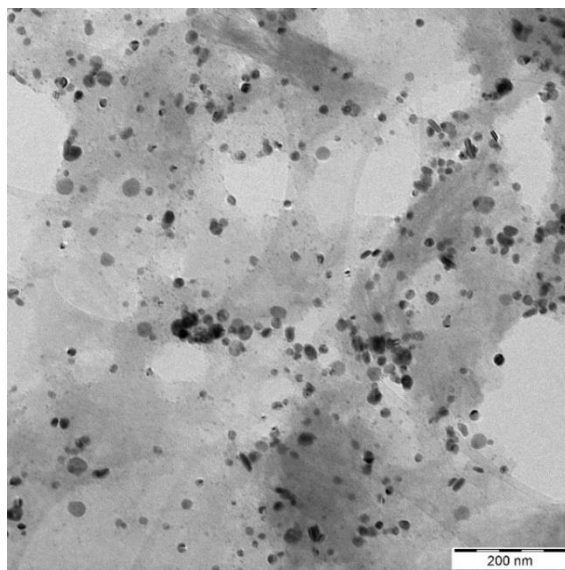
9.2 Kompozity na bázi grafenu a stříbra s mezivrstvou polymeru PDDA

K přípravě kompozitů na bázi grafenu a stříbra byl využit polymer PDDA, který se vlivem svého kladného náboje elektrostaticky váže na povrch záporně nabitého grafenu, jehož hodnota zeta potenciálu byla -21 mV. Na sebe pak elektrostaticky váže nanočástice stříbra disponující záporným nábojem. Nejdříve byla připravena směs PDDA s kyanografenem, která byla podrobena důslednému protřepání a následnému promytí destilovanou vodou pomocí centrifugy. Promytý kyanografen s navázaným PDDA byl v množství 1 ml přidán k 25 ml každé připravené barevné disperze a směs byla opět protřepána a několikrát promyta. Vzniklý kompozit se nevyznačoval typickým zbarvením původních disperzí, ale vykazoval šedé až černé zbarvení v důsledku přítomného kyanografenu.



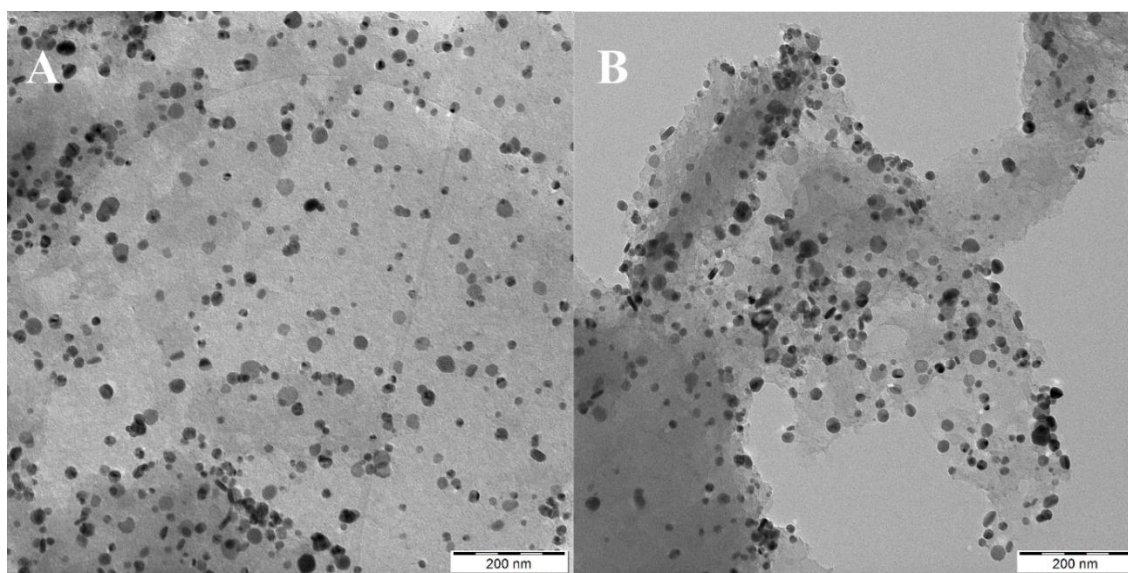
Obrázek č. 14: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přídavkem citranu 0,25 ml (A); 0,50 ml (B)

Na základě pořízeného TEM snímku lze pozorovat, že byl úspěšně připraven kompozit s mezivrstvou polymeru PDDA. Částice, které nebyly dostatečně navázány na povrchu grafenu, byly po promytí destilovanou vodou odstraněny. Při nejnižším přídavku citranu (A) vznikají částice sférické, přičemž jejich průměrná velikost dosahuje $4 \pm 0,83$ nm. S vyšším přídavkem citranu (B) se jejich průměrná velikost zvyšuje na $12 \pm 2,35$ nm.



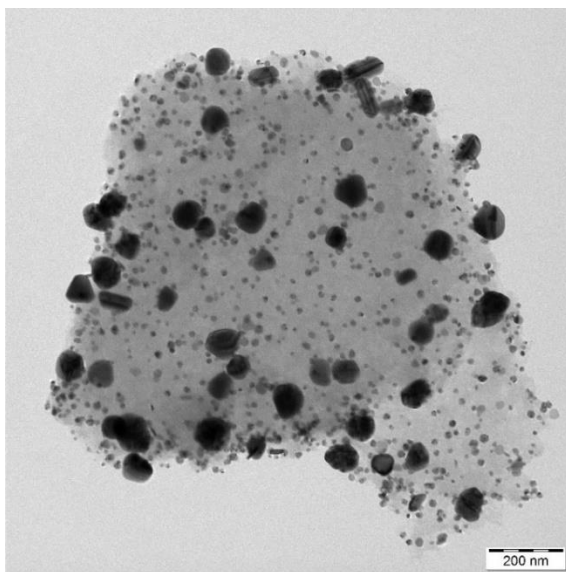
Obrázek č. 15: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou polymeru PDDA a přidavkem citranu 0,75 ml

V kompozitu s přidavkem 0,75 ml citranu je možné pozorovat vznik sférických částic. Kromě toho vznikají kulovité destičky a také si lze povšimnout nižšího zastoupení malých tyčinek. Průměrná velikost částic je $18 \pm 7,26$ nm.



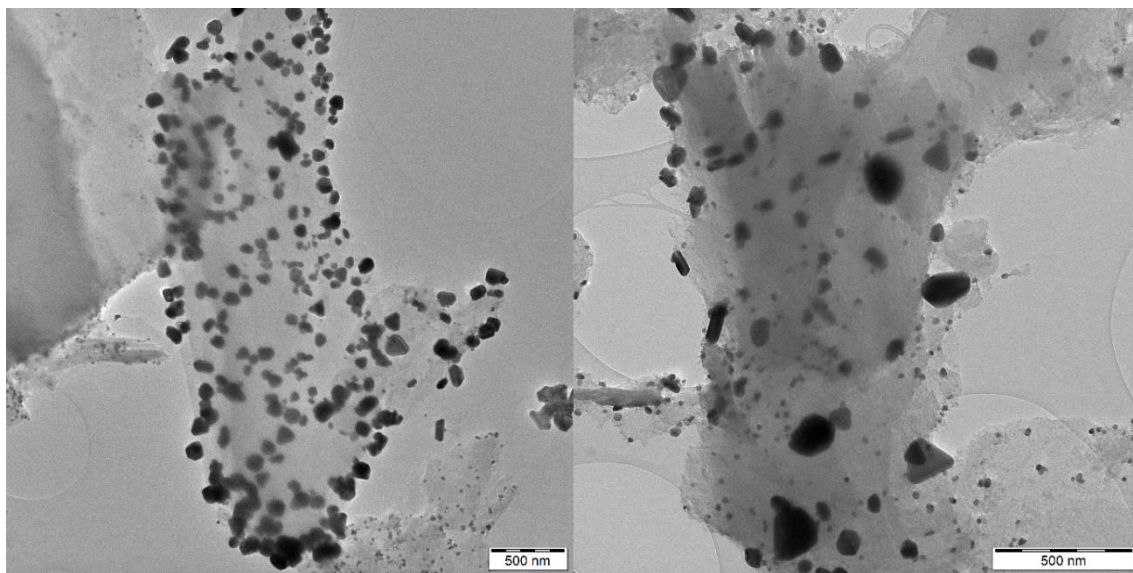
Obrázek č. 16: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přidavkem citranu 1 ml (A); 1,25 ml (B)

S dalším vzrůstajícím množstvím citranu vznikají kromě kulovitých destiček, sférických částic a tyčinek také nepravidelné mnohoúhelníky (A, B). Průměrná velikost částic zůstává u obou kompozitů nezměněna – $18 \pm 7,72$ nm (A) a $18 \pm 6,69$ nm (B).



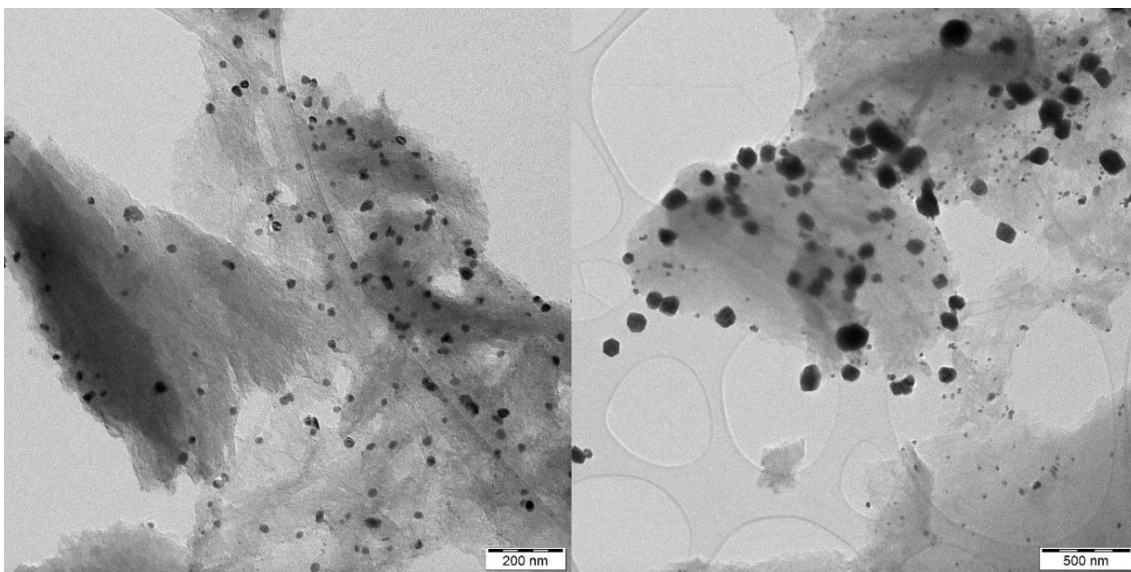
Obrázek č. 17: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přidavkem citranu 2 ml

S navýšením přidavku citranu na 2 ml se průměrná velikost částic výrazně zvyšuje na $39 \pm 30,41$ nm, přičemž částice zaujímají tvary sférické, tvary kulovitých destiček, nepravidelných mnohoúhelníků a nově lze pozorovat také tvar skoseného trojúhelníku. Tyčinkovité částice nejsou v kompozitu přítomny.

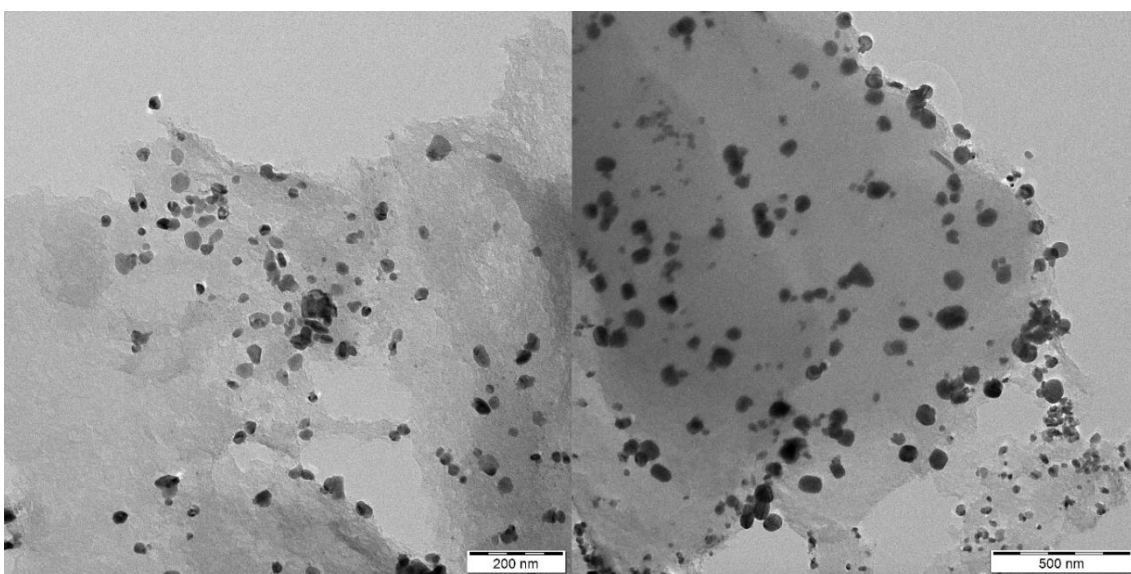


Obrázek č. 18: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přidavkem citranu 3 ml

Rostoucí přídavek citranu nadále ovlivňuje tvar i velikost vznikajících částic. Velikost částic narůstá a její průměrná hodnota je $59 \pm 45,11$ nm. Ve srovnání s předešlými kompozity je zde tvar trojúhelníků hojnější, dále lze pozorovat částice kulovité, nepravidelné mnohoúhelníky a také kulovité destičky.



Obrázek č. 19: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přidavkem citranu 4 ml



Obrázek č. 20: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přidavkem citranu 5 ml

U kompozitů s nejvyšším množstvím citranu (4 ml a 5 ml) se objevuje velká rozmanitost částic, přičemž převažují částice anizometrické. Zároveň dochází k úbytku kulovitých, i anizometrických částic. Velikost částic se zmenšuje na průměrnou hodnotu $24 \pm 6,46$ nm (4 ml citranu) a $36 \pm 17,71$ nm (5 ml citranu).

Tabulka č. 5: Průměrná velikost částic v kompozitech v závislosti na objemu citranu

kompozit	objem citranu [ml]	průměrná velikost částic [nm]	směrodatná odchylka
1	0,25	4	0,83
2	0,50	12	2,35
3	0,75	18	7,26
4	1,00	18	7,72
5	1,25	18	6,69
6	2,00	39	30,41
7	3,00	59	45,11
8	4,00	24	6,46
9	5,00	36	17,71

Množství stříbra v připraveném kompozitu bylo stanoveno pomocí AAS. Kompozit byl nejprve 250x naředěn do 10 ml odměrné baňky, dále byly přidány 2 ml koncentrované HNO_3 a následně byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou po rysku. Tato směs byla ponechána 30 minut v ultrazvukové lázni a poté byla přefiltrována přes stříkačkový filtr. Upravený vzorek byl připraven k analýze metodou AAS. Na základě stanovených koncentrací stříbra v kompozitu byla následně měřena jejich katalytická aktivita, kdy výsledná koncentrace stříbra v reakční směsi činila 1 mg/l. Koncentrace kompozitu byla zjištěna vysušením jeho disperze a následným zvážením sušiny. Koncentrace stříbra v zakoncentrované disperzi kompozitu a koncentrace kompozitu v zakoncentrované disperzi jsou uvedeny v tabulce č. 6.

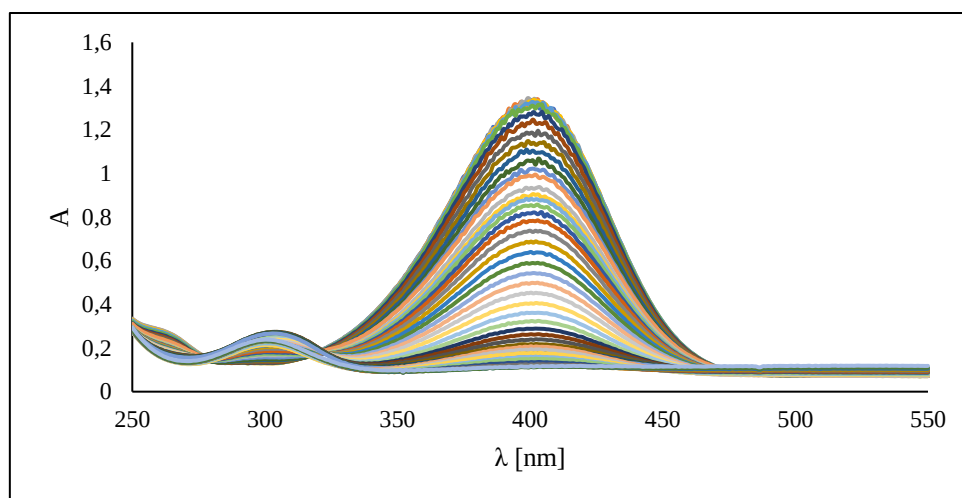
Tabulka č. 6: Koncentrace stříbra v kompozitu, koncentrace kompozitu v zakoncentrované disperzi a obsah stříbra na 1 g kompozitu

kompozit	koncentrace stříbra v zakoncentrované disperzi kompozitu [mg/l]	koncentrace kompozitu v zakoncentrované disperzi [mg/l]	koncentrace stříbra na 1 g kompozitu [mg/g]
1	240,70	2733,33	88,06
2	335,25	1466,67	225,58
3	365,50	1600,00	228,44
4	407,25	3066,67	132,80
5	384,00	2466,67	155,68
6	329,50	2033,33	162,05
7	439,75	2466,67	178,28
8	315,25	1100,00	286,59
9	360,50	2866,67	125,76

9.3 Katalytická aktivita kompozitů

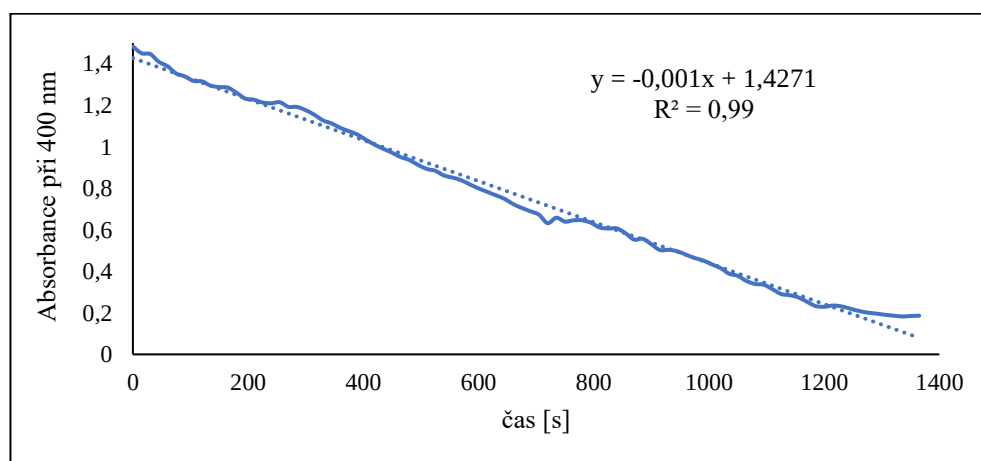
Účinek kompozitů jako katalyzátorů byl měřen spektrofotometricky na základě modelové reakce, při které byl redukován 4-nitrofenol na 4-aminofenol v alkalickém prostředí. Absorpční spektra byla snímána v oblasti vlnových délek 250–550 nm každých 15 sekund. Samotná redukce byla zahájena přidavkem redukčního činidla NaBH_4 .

Redukční reakce nastala až po uplynutí inkubační doby, po které bylo pozorováno snižování absorpčního maxima 4-nitrofenolu v oblasti 400 nm a zároveň zvyšování absorpčního maxima 4-aminofenolu v oblasti 300 nm. Během redukce docházelo ke změně původního žlutého zbarvení nitrofenolu na světle šedou, což nasvědčuje jeho úplné redukci.

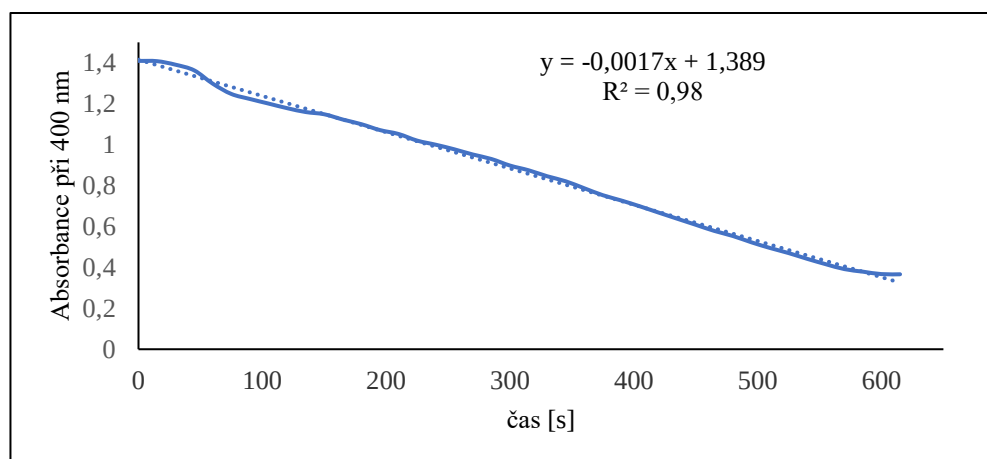


Graf č. 4: Pokles absorbance 4-nitrofenolu v oblasti 400 nm a nárůst absorbance 4-aminofenolu v oblasti 300 nm při redukční reakci

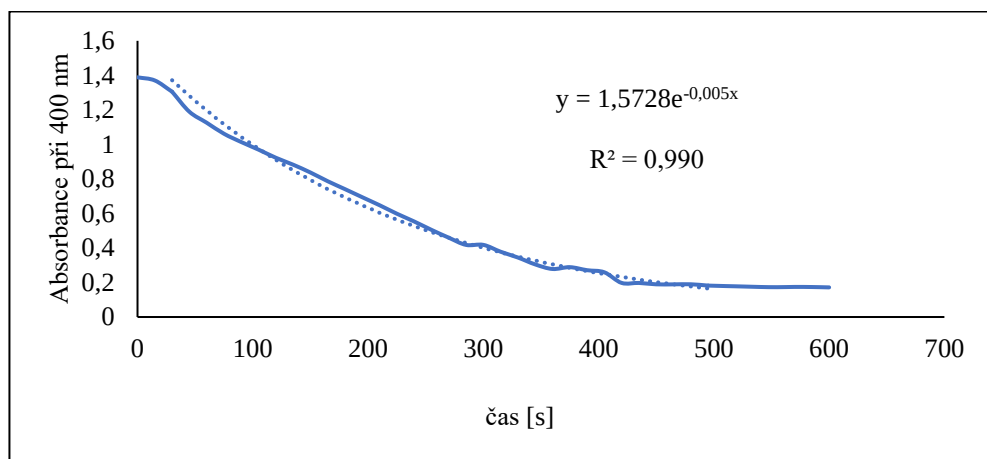
Ze závislosti poklesu absorbance 4-nitrofenolu v oblasti 400 nm na čase byly určeny rychlostní konstanty katalyzovaných reakcí. Jejich porovnáním lze stanovit, který z daných kompozitů vykazuje vyšší katalytický účinek. Pouze u třech z devíti připravených kompozitů byla pozorována exponenciální závislost absorbance na čase, což nasvědčuje reakcím prvního řádu (rozměr je s^{-1}). Zbývajících šest kompozitů vykazovalo lineární závislost, tudíž se jednalo o reakce řádu nultého (rozměr je $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot s^{-1}$).



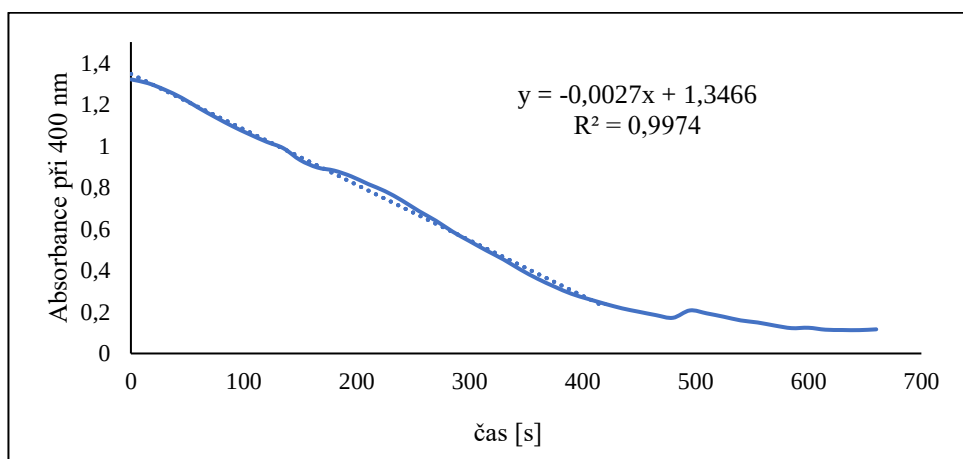
Graf č. 5: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 1



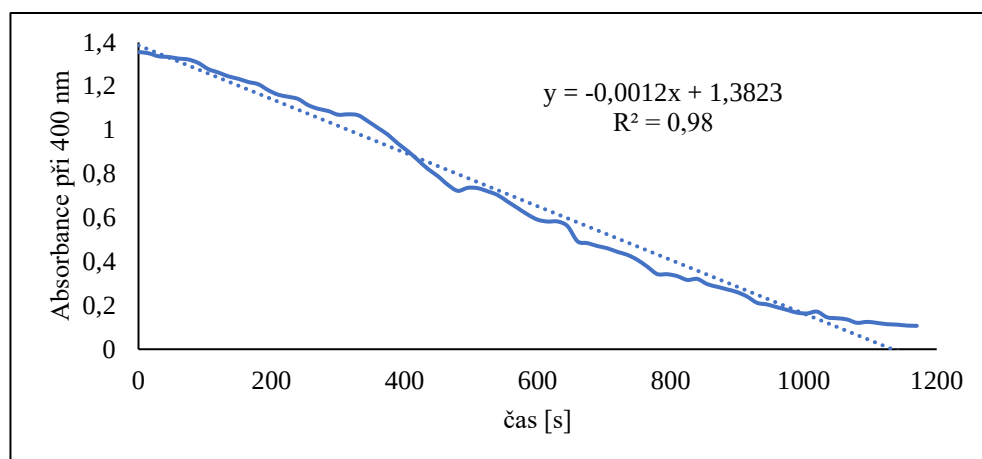
Graf č. 6: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 2



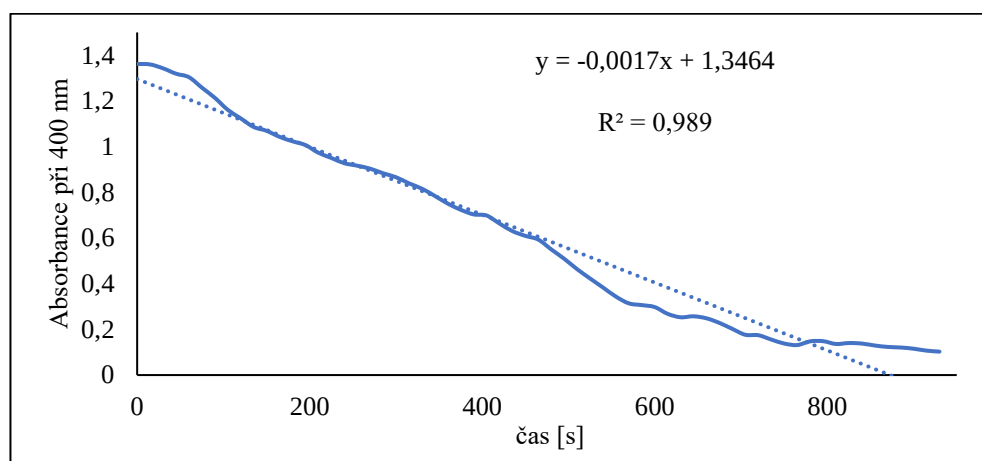
Graf č. 7: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 3



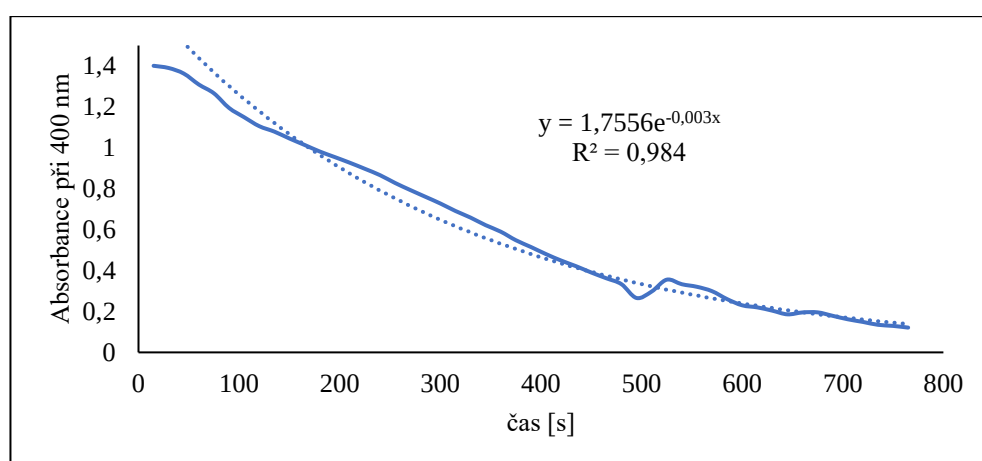
Graf č. 8: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 4



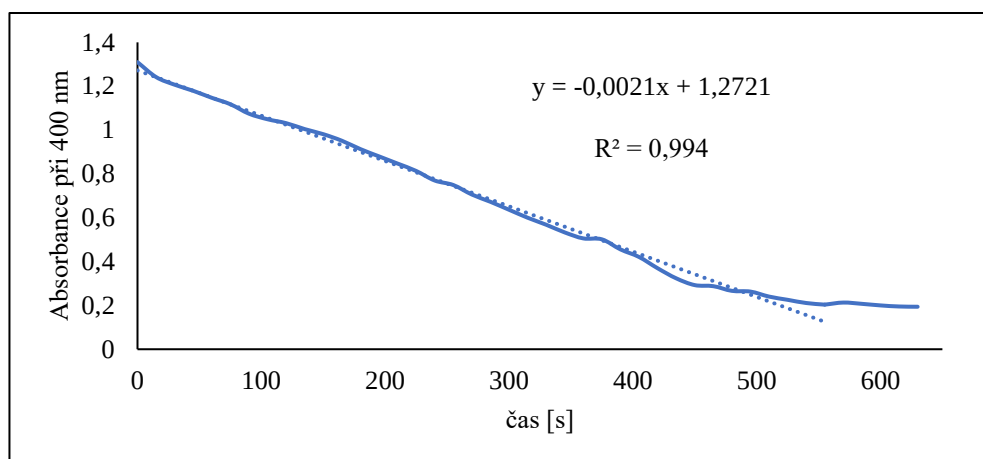
Graf č. 9: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 5



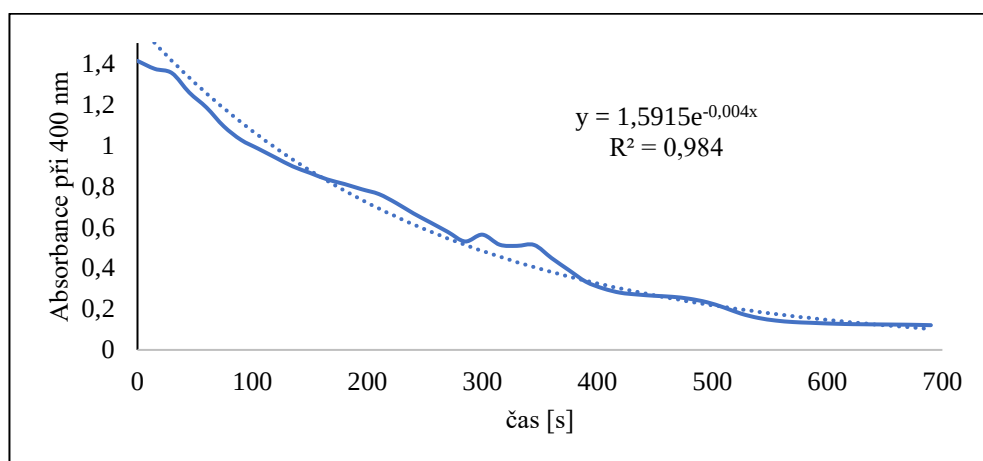
Graf č. 10: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 6



Graf č. 11: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 7



Graf č. 12: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 8



Graf č. 13: Stanovení rychlostní konstanty kompozitu 9

Porovnáním těchto rychlostních konstant bylo zjištěno, že nejvyšší katalytický účinek vykazovaly kompozity podléhající reakci prvního řádu. Rychlostní konstanty jednotlivých kompozitů jsou uvedeny v tabulce č. 7.

Tabulka č. 7: Rychlostní konstanty kompozitů v závislosti na koncentraci stříbra

kompozit	koncentrace stříbra [mg/l]	rychlostní konstanta	
		nultý řád [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹]	první řád [s ⁻¹]
1	240,70	0,0010	–
2	335,25	0,0017	–
3	365,50	–	0,005
4	407,25	0,0027	–
5	384,00	0,0012	–
6	329,50	0,0017	–
7	439,75	–	0,003
8	315,25	0,0021	–
9	360,50	–	0,004

Závěr

Cílem této bakalářské práce byla syntéza anizometrických částic stříbra, jejichž disperze byla následně použita pro syntézu nanokompozitů na bázi kyanografenu. Anizometrické částice byly připraveny redukcí amoniakálního komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ za použití dvou redukčních činidel – tetrahydridoboritanu sodného a hydrazinu monohydrátu. Jako stabilizátor anizometrických částic byl použit citran, jehož povaha je kyselá, tedy s rostoucím množstvím citranu docházelo k okyselení disperzí a snižování hodnoty pH. Současně byla pozorována prodlužující se doba redukce s rostoucí koncentrací citranu, neboť vznikal stabilnější komplex citranu a stříbra. Připravené disperze anizometrických částic stříbra byly charakterizovány UV/VIS spektrometrií a pomocí TEM za účelem potvrzení přítomnosti sférických či anizometrických částic. Kromě toho byla zkoumána také jejich velikost. Bylo zjištěno, že v připravených disperzích se skutečně vyskytovaly částice nejrůznějších tvarů a velikostí. Tento výsledek je opět spojen s koncentrací citranu v disperzi, s jehož rostoucím množstvím narůstala také průměrná velikost částic.

Nanokompozity na bázi kyanografenu a stříbra byly připraveny z disperzí anizometrických částic s mezivrstvou polymeru PDDA, díky němuž byly anizometrické částice snadněji navázány na povrch kyanografenu. To potvrzují TEM snímky připravených kompozitů, na kterých lze pozorovat, že anizometrické částice stříbra byly úspěšně navázány na povrch kyanografenu. Navázané částice odpovídaly jak tvarem, tak i velikostí částicím v původní vodné disperzi. Zatímco u kompozitu s nejnižším přídatkem citranu 0,25 ml vznikaly částice kulovitěho tvaru o nejnižší průměrné velikosti $4 \pm 0,83$ nm z celé série připravených kompozitů, u kompozitu s přídatkem citranu 3 ml byly pozorovány částice nejvyšší průměrné velikosti $59 \pm 45,11$ nm, přičemž částice vykazovaly tvar kuliček, trojúhelníků, nepravidelných mnohoúhelníků a kulovitých destiček.

Nanokompozity byly také podrobeny měření katalytické aktivity, které probíhalo spektrofotometricky v rozsahu vlnových délek 250–550 nm podle modelové reakce redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol v bazickém prostředí. Porovnáním rychlostních konstant bylo zjištěno, že nejvyšší katalytický účinek vykazovaly kompozity řídicí se kinetikou prvního řádu. Modelovou reakci nejúčinněji katalyzoval kompozit č. 3 s koncentrací stříbra 228,44 mg/g kompozitu s rychlostí $0,005 \text{ s}^{-1}$.

Summary

The aim of this bachelor thesis was the synthesis of anisometric silver particles whose dispersions were subsequently used for the synthesis of cyanographene based nanocomposites. Anisometric particles were prepared by the reduction of the ammoniacal complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ using two reducing agents – sodium borohydride and hydrazine monohydrate. Citrate which has acidic behaviour was used as a stabilizer of the anisometric particles. With increasing volume of citrate the dispersions were acidified and the pH decreased. At the same time a longer reduction time was observed with increasing citrate concentration because of formation more stable complex of citrate and silver. The prepared dispersions of anisometric silver particles were characterized by UV/VIS spectrometry and TEM in order to confirm the presence of spherical or anisometric particles. In addition, their size was also examined. It was found that particles of various shapes and sizes actually existed in the prepared dispersions. This result is again associated with the concentration of citrate in the dispersion with which the average particle size also increased.

Nanocomposites based on cynographene and silver were prepared using dispersions of anisometric particles with a PDDA polymer interlayer which made the anisometric particles easier bound to the cyanographene surface. This is confirmed by TEM images of the prepared composites. It can be observed that the anisometric silver particles have been successfully bound to the cynographene surface. The bound particles concured in both, shape and size, to the particles in the original aqueous dispersion. While in the composite with the lowest citrate addition of 0.25 ml the spherical particles of the lowest average size of 4 ± 0.83 nm from a whole series of prepared composites were formed, in the case of composite with the addition of 3 ml of citrate the particles of the highest average size of 59 ± 45.11 nm were observed with the shape of spheres, triangles, irregular polygons and spherical plates.

Nanocomposites were also examined to measurement of catalytic activity which was performed spectrophotometrically in the wavelength range 250–550 nm according to the model reaction of the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol in a basic medium. By comparing the rate constants, it was found that composites governed by first order kinetics showed the highest catalytic effect. The model reaction was most efficiently catalyzed by composite no. 3 with a silver concentration of 228.44 mg/g of composite at a rate of 0.005 s^{-1} .

Seznam použité literatury

1. **Kvítek, L., Panáček, A.** *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 978-80-244-1669-4.
2. **Bartovská, L., Šišková, M.** *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2012. ISBN 978-80-7080-745-3.
3. **Norde, W.** *Colloids and Life sciences and Bionanotechnology*. 2. vyd. Boca Raton: CRC Press, 2011. ISBN 978-1-4398-1718-6.
4. **Pouchlý, J.** *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2001. ISBN 978-80-7080-422-X.
5. **Vojuckij, S. S.** *Kurs koloidní chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1984. ISBN 04-620-84.
6. **Kvítek, L.** *Metody studia koloidních soustav*. [online]. Prozatimní učební text, Olomouc: Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc, 2006. [cit. 2019-12-01]. Dostupné z WWW: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>
7. **Komers, K.** *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996. ISBN 80-7194-045-3.
8. **Russel, W.B., Saville D.A. a Schowalter W.R.** *Colloidal dispersions*. 1. vyd. New York: Cambridge University Press, 1989. ISBN 978-0-521-34188-2.
9. **Novák, J. a kol.** *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
10. **Shaw, D.** *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4. vyd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 978-0750611824.
11. **Everett, D. H.** *Basic Principles of Colloid Science*. 1. vyd. London: Royal Society of Chemistry, 1992. ISBN 0-85186-443-0.
12. **Cosgrove, T.** *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. 2. vyd. Chichester: Wiley-Blackwell, 2010. ISBN 978-1-4443-2019-0.
13. **Ščukin, E.D., Percov A.V., Amelinová E.A.** *Koloidní chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 1990. ISBN 80-200-0259-6.
14. **Georgakilas, V., Perman, J.A., Tucek, J., a Zboril, R.** Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11), 4744–4822.
15. **Geim, A.K., Novoselov, K.S.** The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, 6(3), 183–191.

16. **Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.** *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
17. **Geim, A.K.** Graphene: Status and Prospects. *Science*, 2009, 324(5934), 1530-1534.
18. **Sturala, J., Luxa, J., Pumera, M. a Sofer, Z.** Chemistry of Graphene Derivatives: Synthesis, Applications, and Perspectives. *Chemistry – A European Journal*, 2018, 24(23), 5992-6006.
19. **Bakandritsos, A., Pykal, M., Bloński, P., Jakubec, P. et al.** Cyanographene and Graphene Acid: Emerging Derivatives Enabling High-Yield and Selective Functionalization of Graphene. *ACS Nano*, 2017, 11(3), 2982-2991.
20. **Dubecký, M., Otyepková, E., Lazar, P., Karlický, F. et al.** Reactivity of Fluorographene: A Facile Way toward Graphene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(8), 1430-1434.
21. **Ge, L., Li, Q., Wang, M., Ouyang, J. et al.** Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity. *International Journal of Nanomedicine*, 2014, 9(1), 2399-2407.
22. **Zhang, XF., Liu, ZG, Shen, W. a Gurunathan, S.** Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, 2016, 17(9), 1534.
23. **Soukupová, J., Kvítek, L., Panáček, A., Nevěčná, T. et al.** Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles (NPs) prepared via modified Tollens process. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111(1), 77-81.
24. **Prabhu, S., a Poulse, E.K.** Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*, 2012, 2(32), 1-10.
25. **Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář M. et al.** Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33), 16248-16253.
26. **Tran, Q.H., Nguyen, V.Q. a Le AT.** Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 4(3), 1-20.
27. **Nzekwe, I.T., Agubata, CH.O., Umeyor, CH.E., Okoye, I.E. et al.** Synthesis of Silver Nanoparticles by Sodium Borohydride Reduction Method: Optimization of Conditions for High Anti-staphylococcal Activity. *British Journal of Pharmaceutical Research*, 2016, 14(5), 1-9.

28. **Bastús, N.G., Merkoçi, F., Piella, J. a Puentes, V.** Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(9), 2836-2846.
29. **Panáček, A., Kvítek, L., Smékalová, M., Večeřová, R. et al.** Bacterial resistance to silver nanoparticles and how to overcome it. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(1), 65-71.
30. **Homola, J., Yee, S.S. a Gauglitz, G.** Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, 54(1-2), 3-15.
31. **Schaadt, D.M., Feng, B. a Yu, E.T.** Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(6), 063106.
32. **Lara, H.H., Ayala-Núñez, N.V., Ixtapan-Turrent, L. a Rodríguez-Padilla, C.** Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1. *Journal of Nanobiotechnology*, 2010, 8(1).
33. **Suchomel, P., Panáček, A., Pruček, R., Zbořil, R. et al.** Synthesis of Small Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity in 4-Nitrophenol Reduction. in *Nanocon 2013*, 5th international conference 225–231 (Tanger LTD, 2014).
34. **Zhai, HJ., Sun, D.W. a Wang, HS.** Catalytic Properties of Silica/Silver Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6(7), 1968-1972.
35. **Ai, L., Yue, H. a Jiang, J.** Environmentally friendly light-driven synthesis of Ag nanoparticles in situ grown on magnetically separable biohydrogels as highly active and recyclable catalysts for 4-nitrophenol reduction. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(44), 23447-23453.
36. **Hervés, P., Pérez-Lorenzo, M., Liz-Marzán, L.M., Dzubiella, J. et al.** Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(17), 5577–5587.
37. **Hussain, F., Shaban, S.M., Kim, J. a Kim, DH.** One-pot synthesis of highly stable and concentrated silver nanoparticles with enhanced catalytic activity. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(6), 988-995.

38. **Sukumaran, S.S., Rekha, C.R., Resmi, A.N., Jinesh, K.B. et al.** Raman and scanning tunneling spectroscopic investigations on graphene-silver nanocomposites. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2018, 3(3), 353-358.
39. **Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X. et al.** Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*, 2011, 7(14), 1876-1902.
40. **Liu, S., Tian, J., Wang, L. a Sun, X.** Microwave-assisted rapid synthesis of Ag nanoparticles/graphene nanosheet composites and their application for hydrogen peroxide detection. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(10), 4539-4548.
41. **Pasricha, R., Gupta, S. a Srivastava, A.K.** A Facile and Novel Synthesis of Ag-Graphene-Based Nanocomposites. *Small*. 2009, 5(20), 2253-2259.
42. **Han, XW., Bi, S., Zhang, W. a Yang, Z.** One-step fabrication of highly dispersed Ag nanoparticles decorated N-doped reduced graphene oxide heterogeneous nanostructure for the catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 574, 69-77.
43. **Designua.** Tyndall effect in colloidal solution light beam is visible. This is due to the colloidal particles absorb light energy and then emit it in all directions. In: *Shutterstock* [online]. [cit 2020-03-13]. Dostupné z WWW: <https://www.shutterstock.com/cs/image-vector/tyndall-effect-colloidal-solution-light-beam-391233595>
44. Graphene. In: *Jobilize* [online]. [cit. 2020-03-13]. Dostupné z WWW: <https://www.jobilize.com/nanotechnology/test/graphite-oxide-graphene-by-openstax>
45. **Bartovská, L.** *Chemická kinetika*. Ver. 1. Praha : VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-670-8.
46. **MOORE, W.J.** *Fyzikální chemie*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1981.
47. **Liu, J., Ran, Ch., Pu, Y., Wang, JX. et al.** Silver/graphene nanocomposites as catalysts for the reduction of p -nitrophenol to p -aminophenol: Materials preparation and reaction kinetics studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 95(7), 1297-1304.
48. **Panáček, A., Pucek, R., Hrbáč, J., Nevěčná, T. et al.** Polyacrylate-Assisted Size Control of Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(3), 1332-1339.

49. **Thu, T.V., Ko, P.J., Phuc, N.H.H. a Sandhu., A.** Room-temperature synthesis and enhanced catalytic performance of silver-reduced graphene oxide nanohybrids. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(10), 1975.
50. **Wen, Ch., Shao, M., Zhuo, S., Lin, Z. et al.** Silver/graphene nanocomposite: Thermal decomposition preparation and its catalytic performance. *Materials Chemistry and Physics*. 2012, 135(2-3), 780-785.
51. **Chi, Y., Tu, J., Wang, M., Li, X. et al.** One-pot synthesis of ordered mesoporous silver nanoparticle/carbon composites for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014, 423, 54-59.
52. **You, JG., Shanmugam, Ch., Liu, YW., Yu, ChJ. et al.** Boosting catalytic activity of metal nanoparticles for 4-nitrophenol reduction: Modification of metal naoparticles with poly(diallyldimethylammonium chloride). *Journal of Hazardous Materials*. 2017, 324, 420-427.
53. **Bi, Y., Lu, G.** Morphology-controlled Preparation of Silver Nanocrystals and Their Application in Catalysis. *Chemistry Letters*. 2008, 37(5), 514-515.

Seznam obrázků

Obrázek č. 1: Nárazy molekul disperzního prostředí do koloidní částice (A) – upraveno dle ¹ ; schéma Brownova pohybu částice (B) – upraveno dle ⁵	17
Obrázek č. 2: Znázornění Tyndallova jevu – upraveno dle ⁴³	23
Obrázek č. 3: Rozložení iontů a průběh potenciálu v elektrické dvojvrstvě – upraveno dle ⁹ ..	24
Obrázek č. 4: Porovnání časové změny koncentrace výchozí látky pro reakci prvního a druhého řádu – upraveno dle ⁹	31
Obrázek č. 5: Hexagonální mříž grafenu ⁴⁴	34
Obrázek č. 6: Pokles absorpčního maxima 4-nitrofenolu při 400 nm a zvyšování absorpčního maxima 4-aminofenolu při 300 nm v důsledku redukce tetrahydridoboritanem sodným ³⁶	39
Obrázek č. 7: 0,01 % roztok PDDA s 1 ml kyanografenu	46
Obrázek č. 8: Vysušený kompozit č. 9	46
Obrázek č. 9: Odlišné zbarvení připravených disperzí v závislosti na přidaném objemu citranu v ml	49
Obrázek č. 10: TEM snímek vzorku disperze s přídavkem citranu 0,75 ml	51
Obrázek č. 11: TEM snímek vzorku disperze s přídavkem citranu 1,25 ml	52
Obrázek č. 12: TEM snímek vzorku disperze s přídavkem citranu 4 ml	53
Obrázek č. 13: TEM snímek vzorku disperze s přídavkem citranu 5 ml	53
Obrázek č. 14: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přídavkem citranu 0,25 ml (A); 0,50 ml (B)	54
Obrázek č. 15: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou polymeru PDDA a přídavkem citranu 0,75 ml	55
Obrázek č. 16: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přídavkem citranu 1 ml (A); 1,25 ml (B)	55
Obrázek č. 17: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přídavkem citranu 2 ml	56
Obrázek č. 18: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přídavkem citranu 3 ml	56
Obrázek č. 19: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přídavkem citranu 4 ml	57
Obrázek č. 20: TEM snímek kompozitu stříbra a grafenu s mezivrstvou PDDA a přídavkem citranu 5 ml	57