

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy



Příprava a charakterizace zlatých nanočástic a studium
jejich katalytické aktivity

Preparation and characterization of gold nanoparticles and
study of their catalytic activity

Student:

Bc. Marta Natšínová

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Gabriela Kratošová, Ph.D.

Ostrava 2014

Zadání diplomové práce

Student:	Bc. Marta Natšínová
Studijní program:	N3942 Nanotechnologie
Studijní obor:	3942T001 Nanotechnologie
Téma:	Příprava a charakterizace zlatých nanočástic a studium jejich katalytické aktivity Preparation and characterization of gold nanoparticles and study of their catalytic activity

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je příprava kompozitního materiálu tvořeného zlatými nanočásticemi kotvenými na silikátové matici rozsívkových schránek a charakterizace materiálu s ohledem na jeho další využití v katalytických aplikacích. Součástí diplomové práce bude:

1. Literární rešerše zaměřená na aplikace zlatých nanočástic v heterogenní katalýze redoxních reakcí.
2. Realizace experimentů biosyntézy zlatých nanočástic s rozsívkami *Diademsis gallica*, charakterizace připraveného materiálu dostupnými analytickými metodami, studium katalytické aktivity materiálu ve vybrané modelové reakci a interpretace získaných dat.
3. Diskuze výsledků a posouzení vhodnosti použití daného materiálu v katalýze vybrané modelové reakce.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Kratošová, G., Vávra, I., Horská K., Životský O., Němcová, Y., Bohunická M., Slabotinský, J., Rosenbergová, K., Schröfel, A.: Synthesis of Metallic Nanoparticles by Silica Based Algae – Outline, Prospect and Applications In: Sustainable Green Synthesis of Nanoparticles (Ed: Mahendra Rai and Clemens Posten), Springer Verlag (v tisku)
2. Schröfel A., Kratošová G.: Biosynthesis of metallic nanoparticles and their application, In: Intracellular Delivery: Fundamentals and Applications (Ed: Aleš Prokop), Springer Verlag, 2011
3. Design of Heterogeneous Catalysts (Ed: Umit S. Ozkan), Wiley-VCH, Vyd. 1., 2009, 340 str., ISBN-10: 3527320792.
4. Catalysis (Ed: James J Spivey, Mayank Gupta, Yi-Fan Han), ISBN: 978-1-84973-375-5, eISBN: 978-1-84973-477-6, DOI:10.1039/9781849734776

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Gabriela Kratošová, Ph.D.**

Datum zadání: 11.11.2013

Datum odevzdání: 15.05.2014



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium

Místopřísežné prohlášení

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci na téma *Příprava a charakterizace zlatých nanočástic a studium jejich katalytické aktivity* vypracovala samostatně a uvedla jsem veškeré použité podklady a literaturu.

V Ostravě...*15. 5. 2014*.....

Marta Nalotová
.....

Podpis

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji že,

- jsem byla seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě..... 15. 5. 2014

..... Marta Natšínová'

Podpis

Jméno a příjmení autora práce:

Bc. Marta Natšínová

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Čáslavská 9/1825, Český Těšín

PSČ: 737 01



Poděkování

*Práce vznikla za finanční podpory SGS, číslo projektu **SV 7303311/2101** „Bionanokompozity na bázi ušlechtilých kovů – účinné „low cost“ materiály pro katalýzu“*

*Tato práce byla vypracována dále s podporou projektu Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. **CZ.1.07/2.3.00/20.0074** podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, financovaného ze strukturálních fondů EU a státního rozpočtu ČR. Děkuji především paní Ing. Gabriele Kratošové, Ph.D. za poskytnuté konzultace při přípravě mé diplomové práce.*

Na tomto místě věnuji velké poděkování za cenné rady a přátelský přístup doc. Mgr. Janě Kukutschové, Ph.D. Děkuji dále paní prof. Ing. Lucii Obalové, Ph.D. a Ing. Žanetě Chromčákové za odborné konzultace a spolupráci při prováděných testech. Poděkování rovněž patří panu Ing. Ivo Vávrovi, CSc. a panu Mgr. et BcA. Adamu Schröfelovi, Ph.D. za spolupráci při charakterizaci kompozitu metodou transmisní elektronové mikroskopie. Paní Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D., Mgr. Pavlíně Peikertové a Ing. Haně Barošové děkuji za pomoc a konzultaci výsledků získaných při měření metodami RTG-difrakce a IR spektroskopie.

Zvláštní poděkování patří všem, kteří mi při zpracování diplomové práce poskytli vhodné zázemí plné podpory.

Anotace

Diplomová práce shrnuje aplikace zlatých nanočástic jako katalyzátorů při oxidaci oxidu uhelnatého. Literární rešerše potvrzuje aplikační potenciál nanočástic zlata kotvených na SiO₂. Náplní experimentální části byla příprava nanočástic zlata kotvených na křemičité matrici biosyntézou a testování jejich katalytické aktivity v modelové reakci oxidace CO. Kultura rozsivek *Diadasmus gallica* byla smíchána s 1 mM roztokem soli zlata. Mikroorganismy slouží jako redukční i kotvící činidlo zároveň. Biosyntéza probíhala při 5 °C a 25 °C. Připravené kompozity byly charakterizovány pomocí TEM, RTG-difrakce, IR spektroskopie, ICP-AES a po kalcinaci byla studována a porovnána jejich katalytická aktivita při oxidaci CO.

Klíčová slova: biosyntéza, nanozlato, heterogenní katalýza, oxidace CO,

NATŠINOVÁ, M. *Příprava a charakterizace zlatých nanočástic a studium jejich katalytické aktivity*. Ostrava 2014. Diplomová práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava, Univerzitní studijní programy. Vedoucí práce: Ing. Kratošová Gabriela, Ph.D.

Annotation

Diploma thesis summarizes application of gold nanoparticles as catalysts in oxidation of carbon monoxide. Review confirms application potential of nanogold supported on SiO₂. Experimental part describes the preparation of gold nanoparticles supported on silica matrix by biosynthesis and testing of catalytic activity in model reaction – CO oxidation. Biomass of *Diadasmus gallica* was mixed with 1 mM gold salt solution. Microorganisms act as reducing and capping agent. Biosynthesis takes place in 5 °C and 25 °C. Prepared bionanocomposites were characterized by TEM, XRPD, IR spectroscopy, ICP-AES and after calcinations their catalytic activity in CO oxidation was observed and evaluated.

Key words: biosynthesis, nanogold, heterogeneous catalysis, CO oxidation,

NATŠINOVÁ, M. *Preparation and characterization of gold nanoparticles and study of their catalytic activity*. Ostrava 2014. VŠB – Technical University of Ostrava, University Study Programmes. Thesis supervisor: Ing. Kratošová Gabriela, Ph.D.

OBSAH

Seznam použitých zkratk a symbolů	9
1 Úvod	10
2 Teoretická část - heterogenní katalýza a katalyzátory	11
2.1 Základní pojmy	11
2.2 Oxidace CO a katalyzátory na bázi zlata	12
2.2.1 Mechanismus oxidace CO	13
2.2.2 Efekt velikosti a morfologie nanočástic.....	16
2.2.3 Role nosiče a aditiv	19
2.2.4 Vliv metody přípravy	21
3 Experimentální část	26
3.1 Biosyntéza	26
3.1.1 <i>Diadsmis gallica</i> a její kultivace	27
3.1.2 Modifikace biosyntézy – vliv koncentrace biomasy	28
3.1.3 Příprava biokompozitů – vliv teploty na velikost nanozlata	29
3.2 Metody využití při charakterizaci připravených vzorků	29
3.2.1 Vizuální hodnocení	29
3.2.2 TEM	30
3.2.3 Obrazová analýza	30
3.2.4 ICP-AES.....	31
3.2.5 IR spektroskopie	31
3.2.6 RTG difrakce	31
3.3 Katalytická oxidace CO	31
4 Výsledky a diskuse	34
4.1 Výsledky modifikace biosyntézy	34
4.2 Biosyntéza vzorků DG/Au(25) a DG/Au(5)	35
4.3 Charakterizace připravených kompozitů	36
4.3.1 Vizuální hodnocení biokompozitních materiálů.....	36
4.3.2 Charakterizace vzorků pomocí TEM.....	37
4.3.3 Distribuce velikosti nanočástic v připravených vzorcích.....	38
4.3.4 Stanovení obsahu zlata v kompozitech pomocí ICP-AES.....	40

	8
4.3.5 Studium změn ve vzorcích využitím IR spektroskopie	41
4.3.6 Studium připraveného nanozlata s využitím RTG-difrakce	43
4.4 Katalytická oxidace CO	44
4.4.1 Stanovení chyby měření	44
4.4.2 Stanovení konverze CO	44
4.4.3 Charakterizace kompozitů po katalýze	46
5 Závěr	50
6 Literatura	52
Seznam příloh.....	56
Seznam obrázků	57
Seznam tabulek.....	59

Seznam použitých zkratk a symbolů

c	koncentrace oxidu uhelnatého na výstupu z reaktoru; [ppm]
c_0	koncentrace oxidu uhelnatého na vstupu do reaktoru; [ppm]
n_i	počet částic v i -té velikostní třídě; [-]
N	celkový počet částic; [-]
q_0	počtově vážená distribuce – hustota pravděpodobnosti; [-] nebo [%]
σ	směrodatná odchylka; [nm]
x_i	průměrná velikost (ekvivalentní průměr) částic v i -té velikostní třídě; [nm]
\bar{x}_A	aritmetický průměr; [nm]
X_{CO}	konverze oxidu uhelnatého; [-] nebo [%]
ATPS	aminopropyltriethoxysilan
BCC	kubická prostorově centrovaná mříž (z <i>angl.</i> „Body Centred Cubic“)
CVD	chemická depozice par (z <i>angl.</i> „Chemical Vapour Deposition“)
DG	<i>Diadsmis gallica</i>
DP	depozičně-precipitační proces (z <i>angl.</i> „Deposition-Precipitation“)
FCC	kubická plošně centrovaná mříž (z <i>angl.</i> „Face Centred Cubic“)
HMS	hexagonální mezoporézní SiO ₂ (z <i>angl.</i> „Hexagonal Mesoporous Silica“)
ICP-AES	atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (z <i>angl.</i> „Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy“)
KČ	koordinací číslo
MCM	komerčně dostupná série mezoporézních materiálů obsahujících oxid křemičitý (z <i>angl.</i> „Mobil Composition of Matter“)
MO _x	redukovatelný oxid kovu; M = kov (z <i>angl.</i> „Metal“)
MS	magnetronové naprašování (z <i>angl.</i> „Magnetron Sputtering“)
PGM	kovy platinové skupiny (z <i>angl.</i> „Platinum Group Metals“)
PLD	pulzní laserová depozice (z <i>angl.</i> „Pulsed Laser Deposition“)
PVD	fyzikální depozice par (z <i>angl.</i> „Physical Vapour Deposition“)
SEM	skenovací elektronový mikroskop (z <i>angl.</i> „Scanning Electron Microscopy“)
TCD	tepelně vodivostní detektor (z <i>angl.</i> „Thermal Conductivity Detector“)
TEM	transmisní elektronový mikroskop (z <i>angl.</i> „Transmission Electron Microscopy“)
TZL	tuhé znečišťující látky
VOC	těkavé organické látky (z <i>angl.</i> „Volatile Organic Compounds“)
WC	kultivační médium (zkratka z „Wright’s Chu“)
XRPD	rentgenová prášková difrakce (z <i>angl.</i> „X-Ray Powder Diffraction“)

1 Úvod

Počátkem 19. století bylo zjištěno, že řada chemických reakcí se může uskutečnit pouze za přítomnosti látky (později nazvané katalyzátor), která se v průběhu reakce ve své podstatě nemění. Od tohoto objevu jsou katalytické reakce hojně zkoumány a současně jsou využívány v řadě nejen průmyslových aplikací, např. při výrobě energie, objemových struktur i chemikálií s jemnou strukturou, v potravinářském průmyslu, v ochraně životního prostředí. Odhaduje se, že až 90 % komerčních chemických produktů je vyráběno katalyzovanými procesy [1], [2].

V 80. letech 20. století došlo k objevu neočekávaných katalytických vlastností zlata. Zlato v „bulk“ podobě je katalyticky nečinné, avšak v nanorozměrech nabývá schopnost katalyzovat řadu reakcí, a to dokonce za nižších teplot než mnohé běžně dostupné katalyzátory [1]. Známými a často využívanými katalyzátory jsou zejména Pt a Pd. Ve srovnání s nimi je zlato atraktivnější díky své snazší dostupnosti, relativně nízké a stabilní ceně. Od objevu katalytických vlastností zlata se vědci zaměřují na efektivitu a způsob přípravy vysoce aktivních katalyzátorů s obsahem zlatých nanočástic [3], [4].

Zlaté nanočástice lze připravit mimo jiné i biosynteticky s využitím živých mikroorganismů. Biosyntéza jakožto jednoduchá, levná a ekologicky šetrná metoda přípravy nanočástic byla podrobněji popsána již v bakalářské práci *Aplikace biosyntetizovaných nanočástic a nanokompozitů*. Tato diplomová práce volně navazuje na bakalářskou práci, ve které byl připravený kompozit s obsahem zlatých nanočástic testován při katalytické degradaci N_2O .

Cílem diplomové práce je pomocí hnědých řas *Diademsis gallica* připravit kompozitní materiál obsahující zlaté nanočástice kotvené na křemičitých schránkách těchto řas, charakterizovat jej dostupnými metodami a zejména zdokumentovat katalytickou aktivitu při modelové reakci, a to oxidaci CO. Výsledky budou zhodnoceny a diskutovány na základě literární rešerše, která je nezbytnou součástí této práce.

2 Teoretická část - heterogenní katalýza a katalyzátory

2.1 Základní pojmy

Katalýza je proces, při němž dochází k ovlivňování rychlosti chemické reakce katalyzátorem. Převážně se rozděluje na katalýzu homogenní, kdy jsou reaktanty a katalyzátor ve stejné fázi a heterogenní, kdy se v reakci uplatňují katalyzátory v jiné fázi, nejčastěji pevné [1], [2]. Je nutno zmínit, že existuje také skupina biokatalyzátorů. Jedná se o enzymy, které jsou přítomny v buňkách a podléjí se na všech životně důležitých procesech v tělech organismů [5]. Díky těmto vlastnostem mohou rovněž samotné živé organismy (například mikroorganismy) působit jako katalyzátory.

Heterogenní katalýza je obecně cyklický proces, který se skládá nejméně ze tří kroků: adsorpce reaktantů na katalytický povrch, reakce na povrchu a desorpce produktů. Síla interakce reaktantů a produktů s katalyzátorem je jedním z klíčových faktorů katalyzované reakce. Pokud je interakce příliš slabá, katalytický povrch není schopný rozštěpit vazbu molekul. Naopak při silné interakci dochází k zanesení povrchu katalyzátoru (tzv. otrávení)[1].

Katalyzátor je definován jako látka, která zvyšuje rychlost reakce bez toho, aby byla v průběhu reakce spotřebována [1]. Existují také tzv. negativní katalyzátory neboli inhibitory, které naopak rychlost reakce snižují [5]. V případě katalyzátorů lze rozlišovat tzv. aktivní a inertní složku. Inertní složka vytváří nosič, na kterém je rozptýlena aktivní složka, přičemž jejím hlavním úkolem je zajistit velký specifický povrch katalyzátoru. K aktivní složce se často přidávají malé dávky promotorů, které mají zvyšovat aktivitu, stabilitu nebo selektivitu katalyzátoru [6]. Postupem času se začaly připravovat rovněž katalyzátory, kde nosič není nutně inertním materiálem. Takovýto aktivní nosič pak do určité míry přispívá ke katalytické aktivitě aktivní složky a navyšuje celkovou účinnost katalyzátoru [7], [8].

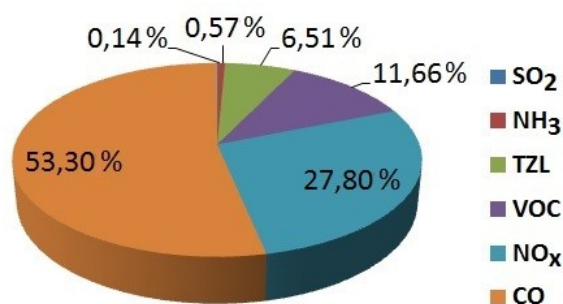
Samotnou přípravou však cesta katalyzátoru do průmyslové praxe nekončí. Katalyzátor nebo způsob jeho přípravy je nutné různě modifikovat za účelem získání co nejaktivnějšího a nejselektivnějšího katalyzátoru pro požadovanou reakci. Důležitá je životnost katalyzátoru, přičemž za dostatečnou životnost se považuje stav, kdy se počáteční vlastnosti v průběhu používání příliš rychle nemění [6].

2.2 Oxidace CO a katalyzátory na bázi zlata

V současné době existuje nepřehledné množství redoxních reakcí katalyzovaných materiály na bázi zlata (např. konverze vodního plynu, úplná a selektivní oxidace oxidu dusíku, oxidace uhlovodíků, oxidace vodíku, hydrogenace cyklohexanu [1], [9], [11], [20], [25]).

Biosynteticky připravený kompozit obsahuje zlaté nanočástice kotvené na silikátové matici rozsivkových schránek. Jako modelová reakce pro testování jeho katalytických vlastností byla vybrána katalytická oxidace oxidu uhelnatého. Literární rešerše je tedy zaměřena na oblast podstatnou pro pochopení souvislostí předkládané problematiky a primárně souvisí s oxidací CO pomocí katalyzátorů na bázi Au/SiO₂, nebo na materiály s nimi úzce spjaté.

S rostoucím zájmem o katalyzátory na bázi zlata se rozšířila rovněž jejich aplikační oblast. Tyto materiály se využívají například při chemických procesech, vývoji palivových článků a v boji proti znečištění, kdy nejčastěji zmiňovaným ekologickým problémem jsou automobilové emise [1]. Běžně používané katalyzátory nemohou být umístěny v těsné blízkosti motoru, jelikož jsou málo odolné vůči vysokým teplotám, nicméně právě za těchto teplot jsou aktivní. Ihned po nastartování chladného motoru se spolu s uhlovodíky uvolňuje oxid uhelnatý. Při nízkých teplotách nedochází k odbourávání toxických zplodin. Z těchto důvodů je až 60 % emisí vyprodukováno po prvních minutách provozní doby motoru. Ze záznamu emisí hlavních znečišťujících látek v ČR z roku 2007 vyplývá, že CO přispívá ke znečištění největší měrou (viz **Obr. 1**). Na základě výše uvedených faktů vznikl tlak na vývoj odolnějších katalyzátorů s ještě lepšími katalytickými vlastnostmi, které by fungovaly při nízké teplotě a dokázaly by efektivně takto vyprodukovaný CO odbourávat [9], [10].



Obr. 1: Podíl hlavních znečišťujících látek v ČR za rok 2007; TZL = tuhé znečišťující látky, VOC = těkavé organické látky (z *angl.* „Volatile Organic Compounds“); upraveno podle [10]

2.2.1 Mechanismus oxidace CO

Oxid uhelnatý je nebezpečný toxický plyn bez barvy a zápachu, který se obecně vytváří při nedokonalém spalování jakékoli látky obsahující uhlík. Závažně působí na lidský kardiovaskulární systém a brání přenosu kyslíku v těle. CO je emitován hlavně z motorových vozidel, největší množství se přitom tvoří po nastartování, při volnoběhu a v zimním období [10], [11].

Oxid uhelnatý se odbourává oxidací za přítomnosti katalyzátoru a vzniku oxidu uhličitého. Tuto rovnici lze zapsat následovně [1], [9], [10]:



Známymi a často využívanými katalyzátory jsou mimo jiné i prvky platinové skupiny (PGM z *angl.* „Platinum Group Metal“) zejména Pt a Pd. V určitých procesech se navíc používají Cu a Ag, které spolu se zlatem vytváří jednu z triád periodické tabulky [1], [12]. Zajímavostí je, že u všech uvedených prvků lze, stejně jako u zlata, připravit jejich nanočástice biosyntézou z prekursoru daného kovu [13], [14], [15], [16]. Ačkoli má zlato v periodické tabulce podobné umístění, je jeho chemisorpce ve srovnání s výše uvedenými kovy mnohem nižší, a proto bylo zlato dlouho považováno za katalyticky nečinné [1], [3]. Tento fakt byl potvrzen i výpočtem energie potřebné k disociativní chemisorpci kyslíku. Hodnoty těchto energií pro různé přechodné kovy jsou uvedeny na **Obr. 2** Chemisorpce se počítala na stupňovitém BCC (210) povrchu pro Fe, Mo a W, pro další kovy pak na stupňovitém FCC (211) povrchu. Ze všech zvažovaných kovů je zlato jediným s kladnou hodnotou energie potřebné k disociativní chemisorpci. Disociace molekul kyslíku na zlatu je tudíž endotermická. Výsledky korespondují s experimenty, které potvrdily, že pouze na stupňovitém Au (211) nevznikly adsorbované atomy kyslíku (93 kPa, 27 - 177 °C) [4].

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
		-6.30	-5.07	-3.90	-2.51
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
-7.48		-4.62	-4.03	-1.20	-0.65
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
-8.62			-4.65	-2.17	+0.54

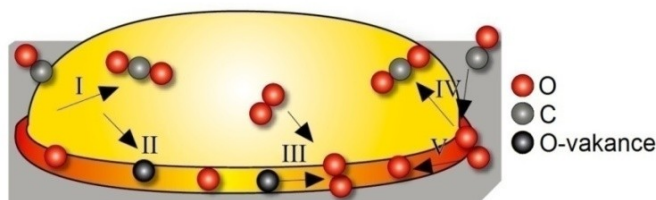
Obr. 2: Hodnoty energie v eV potřebné k disociativní chemisorpci O₂ na povrchu některých přechodných kovů [4]

Změna nastala průlomovou prací Haruty a kol. z roku 1987 [17], která prokazuje, že katalyzátor s obsahem zlatých nanočástic velikosti 2 - 5 nm je vysoce katalyticky aktivní při nízkoteplotní oxidaci CO. Zlato je ve srovnání s PGM levnější a snáze dostupné [1], [3]. Jeho cena dosahuje poloviční hodnoty ceny platiny, což je lákavé zejména pro výrobce automobilů. Největším problémem je migrace a spékání nanočástic zlata, avšak i toto negativum se podařilo eliminovat a výsledkem jsou katalyzátory NS Gold™ firmy Nanostellar [10]. Katalyzátory na bázi kotveného zlata se jeví jako zajímavé pro spoustu dalších průmyslových aplikací, jelikož jsou aktivní pro řadu reakcí za podstatně nižší teploty než tradičně používané katalyzátory [4].

Při nízkoteplotní oxidaci CO pomocí PGM se pravděpodobně uplatňuje Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus, který zahrnuje reakci mezi adsorbovaným CO a adsorbovaným O, což lze popsat následujícími mezikroky [9]:



Mechanismus reakce pro katalyzátor na bázi zlata není zcela objasněn. Předpokládá se však, že v případě zlatých nanočástic kotvených na oxidické matrici jsou jednotlivé kroky stejné jako výše zmiňované, které popisují mechanismus při použití PGM [1], [9]. Předpokládaný průběh katalytického cyklu zachycuje **Obr. 3**. Molekula CO se naváže na zlato a po reakci s dostupným atomem kyslíku vznikne CO₂ (I), což zapříčiní vznik kyslíkové vakance, která se objeví na rozhraní Au/nosič (II). Molekula kyslíku z okolního prostředí se naváže na vzniklou vakanci (III) a interaguje s CO adsorbovaným na povrchu zlaté nanočástice (IV) za vzniku molekuly CO₂ (V), čímž se katalytický cyklus uzavírá [18].



Obr. 3: Schematické znázornění katalytického cyklu adsorpce molekul CO a O₂ a desorpce CO₂ na zlaté nanočástici kotvené na oxidické matrici [18]

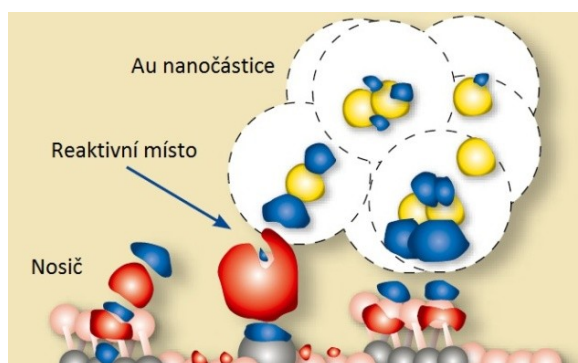
Za aktivní zónu je považována zejména oblast rozhraní Au/nosič [3], [19]. Je zřejmé, že oblast rozhraní je přímo ovlivněna velikostí částice, jejím tvarem a interakcí mezi částicí a nosičem. Jakým způsobem tyto faktory ovlivňují mechanismus a tedy

i katalytickou účinnost katalyzátorů bude popsáno v následujících kapitolách 2.2.2 a 2.2.3.

Nejdiskutovanějším krokem mechanismu katalýzy na zlatých nanočásticích je disociace adsorbovaných molekul O_2 (mezikrok (3)), jelikož zlato není příliš aktivní při štěpení vazby $O-O$ (jak bylo popsáno výše) [9]. Předpokládá se, že původ katalytické aktivity Au bude spočívat v elektronových vlastnostech nanočástic a ve vlivu oxidické matrice. Na různých modelových strukturách Au/nosič byly provedeny výpočty z kvantové mechaniky, na jejichž základě byla zjištěna následující fakta [1], [18].

Pro původ vysoké katalytické aktivity byla jako stěžejní identifikována místa, ve kterých mají atomy kovu nízké uspořádání. Jinak řečeno mají nízké hodnoty koordinačních čísel. Toto číslo označuje počet nejbližších sousedních atomů. Z morfologického hlediska lze na nanoklastrech s nízkým uspořádáním pozorovat mnoho rohů, hran a záhybů. Obvod, kde přisedá klastr na nosič, je pak delší a s délkou rozhraní narůstá i počet zde se vyskytujících aktivních míst [1], [4].

Dále se potvrdil fakt, že Au na rozdíl od jiných kovů reaguje jen s některými molekulami. Nanočástice zlata interaguje například s CO, ale s kyslíkem vstupuje do reakce neochotně. Zlato i kyslík mají vysokou elektronovou afinitu, tudíž mezi sebou „soutěží“ o získání elektronů. Látky, které nemohou reagovat s atomy zlata, mohou být zachyceny matricí, která kotví nanoklastry zlata. Vše nasvědčuje tomu, že se katalytická aktivita rozvíjí právě na rozhraní Au/nosič. Tento mechanismus je znázorněn na **Obr. 4** [18].



Obr. 4: Schematické znázornění původu aktivních míst na rozhraní – výměna elektronů mezi nosičem a zlatými nanočásticemi [18].

Obrázek znázorňuje zlaté nanočástice zachycené na oxidické matrici. Interakce na rozhraní Au/nosič způsobuje, že elektrony proudí z modře vyznačených oblastí na atomech zlata do červených oblastí aniontů oxidické matrice. Katalyticky aktivní místo je

bohaté na elektrony, a proto zde dochází přednostně k adsorpci molekul kyslíku [4], [18]. Disociace molekul a spuštění katalytického cyklu mohou být vyvolány změnou v elektronových stavech zlata. Toho lze pravděpodobně dosáhnout zvýšením teploty (nad 200 °C) nebo kombinací katalyzátoru s oxidem kovu, který bude schopen poskytnout kyslík potřebný pro nastartování katalytického cyklu [20].

I přesto, že existuje předpokládaný mechanismus oxidace CO na zlatých katalyzátorech a jsou známá možná aktivní místa, nebylo jednoznačně určeno, kde k adsorpci molekul CO dochází. Molekuly oxidu uhelnatého mohou být chemisorbovány na Au nanočásticích velikosti 2 - 6 nm, zatímco u částic větších než 15 nm k chemisorpci CO údajně nedochází, jelikož v tomto případě je adsorpční proces vysoce endotermický. Avšak jsou známé případy, kdy jsou katalyticky aktivní větší nanočástice i za nízkých teplot. Přijatelnější variantou je předpoklad, že i v případě molekul CO se, stejně jako u molekul kyslíku, adsorpční místa nacházejí také na obvodu rozhraní Au/podložka, čímž by mohla být vysvětlena aktivita u nanočástic větších rozměrů [19].

Katalytickou aktivitu katalyzátorů na bázi zlata v různých reakcích určuje řada faktorů, které mohou být všeobecně rozděleny do následujících kategorií [1], [12], [21], [22]:

1. Velikost a morfologie částic
2. Druh a role nosiče či aditiv
3. Metoda přípravy (zahrnuje také předúpravu připraveného materiálu)

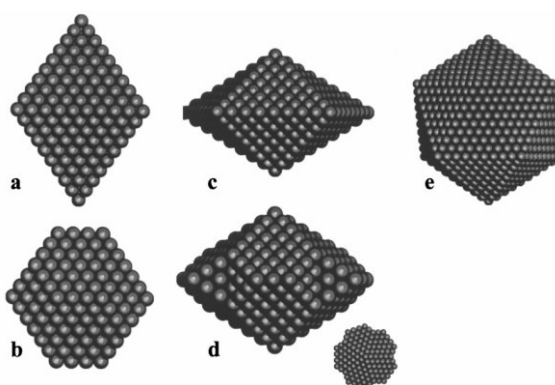
Tyto tři skupiny však nelze striktně rozdělit a jejich vlivy se navzájem prolínají.

2.2.2 Efekt velikosti a morfologie nanočástic

Optimální velikost nanočástic se pro aktivní katalyzátor při nízkoteplotní oxidaci CO pohybuje kolem 3 nm [1], [3], [19], [23], [24], [25], některé zdroje uvádí obecně velikost menší než 10 nm [26]. Určitou katalytickou aktivitu však vykazují i částice o velikosti 30 - 50 nm. Velikost, při které jsou částice zlata katalyticky aktivní, není tedy jednoznačně stanovena. Byla však vymezena určitá oblast v rozmezí 2 - 50 nm, ve které lze považovat nanozlato za katalyticky aktivní. Nutno ještě podotknout, že aktivita nezávisí pouze na velikosti nanočástic, protože ne všechny připravené katalyzátory na bázi nanozlata jsou katalyticky aktivní [24], [27].

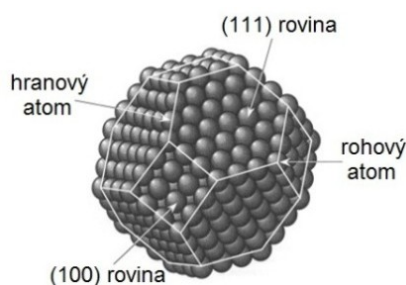
Ačkoli jsou do jisté míry katalyticky aktivní i částice větších rozměrů, ve většině případů byla potvrzena nepřímá úměra mezi katalytickou účinností a velikostí nanočástic. Tento jev lze vysvětlit tak, že redukcí velikosti částic dochází k růstu specifického povrchu, zvětší se zároveň koncentrace míst s nízkým stupněm uspořádanosti (počet hran a rohů) [1].

Dosud byla Au částice aproximována a znázorněna např. jako polokoule (viz **Obr. 3**) nebo koule (viz **Obr. 4**). Ve skutečnosti je její tvar složitější. Morfologie klastrů zlata silně závisí na způsobu přípravy a nelze tedy obecně určit do jakého tvaru se Au nanočástice zformuje. Možných útvarů je nepřeberné množství, nejčastěji zmiňovanými jsou oktaedr (osmistěn), komolý oktaedr, pravidelný dekaedr (desetistěn), komolý dekaedr a struktura dvacetistěnu (viz **Obr. 5**) [28].



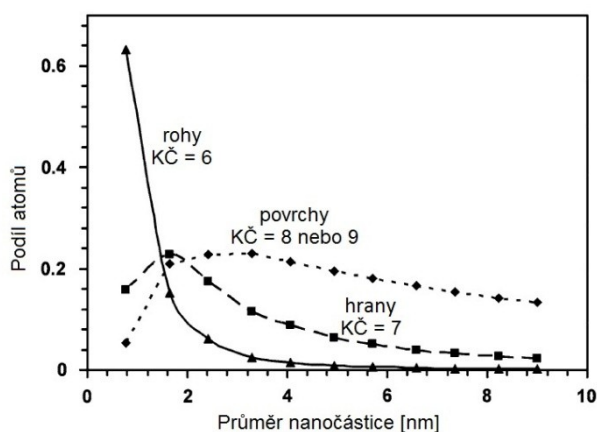
Obr. 5: Několik z nejběžněji se vyskytujících tvarů zlatých nanoklastrů; a) oktaedr, b) komolý oktaedr, c) pravidelný dekaedr, d) komolý dekaedr a e) struktura dvacetistěnu [28]

Detaily tvaru určuje mimo jiné i oxidická matrice tím, jak k ní klastry přisedají. Rozmístění aktivních míst na zlaté nanočástici bude demonstrováno na klastru tvaru komolého oktaedru. V takovémto případě má Au několik možných aktivních míst. Jsou jimi atomy na povrchu rovin (111) a (100), v rozích a na hranách (viz **Obr. 6**). Ukotvením klastru na matrici přibývají aktivní místa na rozhraní mezi nosičem a Au nanočásticí [4].



Obr. 6: Znázornění některých možných aktivních míst na povrchu Au nanočástice tvaru komolého oktaedru [29]

Množství aktivních míst závisí na průměru a tvaru Au nanoklastru. Pomocí výpočtů bylo zjištěno, jak se s velikostí částic mění relativní počet atomů s nízkým uspořádáním. Kalkulace byla provedena pro nanočástice tvaru horní části oktaedru o průměrech mezi 1 - 9 nm kotvené na podložce (viz **Obr. 7**) [4]. Při velikosti nanoklastrů mezi 2 - 5 nm je počet atomů na površích téměř konstantní, zatímco počet atomů v rozích a na hranách klesá. Výpočty prokázaly, že adsorpce CO nebo kyslíku může nastat pouze na atomech s nízkým koordinačním číslem (menším než 7). Usutečnitelná je pouze adsorpce na rohových a hranových atomech, kdežto na atomech povrchu rovin (111) a (100) k ní nedochází (koordinační číslo na rovinách má hodnotu 8 a 9). Z výše uvedeného bylo usouzeno, že dominantní příspěvek ke katalytické aktivitě mají rohové atomy nanočástic s koordinačním číslem 6 [4]. Je nutné zmínit, že v uvedeném výpočtu nebyla zvažována aktivní místa na rozhraní Au/nosič, která hrají při katalytické aktivitě rovněž klíčovou roli.



Obr. 7: Závislost podílu Au atomů v rozích, na hranách a površích rovin na nanoklastru tvaru horní části oktaedru; KČ = koordinační číslo [4]

V některých případech vyvolávají podmínky během procesu (zejména vysoká teplota) v průběhu reakce mobilitu nanočástic kovu a způsobují nevratnou agregaci a spékání nanočástic, což může vést ke snížení, či ztrátě katalytické aktivity. Tento problém je úzce spjat s nanočásticemi kotvenými na inertní matici (více v kapitole **2.2.3**), v jejichž případě není vazebná interakce mezi částicemi a maticí příliš silná. Typickým příkladem je Au vázané na nosiči z SiO₂. Vazebná energie částic zlata k podložce je nižší, než vazba Au–Au, která může vést k nežádoucí agregaci [23].

Růstu velikosti nanočástic lze předejít několika způsoby, konkrétně volbou vhodného nosiče, přidávkem aditiv, nebo metodou přípravy. Tyto faktory budou podrobněji diskutovány v následujících kapitolách.

2.2.3 Role nosiče a aditiv

V případě katalyzátorů na bázi PGM, Cu a Ag je pro přípravu vysoce aktivního katalyzátoru nutné, aby byl kov dobře rozptýlen na nosiči. Předpokládá se, že stejná zákonitost platí pro zlato a důležitou roli hraje tedy samotná disperze připravených nanočástic na povrchu nosiče [3], [12], [25], [26], [31], [32].

Obecně slouží jako univerzální nosič pro nanočástice přechodných kovů matrice z oxidů. Takovéto katalyzátory jsou uplatitelné pro širokou škálu reakcí. Multifunkčnost nosiče by měla vycházet z možnosti dobrého rozptýlení nanočástic po povrchu a z jejich stabilizace, která setrvá i během podmínek reakce. Nosiče, které slouží ke kotvení zlata, můžeme obecně rozdělit do dvou skupin a to na [7], [8], [19], [31]:

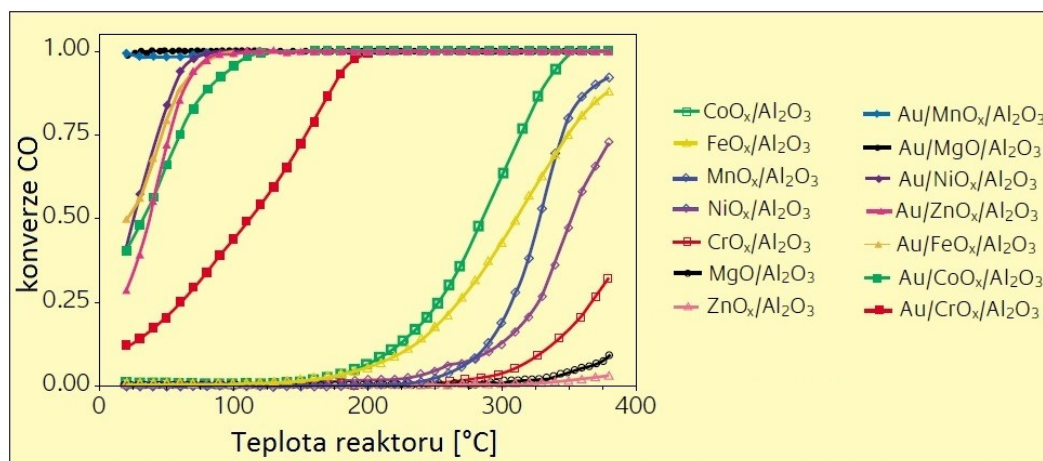
1. Matrice aktivní (redukovatelné) – např. Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2
2. Matrice neaktivní (inertní) – např. Al_2O_3 , SiO_2

Aktivní matrice převážně zahrnují redukovatelné oxidy kovů s proměnlivým valenčním stavem, které se dají poměrně snadno redukovat. Jsou obecně schopny ukládat kyslík v prostředí na něj bohatém, nebo naopak jej uvolňovat při jeho nedostatku [8]. Katalyzátory obsahující nosiče z první skupiny se jeví jako vhodnější, jelikož podle dosud provedených studií dosahují při oxidaci CO vyšší konverze [7].

Vlivem nízké katalytické aktivity a obtížím při syntéze zlatých nanočástic na kyselém oxidu křemičitém, se přestal SiO_2 téměř používat. Je zde ale řada výhod proč tento materiál jako nosič použít – tepelná stabilita, chemická inertnost, excelentní mechanické vlastnosti, stabilita v kyselém prostředí [30], [31], [32]. Stabilizaci nanočástic lze v případě katalyzátoru Au/SiO_2 upravit přidáním promotorů, rovněž nízká účinnost při oxidaci CO není neřešitelným problémem. Přidání byť jen malého množství aktivních oxidů (FeO_x , TiO_2 , CeO_2) k amorfnímu či mezoporeznímu SiO_2 s kotveným zlatem vede ke zvýšení katalytické aktivity [19], [32]. Přídavný oxid nejenže posiluje elektronové interakce, ale také stabilizuje zlaté nanočástice. Mimo to přidáním redukovatelného oxidu k Au/SiO_2 dochází ke zvětšení reaktivního obvodu, a to způsobuje zvýšení aktivity při oxidaci CO [19].

Při nízkých teplotách konverze jsou více aktivní multisložkové katalyzátory. Například v případě zkombinování čistého neaktivního Al_2O_3 s redukovatelnými oxidy kovů (MO_x) vzrostala aktivita při oxidaci CO v pořadí MgO a $\text{ZnO}_x \ll \text{CrO}_x < \text{NiO}_x < \text{MnO}_x < \text{FeO}_x < \text{CoO}_x$ (viz **Obr. 8**). Přidání MO_x k $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ značně ovlivnilo konverzi CO

v nízkoteplotní oblasti (viz **Obr. 8**), přičemž předtím nebyl žádný z oxidů při nízkých teplotách (pod 200 °C) aktivní [9].



Obr. 8: Vliv přídavku MO_x na katalytickou aktivitu Al_2O_3 a $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9]

Zmíněným problémovým krokem u mechanismu oxidace CO je disociace adsorbovaných molekul kyslíku, které jsou při pokojové teplotě stabilní. Tento problém může vyřešit přídavek MO_x , který je schopen poskytnout kyslík potřebný pro zahájení reakce. Reakce může nastat na rozhraní Au/MO_x , kde se do těsné blízkosti dostane CO molekula adsorbovaná na zlaté nanočástici s kyslíkem uvolněným z MO_x . Na oxidu kovu vznikne po kyslíku vakance, která následně reaguje s molekulou kyslíku z okolního prostředí a katalytický cyklus je kompletní [9], [19].

Synergický efekt s redukovatelnými kovovými oxidy byl pozorován také dříve pro PGM kovy, přesněji Pt a Pd. Jednu z nejvyšších katalytických aktivit při odbourávání CO vykazoval katalyzátor $\text{Pt}/\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$, kdy byl CO oxidován již při pokojové teplotě. Samotná Pt je naopak pro danou reakci až do 200 °C téměř neaktivní, protože celý povrch platiny je inhibován molekulami CO. Na multikomponentních Pt katalyzátorech k inhibici molekulami CO nedochází, jelikož kyslík potřebný k reakci poskytuje právě MO_x [9].

Zajímavé výsledky přinesla nedávno publikovaná studie, kde jako matrice zlatých nanočástic sloužil SiO_2 extrahovaný z přírodního jílu. Tento Au/SiO_2 katalyzátor vykazoval vysokou účinnost při oxidaci CO. Kompozit byl připraven precipitací, přesněji jednoduchým přidáním HAuCl_4 k alkalickému roztoku s obsahem SiO_2 . Ionty Al^{3+} představující nečistoty obsažené v extrahované silice hrají významnou roli zejména při zvýšení disperze částic. Spíše než na čistém SiO_2 byly nanočástice zlata lokalizovány kolem iontů hliníku. Au jen slabě interaguje se záporným povrchem siliky, naopak

nečistoty v podobě hlinitých kationtů mohou silně navázat zformované nanočástice, a tím je také stabilizovat [32].

V nedávné době se začaly pro katalytické aplikace zvažovat také pilarované jíly. Po procesu pilarování vznikají chemicky a termicky stabilní jíly, které mají proti původním jílům větší mikroporozitu a specifický povrch. Právě zvýšení mikroporozity může usnadnit formování a kotvení nanočástic zlata v těchto porézních strukturách. Navíc přidání Fe, Ce, Al iontů během procesu pilarování může zvýšit katalytickou účinnost výsledného katalyzátoru. Pro přípravu katalyzátorů byly použity různé velikostní frakce jíků (např. $\leq 2\mu\text{m}$, $\leq 50\mu\text{m}$ a $\leq 150\mu\text{m}$), jejichž příprava byla časově náročná. Výsledky prokázaly, že velikostní frakce téměř neovlivňuje množství a velikost formovaných nanočástic zlata. Pro přípravu katalyzátorů mohou být tudíž využity přírodní jíly bez zdoluhavé separace určité velikostní frakce. Největší vliv na vlastnosti výsledného katalyzátoru má povaha samotného jílu. Jako jílové matrice byly již zkoumány například bentonit, montmorillonit a sepiolit [33].

2.2.4 Vliv metody přípravy

Právě zcela neobjasněný mechanismus oxidace CO na katalyzátorech s obsahem zlatých nanočástic vede k tomu, že při řadě zdánlivě podobných technik přípravy vznikají materiály s velmi rozdílnými katalytickými aktivitami [27]. Je však zřejmé, že metoda přípravy přímo ovlivňuje velikost a morfologii částic a způsob jejich kotvení na nosiči [4]. Au/SiO₂ katalyzátory mohou být velmi aktivní při oxidaci oxidu uhelnatého a jejich katalytická aktivita silně závisí na technice syntézy [30].

Mezi nejčastější metody přípravy katalyzátorů na bázi zlata kotveného na nosiči se řadí impregnační metody, depozičně-precipitační proces (DP, z *angl.* „Deposition-Precipitation“) a chemická depozice par (CVD, z *angl.* „Chemical Vapour Deposition“) využívající různé prekurzory zlata [21], [24]. Impregnační proces nebyl pro přípravu těchto katalyzátorů zatím příliš efektivní. Au kotvené na silice připravené pomocí DP nemělo dobré katalytické vlastnosti ve srovnání s nosiči majícími redoxní vlastnosti (např. Fe₂O₃). Impregnace a precipitace jsou metody, které v případě nosiče SiO₂ nevedou k příliš efektivním výsledkům pravděpodobně proto, že záporně nabitý povrch siliky není kompatibilní s anionty AuCl₄⁻ (v případě prekurzoru HAuCl₄). Tento problém byl potlačen například přidáním amonného roztoku, který vedl ke vzniku kladně nabitých aminokomplexů zlata. Komplexy s kladným nábojem snadno reagují se záporně nabitým povrchem SiO₂. Dalším způsobem je funkcionalizace povrchu SiO₂

aminoskupinami například z ATPS (aminopropyltriethoxysilan), které také zvyšují účinnost adsorpce prekursoru zlata z roztoku. Podobný efekt má také aplikace močoviny jako aditiva, ale v tomto případě vznikají daleko větší částice než při použití amonného roztoku [21], [34].

CVD použitá u komerčně dostupných materiálů MCM-41¹ (z *angl.* „Mobil Composition of Matter“) vedla k tvorbě katalyzátorů s překvapivě vysokou aktivitou. Nevýhodou je však příliš drahý prekursor zlata [21]. Au/SiO₂ katalyzátor připravený chemickou depozicí par vyvolal 50% konverzi CO již při -46 °C. Tento katalyzátor byl aktivnější při nižší teplotě než Au kotvené na TiO₂ nebo Al₂O₃ i přesto, že obsahoval větší nanočástice. Navíc bylo zjištěno, že zavedení vody do reakčního proudu může v případě vzorků připravených CVD vést k řádovému zvýšení katalytické oxidace CO [30].

Na systém Au/SiO₂/Si(100) s nízkou katalytickou aktivitou byl pomocí pulzní laserové depozice (PLD z *angl.* „Pulsed Laser Deposition“) nanesen oxid železa v nesouvislé vrstvě, tímto způsobem byl připraven multisložkový katalyzátor FeO_x/Au/SiO₂/Si(100). Následkem zformování FeO_x/Au rozhraní značně vzrostla aktivita nově připraveného katalyzátoru, a to bez ohledu na opačné pořadí depozice oxidu na zlato. Takto vytvořené rozhraní je nazýváno jako inverzní. Při druhém pokusu byl sledován vliv na účinnost při nanesení kompaktní vrstvy oxidu železa. Pomocí PLD byla na Au/SiO₂/Si(100) nanesena 5 - 10 nm silná vrstva FeO_x. Tímto způsobem připravený katalyzátor vykazoval ještě vyšší aktivitu než výše uvedený FeO_x/Au/SiO₂/Si(100) s nesouvislou vrstvou oxidu železa [19].

Další postup zahrnoval přípravu oxidu železa na SiO₂/Si(100) a až následnou depozici zlata pomocí PLD. Systém Au/FeO_x/SiO₂/Si(100) vykazoval vyšší aktivitu při oxidaci CO než Au/SiO₂/Si(100). Novým poznatkem však byl prudký pokles aktivity Au/FeO_x/SiO₂/Si(100) po ošetření vzorku vodíkem. V difraktogramu nově vytvořeného kompozitu se objevily pásy magnetitu. Ačkoli došlo ke změně velikosti částic z 3,9 nm na 5,1 nm, jejich nárůst nebyl příliš velký. Snížení aktivity může být připisováno změně krystalického stavu struktury oxidu železa ve vzorku. V případě kombinace katalyzátorů s aktivním oxidem se pro zaručení vysoké katalytické aktivity jako nezbytné jeví, aby měl přídatný oxid amorfni charakter [19].

¹ MCM je označení pro sérii mezoporézních materiálů obsahujících amorfni SiO₂ s uspořádáním na dlouhou vzdálenost, kde vytváří síť pórů s jednotnou, dobře kontrolovatelnou velikostí a velkým specifickým povrchem [35].

Amorfní charakter může být zachován při vytvoření inverzního rozhraní. Tento fakt potvrdil pokus s oxidem ceru. Při deponování CeO_x na samotný nosič $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ difraktogramy potvrdily přítomnost krystalické fáze. Zatímco při interakci oxidu ceru se zlatem za vzniku kompozitu $\text{CeO}_x/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ si oxid ceru zachoval amorfní charakter [19]. Přídavný CeO_x navyšuje efektivitu disperze Au na SiO_2 a navíc vysoce rozptýlené nanočástice ukotví. Metoda modifikace inertního oxidu křemičitého malým množstvím aktivního oxidu představuje jednoduché řešení, jak připravit vysoce aktivní katalyzátor na bázi zlata obsahující SiO_2 jako nosič [31].

Fyzikální depozicí par technikou magnetronového naprašování (PVD-MS, z *angl.* „Physical Vapour Deposition – Magnetron Sputtering“) byly připraveny Au nanočástice velikosti 2,5 nm kotvené na pyrogenním SiO_2 . Tato silika je tepelně stabilní, a to i při žíhání v kyslíkové atmosféře nejméně při 500 °C. Vysoká stabilita katalyzátoru je podmíněna absencí zbytkových nečistot a silnou vazbou mezi Au a defekty v povrchu pyrogenního SiO_2 . Tento katalyzátor musel být před použitím tepelně aktivován, a přesto byl méně účinný než klasicky užívaný Au/TiO_2 . Jeho výhodou je však mnohem snadnější regenerace. Po deaktivaci se podařilo jeho aktivitu zcela obnovit. PVD-MS je výhodné, protože se během přípravy nepoužívá kapalný prekurzor. Na povrchu materiálu tedy nevznikají žádné zbytkové chloridy, jako je tomu například při použití prekurzoru HAuCl_4 . Pomocí výpočtů a experimentů bylo potvrzeno, že v tomto případě jsou k navázání Au částic na SiO_2 potřebné povrchové vady nosiče, vzniklé odstraněním protonů nebo $-\text{OH}$ skupin. Právě při PVD vznikají atomy Au s velkou energií, které jsou schopny tyto povrchové vady vyvolat. Naopak během precipitačních procesů k dostatečnému odstranění protonů či hydroxylových skupin nedochází, vazba zlata na matici je pak slabá, což vyústí v migraci nanočástic a prudkou agregaci [30].

Byla navržena také jednoduchá syntéza využívající Pluronic 123 (komerčně dostupný materiál) jako redukční i kotvící činidlo. Při tomto procesu došlo v jednom kroku k redukci prekurzoru HAuCl_4 i stabilizaci zlatých nanočástic v pórech mezoporézního SiO_2 . Po kalcinaci při 540 °C nebyla zaznamenána agregace na větší částice. Mezoporézní silika obsahovala póry o velikosti 3,5 nm, ve kterých vznikly velmi malé Au nanočástice o velikosti mezi 2 - 4 nm. Snímky z TEM prokázaly i přítomnost větších částic o velikosti 60 - 70 nm. Tyto částice jsou zřejmě výsledkem agregace nanočástic, které nevznikly uvnitř kanálků, ale pouze na povrchu siliky. Takto připravený katalyzátor byl účinný až po redukci vodíkem při 300 °C [7].

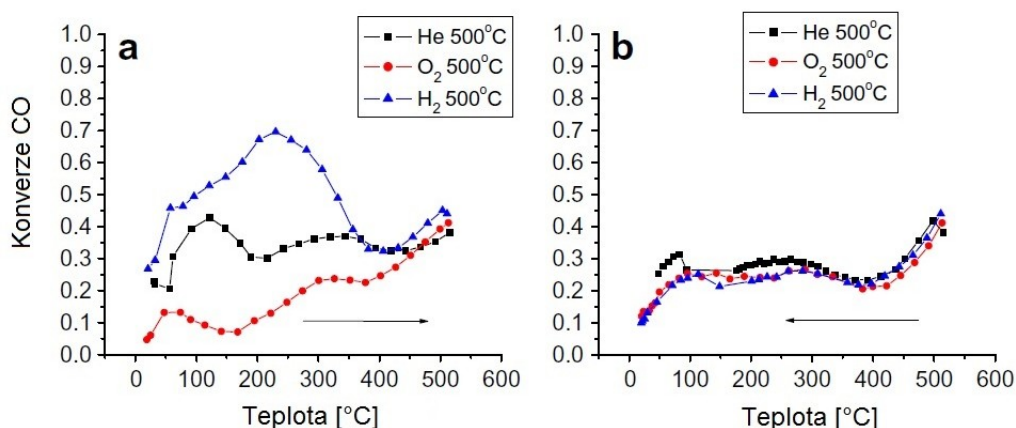
Kromě schopnosti zvýšit rychlost reakce existují další důležité vlastnosti, které jsou u katalyzátorů žádoucí. Patří mezi ně životnost, tepelná stabilita a schopnost regenerace katalyzátoru [30]. U spousty katalyzátorů dochází během používání k různým druhům deaktivace. Silnou afinitu ke kovovému zlatu mají síra a fosfor. Tyto prvky představují tudíž možné nebezpečí, zejména jsou-li přítomny v plynné reakční směsi (hlavně v neoxidické formě, např. H_2S). Bylo zjištěno, že SO_2 působí jako katalytický jed v případě Au/TiO_2 , ale nemá zhoubný efekt pro Pt/TiO_2 . Na druhou stranu PGM méně odolávají deaktivaci při reakcích v kapalně fázi, kde jsou naopak katalyzátory na bázi zlata o něco odolnější. Kromě síry a fosforu mají silnou afinitu ke zlatu rovněž halogeny. Jako silné katalytické jedy na zlato působí chloridy. Chloridy se ke katalyzátoru často dostanou již při samotné přípravě jako důsledek používáním HAuCl_4 jako prekurzoru zlata [27].

Obecné informace týkající se vlivu předúpravy různými plyny (nejčastěji O_2 , H_2 , He) na aktivitu zlatých katalyzátorů při oxidaci CO jsou protichůdné. V některých případech účinnost vzrostla po oxidačním ošetření kyslíkem, v jiných případech naopak po redukčním působení vodíku. Aktivační efekt byl v jiném případě pozorován pro oba způsoby předúpravy – redukční i oxidační. Nicméně, redukčně ošetřené vzorky byly při oxidaci CO většinou více aktivní. Rozdíly ve výsledcích mohou být způsobeny vlivem matričního oxidu. V případě aktivních oxidů s proměnlivou valencí dochází během předúpravy ke změnám ve valenčním stavu tohoto nosiče, což přímo ovlivňuje elektronový stav a redoxní vlastnosti kotveného zlata. Studie přímého efektu redoxní předúpravy na zlato byla proto provedena na materiálu s inertní maticí. Takto mohou být sledovány změny stavů zlata, které mohou pomoci pochopení mechanismu aktivace a deaktivace katalyzátorů během reakce či uskladnění [36].

Vliv předúpravy byl studován na vzorku tvořeném Au kotveným na hexagonální mezoporézní silice (HMS, z *angl.* „Hexagonal Mesoporous Silica“), který bez předúpravy nebyl katalyticky aktivní. Na připraveném vzorku byla provedena předúprava v proudu 100% He , 10% O_2 v He , nebo 10% H_2 v He při $500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 minut. Ovlivnění konverze po předúpravě je znázorněno na **Obr. 9** [36].

Na daném vzorku bylo zjištěno, že zlato vytváří na HMS různé elektronové stavy: ionty Au^{3+} a Au^+ , neutrální a částečně nabitě klastry zlata (Au_n^0 , $\text{Au}_n^{\delta+}$) a kovové nanočástice. Ionty Au^{3+} , které jsou přítomny ve vzorku čerstvě po přípravě, se jeví jako neaktivní během katalytického procesu. Výsledky prokázaly, že elektronové stavy (efektivní náboj) druhů zlata jsou hlavním faktorem určujícím katalytickou aktivitu kotveného zlata. Předúprava v proudu He při $500\text{ }^\circ\text{C}$ vedla k výraznému zvýšení účinnosti

při oxidaci CO. V průběhu konverze CO na takto upraveném vzorku lze pozorovat teplotní intervaly (20 - 200 °C, 200 - 400 °C a nad 400 °C), ve kterých se katalytická aktivita znatelně liší (viz **Obr. 9a**). Tento jev může být způsoben koexistencí aktivních míst různého typu, což bylo potvrzeno i na základě působení redoxních předúprav. Při použití proudu O₂ došlo k poklesu katalytické aktivity pravděpodobně vlivem oxidace aktivních míst. Naopak při ošetření proudem H₂ účinnost vzorku prudce vzrostla, což naznačuje redukci méně aktivních iontů a zformování jiných katalyticky aktivních míst Au. Na základě výsledků bylo usouzeno, že za aktivitu v nízkoteplotní oblasti (< 200 °C) jsou zodpovědné klastry Au^{δ+} nebo ionty Au⁺, neutrální Au klastry jsou aktivní v oblasti 200 - 400 °C. Při těchto teplotách (> 150 - 200 °C) se katalytického procesu účastní i větší kovové nanočástice, protože za takových podmínek mohou být na povrchu zlata zformovány Au^{δ+} jako výsledek reakce s adsorbovaným kyslíkem. Při vysokých teplotách (400 - 600 °C) je aktivní údajně i objemové zlato [36].



Obr. 9: Vliv předúpravy proudem He, O₂ a H₂ na katalytickou aktivitu Au/SiO₂ při oxidaci CO; a) přímá cesta, b) zpětná cesta [36]

Je zajímavé, že zpětná cesta konverze CO je téměř totožná pro všechny typy předúprav (viz **Obr. 9b**). Po oxidaci CO při vysokých teplotách dosáhne zlato na silice určitého ustáleného stavu. Lze předpokládat, že tento efekt je způsoben změnami v efektivním náboji aktivních míst zlata po působení reakčního média. Reakční směs totiž obsahuje jak oxidační (O₂), tak redukční (CO) činidlo. Elektronové stavy zlata se mění jen v závislosti na počátečním stavu zlata [36].

Předúprava hraje důležitou roli při aktivaci připravených katalyzátorů. Avšak její vliv je úzce spjat s konkrétním typem katalyzátoru a nelze jej určit obecně pro všechny typy.

3 Experimentální část

Z kapitoly 2.2 **Oxidace CO a katalyzátory na bázi zlata** vyplývá, že katalyzátory na bázi Au/SiO₂ jsou v současné době intenzivně studovány. Vhodnou volbou metody přípravy, surfaktantů, aditiv, ale i podmínek během syntézy lze připravit katalyticky vysoce účinné materiály pro oxidaci CO. Zcela nový náhled představuje příprava takového kompozitního materiálu pomocí biosyntézy. Biosyntetizované materiály byly již dříve zkoumány například při katalytické degradaci 4-nitrofenolu [37] a N₂O [13].

3.1 Biosyntéza

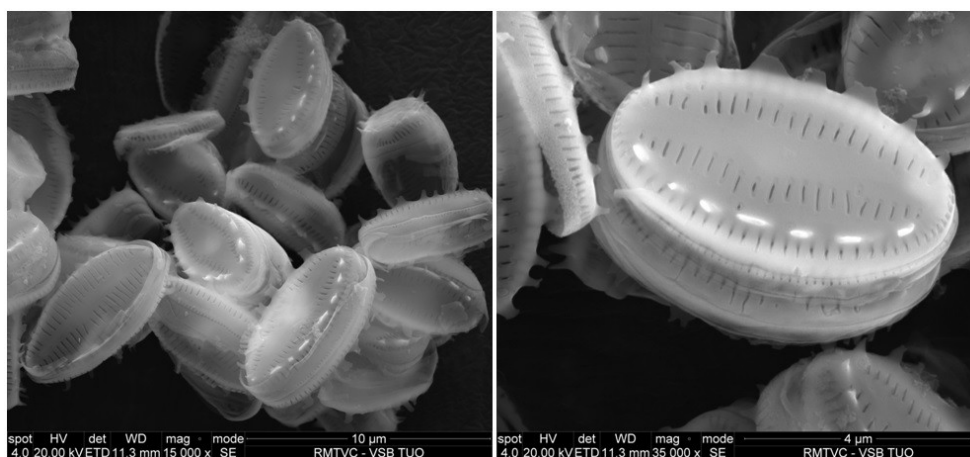
Biosyntetické metody, jakožto ekologicky šetrné a ekonomicky nenáročné způsoby přípravy nanočástic, jsou používány jako metody alternativní k metodám fyzikálním a chemickým. Termín biosyntéza v terminologii přípravy nanomateriálů představuje přípravu kovových nanočástic působením biomolekul živých organismů na kationty kovů v roztoku. Ve své podstatě se řadí mezi chemické metody přípravy nanočástic ovšem s účastí buněčných biokatalyzátorů. Biokatalyzátor je pak označení pro biomolekuly syntetizované daným živým organismem, které se podílejí na redukci iontu kovu za vzniku příslušných nanočástic. Mohou to být proteiny nebo další biomolekuly s rozličnými funkčními skupinami (aminovými, hydroxylovými, thiolovými, apod.). Živé organismy jsou složité komplexní systémy a je velmi obtížné určit specifické místo nebo děj přímo zodpovědný za syntézu nebo redukci nanočástic [14], [16], [38]. Biosyntetický proces je ovlivňován řadou faktorů, mezi které patří typ, stáří a koncentrace biomasy, typ a koncentrace prekursoru, pH, teplota, ozáření, míchání a doba expozice [13]. Obsáhleji se problematikou biosyntézy zabývá literatura [13], [14], [15].

Pro experimenty byl vybrán snadno kultivovatelný druh hnědých řas *Diademsis gallica*. Do stacionární růstové fáze tyto rozsivky dospějí zhruba po 4 týdnech kultivace. K biosyntéze se tedy použila kultura po měsíční kultivaci. Jako prekursor zlata byla zvolena 1 mM kyselina tetrachlorozlatitá, která je jedním z nejčastěji využívaných prekursorů pro přípravu zlatých nanočástic. Pro zjištění nejvhodnější koncentrace biomasy byl proveden pokus modifikace biosyntézy, kdy se sledoval vliv poměru sedimentované kultury ke kultivačnímu médiu na průběh bioredukce nanozlata. Na základě výsledků byl vybrán určitý poměr, se kterým se pracovalo při dalších biosyntézách. Dále se modifikace biosyntézy zaměřila na vliv teploty. Prostudování

literatury vedlo ke zjištění, že s klesající teplotou by měla klesat i velikost částic [39], [40].

3.1.1 *Diadismus gallica* a její kultivace

Diadismus gallica (viz **Obr. 10**) je druh rozsivek patřících do skupiny hnědých řas. Jedná se o jednobuněčné fotosyntetizující mikroorganismy tvořené dvoudílnou křemičitou schránkou. Schránka nese odborný název frustula a je složena ze dvou částí, které do sebe zapadají jako dno a víko krabičky. Tyto části nazývané valvy jsou dohromady spojené křemičitými kroužky. Stavebním materiálem je většinou amorfni polymerní kyselina křemičitá. Jemně strukturovaný povrch křemičité schránky je pro každý druh rozsivek charakteristický. Odumřelé schránky rozsivek vytvářejí horninu, která se nazývá diatomit [13]. Právě díky schopnosti křemičitých schránek vydržet miliony let lze předpokládat dlouhou životnost připravených kompozitů.



Obr. 10: Křemičité schránky řas *Diadismus gallica*, snímky ze SEM QUANTA FEG 450

Zásobní kultura rozsivek *Diadismus gallica* CCLA 766-DG byla opatřena ze Sbírký buněčných kultur Centra algologie v Třeboni, Biologické centrum AV ČR, Institut hydrobiologie v České republice.

Rozsivky byly kultivovány v médiu WC (Wright's Chu č. 10), jehož složky a jejich poměry jsou uvedeny v **Tab. 1** [41]. Toto kultivační médium je vhodné pro hnědé řasy *Diadismus gallica* a zajišťuje rozsivkám dostatečný přísun živin potřebný pro jejich růst. Snad nejdůležitější součástí je roztok vodného skla, poskytující rozsivkám životně důležitý křemík, bez kterého by nebyl možný správný vývoj křemičité schránky těchto řas. Kultivační médium bylo připraveno přidáním 1 ml zásobních roztoků 1 - 5 a 7 do 1 litru demineralizované vody a nakonec bylo přisypáno 0,115 g práškového pufru.

Sterilizace probíhala 30 minut při teplotě 121 °C v autoklávu značky Tuttnauer 3850 EL. Po následném vychlazení byly do média sterilně přidány vitamíny a zásobní roztok č. 6.

Kultivace probíhala ve sterilních 1 l Erlenmayerových baňkách, do kterých byl odpipetován 1 ml zásobní kultury a doplněn cca 400 ml kultivačního média. Inkubace biomasy trvala zhruba 4 týdny při teplotě 21 °C v růstové komoře (Binder KBW-240) v režimu 16h/8h světlo/tma (5x36 W.m⁻² Osram Lumilux Cool Daylight fluorescenční lampa). Tímto způsobem byly simulovány podmínky pro růst rozsivek *Diademsis gallica* v jejich přirozeném prostředí.

Tab. 1: Seznam a koncentrace chemikálií potřebných pro přípravu média WC [41]

Číslo	Chemikálie	Koncentrace [g.l ⁻¹]
Zásobní roztoky média		
1	CaCl ₂ ·2H ₂ O	36,8
2	MgSO ₄ ·7H ₂ O	37,0
3	NaHCO ₃	12,6
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	5,7
5	NaNO ₃	42,5
6	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	21,2
7	Na ₃ EDTA	4,36
	FeCl ₃ ·6H ₂ O	3,15
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,01
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,022
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,01
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,18
	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,006
	H ₃ BO ₃	1,0
Další složky média		
8	Thiamin	0,1
	Biotin	0,0005
	Cyanokobalamin	0,0005
9	Pufr (TRIS)	0,115

Kultury mikroorganismů jsou náchylné na kontaminaci, a proto musí veškerá manipulace s nimi probíhat za aseptických podmínek.

3.1.2 Modifikace biosyntézy – vliv koncentrace biomasy

Při vstupních experimentech biosyntézy [13] byla biomasa pouze „zahuštěna“, tzn. přebytečné médium se odlilo a pracovalo se pouze s hustou suspenzí. V některých případech lze využít i centrifugaci biomasy, aby došlo k maximálnímu oddělení čisté kultury. Avšak během centrifugování dochází ke kvantitativním ztrátám vypěstované kultury. V navazujících experimentech byl studován vliv koncentrace biomasy na průběh biosyntézy zlata za účelem lepší reprodukovatelnosti výsledků.

Veškerá narostlá kultura byla zbavena přebytečného média, slita dohromady a ponechána volné sedimentaci. Ze sedlého rmutu se do tří Falconových lahví odpipetovala množství 1 ml, 2,5 ml a 5 ml a byla doplněna médiem do 25 ml. Takto byly připraveny tři různé suspenze s odlišnými poměry čisté kultury k celkovému objemu suspenze (1:25, 1:10 a 1:5). K připraveným suspenzím byl v poměru 1:1 přidán 1 mM roztok kyseliny tetrachlorozlatité a vzniklé směsi byly ponechány 48 hodin v laboratorních podmínkách.

3.1.3 Příprava biokompozitů – vliv teploty na velikost nanozlata

Vzorky kompozitů s obsahem zlatých nanočástic byly připraveny smícháním kultury *Diademsis gallica* o dané koncentraci biomasy s 1 mM roztokem HAuCl₄ v poměru 1:1. První vzorek byl získán biosyntézou v laboratorních podmínkách při 25 °C. Druhý kompozit byl připraven biosyntézou při 5 °C (inkubace v lednici Liebherr profi line). Pro přehlednost budou dále vzorky označovány jako DG/Au(25) a DG/Au(5). Přičemž „DG/Au“ značí kotvení zlatých nanočástic na křemičitých schránkách rozsivek *Diademsis gallica* a v závorce jsou uvedeny teploty ve stupních Celsia, při kterých biosyntéza probíhala, přičemž oba údaje zahrnují nejistotu ±2 °C.

3.2 Metody využití při charakterizaci připravených vzorků

Valná část komerčně dostupných katalyzátorů používaných pro katalytickou oxidaci CO mají práškový charakter, proto i v tomto případě bude použit kompozit v podobě prášku. Připravené vzorky byly po procesu biosyntézy sušeny 24 h při 37 °C v sušárně MIN INCUBATOR, Labnet.

Jelikož se při katalytické oxidaci CO využívají vzorky upravené kalcinací, je naplní experimentální části rovněž charakterizace kalcinovaných vzorků. Úbytky hmotností vzorků po kalcinaci byly měřeny na vahách ABT 220-4M KERN/Schoeller Adventure Pro.

3.2.1 Vizuelní hodnocení

Připravené vzorky byly zdokumentovány fotoaparátem Phanasonic Lumix DMC FZ-45, kdy byl vizuálně sledován charakter práškových kompozitů a jejich zbarvení. Vyfoceny byly vzorky DG/Au(25) a DG/Au(5) po vysušení a po jejich kalcinaci.

3.2.2 TEM

Pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM - FEI Tecnai sfera 2) pracujícím při urychlovacím napětí 200 kV byly studovány zlaté nanočástice kotvené na křemičitých schránkách rozsivek. Vzorky byly rozpuštěny v etanolu a v tenké vrstvě nanoseny na mřížky s naprášenou vrstvou grafitu. Po odpaření etanolu zůstaly na síťce ukotvené vysušené vzorky. Využitím TEM byly charakterizovány oba připravené kompozity, vzorky po kalcinaci, a rovněž kompozity po katalýze. Účelem bylo zhodnocení disperze a tvaru nanočástic a sledování změn ve vzorcích vyvolaných podmínkami kalcinace a katalýzy.

3.2.3 Obrazová analýza

V programu JMicroVision [42] byla na základě snímků z TEM vyhodnocena velikostní distribuce částic. Výsledkem čítacích metod, kterými jsou právě mikroskopické obrazové analýzy, je počtově vážené rozdělení, kdy statistickou váhu vyjadřuje počet částic ve velikostní třídě. Pro statistické účely byla z naměřených dat vyhodnocena počtově vážená distribuce, určen modus, vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Vzorce byly upraveny na základě literatury [43]. Histogramy velikostní distribuce nanočástic a doprovodné výpočty byly vyhotoveny z minimálního počtu 200 nanočástic v programu Microsoft Excel.

- Počtově vážená distribuce – hustota pravděpodobnosti:

$$q_0(x_i) = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (5)$$

kde n_i je počet částic v i -té velikostní třídě s průměrnou velikostí x_i .

- Aritmetický průměr:

$$\bar{x}_A = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{\sum n_i} \quad (6)$$

- Směrodatná odchylka:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2}{N - 1}}, \quad (7)$$

kde $N = \sum n_i$ je celkový počet částic.

- Modus představuje nejvíce zastoupenou hodnotou v daném rozdělení. Distribuce s jedním modem se nazývá monomodální, se dvěma bimodální (s více módy obecně multimodální).

3.2.4 ICP-AES

Procentuální zastoupení zlata ve vzorku bylo zjištěno pomocí atomové emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES). Měření probíhalo na přístroji ICP Ciros Vision fy Spectro. Studován byl obsah zlata v obou připravených kompozitech a po jejich kalcinaci.

3.2.5 IR spektroskopie

Na spektrometru NICOLET G700 FT-IR byla změřena spektra připravených kompozitů a vzorků po kalcinaci. Navíc se analyzovalo spektrum čisté vysušené kultury z důvodu studování změn nastávajících v biomase po vyredukování zlatých nanočástic biosyntézou. V oblasti $2200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ se ve spektru objevuje vzdušné CO_2 jako důsledek nedokonale přitlačeného vzorku. Tato část byla ze spekter odstraněna pro lepší přehlednost výsledků. Výskytem vzdušného CO_2 je ovlivněna také oblast kolem 650 cm^{-1} .

3.2.6 RTG difrakce

Metodou rentgenové práškové difrakce (RTG-difrakce) byla charakterizována krystalická fáze zlata. Měření probíhalo na rentgenovém práškovém difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS) v rozsahu $30 - 80^\circ 2\theta$. Jako zdroj rentgenového záření sloužila kobaltová lampa CoK_α ($\lambda = 1,7889\text{ \AA}$). Přístroj obsahuje pozičně citlivý detektor Vantec a generátor Krystalloflex K780. Aby se předešlo přednostní orientaci krystalu, byly vzorky během měření rotovány. Krystalická fáze ve vzorcích byla následně identifikována využitím databáze PDF-2 Release 2004 (International Centre for Diffraction Data).

3.3 Katalytická oxidace CO

Vzhledem k použité metodice, průběhu katalytického procesu a konstrukci reaktoru vyžaduje vzorek bionanokompozitu před oxidací CO ještě několik úprav, konkrétně kalcinaci, přípravu frakce požadované velikosti a aktivaci v proudu He.

Kalcinace slouží k odstranění nestabilních složek, které by se jinak rozložily během reakce. Jelikož samotná reakce probíhala do 270°C , byla zvolena kalcinace při 450°C

probíhající na vzduchu po dobu 4 h. Dostatečný rozdíl maximální reakční teploty a teploty kalcinace by měl zaručit stabilitu vzorku. Snahou bylo zvolit co nejnižší teplotu kalcinace, aby se předešlo eventuálnímu růstu částic, popřípadě aby byl nárůst co nejmenší. Frakce požadované velikosti byla získána ztabletováním kompozitu silou 40 kN, následným rozdrčením a vysítováním přes síta s velikostí ok 0,16 mm a 0,315 mm. Aktivace v proudu He probíhá za účelem uvolnění aktivních míst. Propláchnutím v proudu inertního plynu dochází k odstranění nečistot adsorbovaných ze vzduchu. He bylo zvoleno z důvodu netečnosti.

Experimentální aparatura pro katalytickou oxidaci CO je tvořena nerezovým trubkovým reaktorem o vnitřním průměru 5 mm s integrálním ložem katalyzátoru (viz **Obr. 11**). Studovaný vzorek o velikosti frakce 0,16 - 0,315 mm bývá umístěn mezi inertní materiál. Toto uspořádání umožňuje vyrovnávání toku reakční směsi, aby se dosáhlo pístového toku. Jako inertní materiál byly použity skelné frakce, které se vrství do reaktoru v pořadí uvedeném v **Tab. 2**. Kolem reaktoru je spirálovité vinutí sloužící k předehřívání plynu. Během reakce je reaktor umístěn v kelímkové peci s programovatelným regulátorem teploty a je dobře utěsněn skelnou vatou.

Tab. 2: Rozměry a množství skelných frakcí pro plnění trubkového reaktoru

Frakce	Rozměry [mm]	Množství
Skleněné kuličky	2	18 ks
Skleněná drť	0,8 – 1	0,35 g
Skleněná drť	0,315 – 0,8	0,15 g
Skleněná drť	0,250 – 0,315	0,15 g
Skleněné kuličky	0,18 – 0,250	0,1 g
Katalyzátor	0,16 – 0,315	0,1 g
Skleněné kuličky	0,18 – 0,250	0,3 g

Reakce probíhala na daném vzorku v trubkovém reaktoru s integrálním ložem katalyzátoru za atmosférického tlaku při teplotách 30 - 270 °C. Měření probíhalo v ustáleném teplotním stavu, konkrétně při teplotách 30 °C, 60 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C, 180 °C, 210 °C, 240 °C a 270 °C. Celkový průtok plynu byl 100 ml/min (101 kPa) o vstupní směsi 2500 ppm CO + 2 mol.% O₂ v He. Výchozí navážka kompozitu byla 0,1 g. Před samotným měřením byl vzorek aktivován v proudu He při teplotě 300 °C po dobu 1 h.

Vstupní a výstupní koncentrace CO byla analyzována pomocí plynového hmotnostního chromatografu AGILENT 7890A s tepelně vodivostním detektorem (TCD – CO, CO₂) vyhříváným na 250 °C. Nosným plynem bylo He o průtoku 5 ml/min. Kalibrace probíhala kalibračním plynem od výrobce SIAD obsahujícím 2 obj.% CO v He.



Obr. 11: Trubkový reaktor se spirálovitým vinutím k předehřívání plynu

Aktivita připravených materiálů byla zjišťována na základě výpočtu konverze X_{CO} podle vztahu (8), přičemž do výpočtu se započítává průměr ze tří naměřených hodnot při dané teplotě v ustáleném stavu.

$$X_{CO} = \frac{c_0 - c}{c_0}, \quad (8)$$

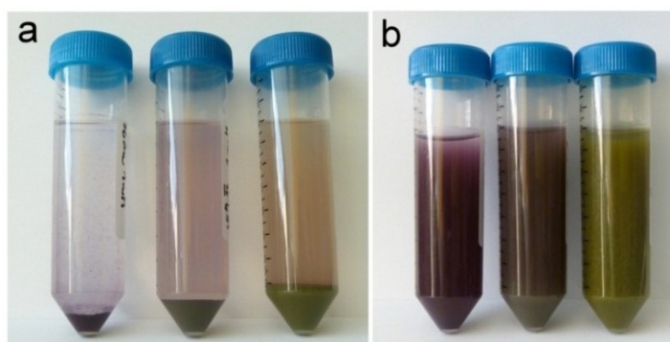
kde c_0 je koncentrace CO na vstupu do reaktoru a c je koncentrace CO na výstupu z reaktoru. Po vynásobení 100 získáme konverzi v %.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Výsledky modifikace biosyntézy

Po expoziční době byly patrné výrazné rozdíly ve zbarvení všech tří připravených suspenzí (viz **Obr. 12b**), přičemž původně měly vzorky hnědou barvu (viz **Obr. 13**). Vzorek s nejnižším obsahem kultury rozsivek (1:25) měl po biosyntéze fialovou barvu, která indikuje přítomnost zlatých nanočástic. Vzorek s poměrem 1:10 zfialověl jen částečně. Lze usuzovat, že došlo pouze k částečné redukci nanočástic a kultura má ještě redukční potenciál, který nebyl využit vlivem nedostatku prekursoru zlata. Totéž platí pro třetí vzorek (1:5), který zůstal zelený. Zelená barva biomasy ale přítomnost zlatých nanočástic nevylučuje.

Zajímavý je rovněž poznatek, že v prvním případě (1:25) zůstal roztok nad usazenou biomasou téměř čirý, kdežto ve druhém (1:10) a třetím (1:5) vzorku je mírně zbarvený (viz **Obr. 12a**). Nejzřetelnější je zbarvení roztoku u vzorku s nejvyšším obsahem kultury (1:5). Změnu barvy roztoku lze vysvětlit tak, že s největší pravděpodobností došlo k částečnému uvolnění vzniklých nanočástic do roztoku. V prvním vzorku (1:25) se zřejmě nanočástice kumulují především na biomase nebo v její těsné blízkosti. Byla-li suspenze protřepána a následně ponechána v klidu, došlo k pozvolné sedimentaci a roztok nad kulturou se opět vyčistil. Po inkubační době 48 h již nedochází k dalším změnám ve zbarvení suspenzí, což nasvědčuje přítomnosti stabilních nanočástic.



Obr. 12: Biosyntéza na vzorcích s poměrem rmutu k celkovému objemu suspenze 1:25, 1:10 a 1:5 (zleva); a) po sedimentaci, b) po protřepání

Podle vizuálního porovnání byl nejlepší výsledek získán u první suspenze (1:25). Redukční potenciál biomasy byl nejvíce využit u tohoto vzorku, o čem svědčí fialové zbarvení biomasy a čirost roztoku nad usazenou kulturou. Nejvhodnější z těchto tří

připravených koncentrací je biomasa s poměrem kultury k celkovému objemu suspenze 1:25.

Na **Obr. 13** je zachyceno 15 ml usazené kultury v odměrném válci, což představuje jeden díl v poměru.



Obr. 13: Zajišťování dané koncentrace biomasy (poměr 1:25)

4.2 Biosyntéza vzorků DG/Au(25) a DG/Au(5)

V případě vzorku DG/Au(25) se již po pár minutách po přidání HAuCl_4 ke kultuře změnila barva z hnědé na zelenou. Po 2 hodinách byly patrné první změny barvy do purpurova, což indikuje formování nanočástic zlata. Po celkové době inkubace (48 h) měla směs již sytě fialové zbarvení.

Podobný proces byl zaznamenán u druhého vzorku DG/Au(5), avšak změna zbarvení ze zelena, po přidání prekurzoru zlata, do fialova byla pozvolnější. Je známo, že teplota přímo působí na aktivitu a pohyblivost iontů. Za nižších teplot jsou tyto procesy zpomaleny, a lze tedy předpokládat, že samotné formování nanočástic bude pozvolnější. Směs byla inkubována při $5\text{ }^\circ\text{C}$, dokud zcela nezměnila barvu na fialovou. Biosyntéza celkově probíhala 96 h.

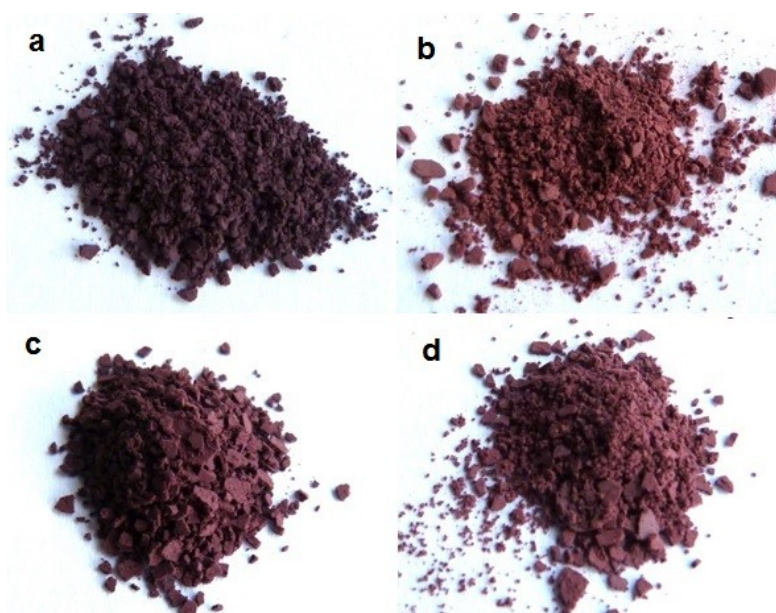
V obou případech došlo ke zbarvení biomasy a roztok nad usazenou kulturou zůstal prakticky čirý. Lze předpokládat, že během bio redukce se většina nanočástic kumuluje především na křemičitých schránkách nebo v jejich těsné blízkosti, kde dochází k jejich stabilizaci buněčnými metabolity a jen minimální podíl nanočástic je uvolněn do roztoku.

4.3 Charakterizace připravených kompozitů

4.3.1 Vizuální hodnocení biokompozitních materiálů

Nanočástice vyredukované na frustulách DG jsou při běžných podmínkách dlouhodobě stabilní a nedochází k jejich agregaci. Snímky z TEM potvrzují kotvení Au nanočástic na porézních schránkách rozsivek. Vlivem stabilizace a imobilizace se vlastnosti nanočástic nezmění ani po vysušení. Biosyntetizovaný kompozit má obecně dlouhou životnost a lze jej skladovat jako suspenzi, zmražený, nebo jako prášek.

Kompozitní prášky DG/Au(25) a DG/Au(5) jsou zachyceny na snímcích **Obr. 14a** a **Obr. 14c**. Je patrné, že oba vzorky měly po vysušení sytě fialové zbarvení a přítomnost zlatých nanočástic je zřejmá.



Obr. 14: Kompozitní materiály po vysušení a kalcinaci; a) DG/Au(25), b) DG/Au(25) kalcinovaný, c) DG/Au(5), d) DG/Au(5) kalcinovaný

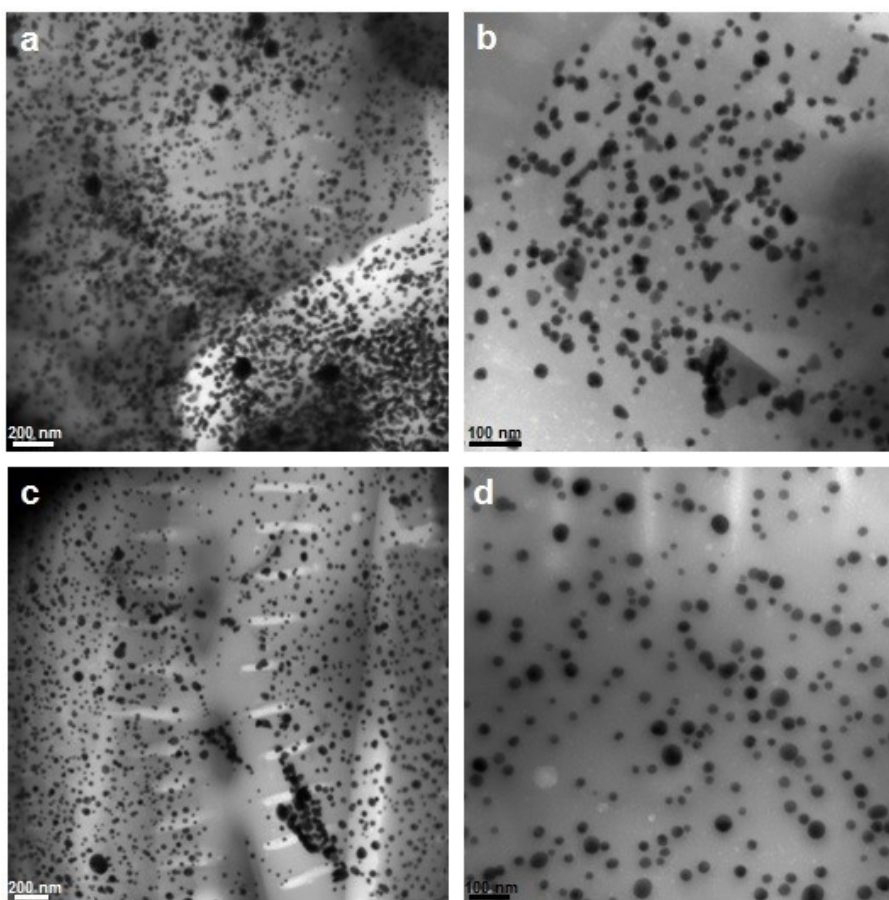
Změny po kalcinačním procesu jsou zachyceny na **Obr. 14b** a **Obr. 14d**. U vzorku DG/Au(25) došlo k zesvětlení barvy. Vlivem vysoké teploty kalcinace dochází ke spálení organické hmoty. Vzorky se takto „vyčistí“ a jejich struktura se zjemní. Po kalcinaci byly kompozity lehké a kypré, více se rozptýlovaly po povrchu. Z úbytku hmotnosti u obou vzorků je patrné, že organický podíl tvořil zhruba polovinu materiálu (viz **Tab. 3**). V případě vzorku DG/Au(25) došlo k úbytku 48 % a u kompozitu DG/Au(5) byl úbytek hmotnosti 57 %.

Tab. 3: Úbytek hmotnosti po kalcinaci vzorků

Vzorek	Hmotnost před kalcinací [g]	Hmotnost po kalcinaci [g]	Úbytek hmotnosti [%]
DG/Au(25)	0,5027	0,2616	48
DG/Au(5)	0,5001	0,2148	57

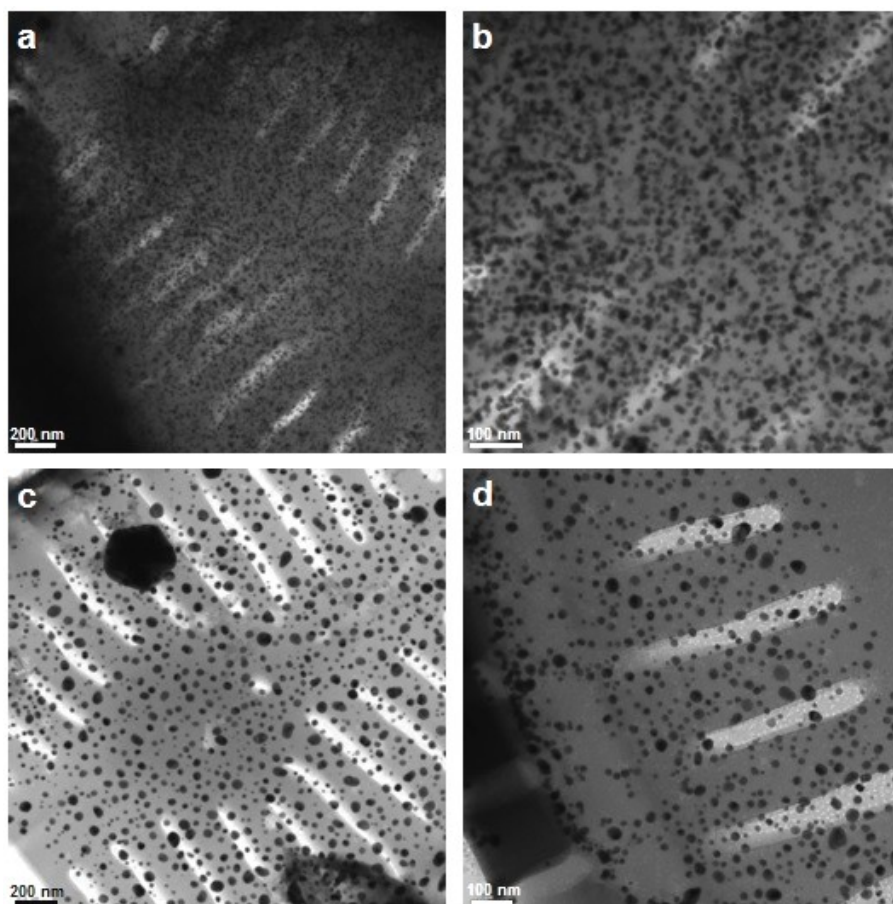
4.3.2 Charakterizace vzorků pomocí TEM

Na snímcích z TEM můžeme vidět asociované nanočástice zlata na křemičitých schránkách rozsivek (viz **Obr. 15** a **Obr. 16**).



Obr. 15: Snímky vzorku DG/Au(25) z TEM: a) a b) před kalcinací, c) a d) po kalcinaci

Ze snímku na **Obr. 15a** je patrné, že rozptýlení částic není zcela homogenní. Při formování a kotvení nanočástic není pozorovatelná pravidelnost. **Obr. 15b** zachycuje detail schránky s nanočásticemi zlata, na kterém lze rozeznat převážně sférický tvar částic. Místy se objevují i krystaly trojúhelníkového tvaru. Při porovnání snímků před a po kalcinaci je patrný nárůst velikosti částic. Vlivem zvýšené teploty dochází k migraci nanočástic, která pravděpodobně způsobuje pravidelnější rozptýlení nanozlata po povrchu křemičitých schránek viditelné na **Obr. 15c** a **Obr. 15d**.



Obr. 16: Snímky vzorku DG/Au(5) z TEM: a) a b) před kalcinací, c) a d) po kalcinaci

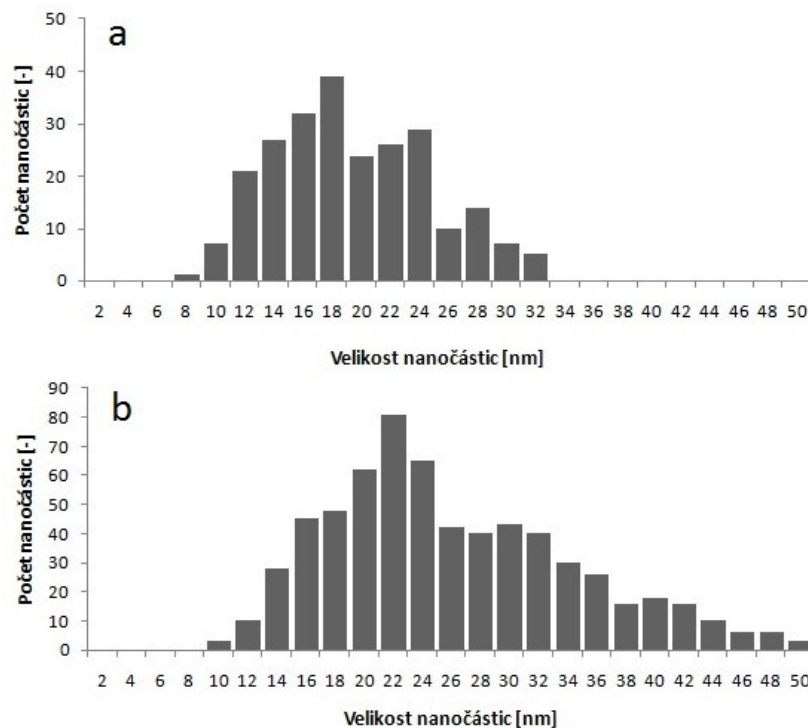
Obr. 16 zachycuje vzorek DG/Au(5) před a po kalcinaci. Z **Obr. 16a** i detailu na **Obr. 16b** je patrná homogenní disperze nanočástic na frustule rozsivek. Pravidelnější rozptýlení nanočástic v prostoru je pravděpodobně způsobeno zpomalením buněčné aktivity způsobené při nižší teplotě během procesu biosyntézy. Jinak řečeno částice mají více času se formovat a uspořádávat. Tvar částic je stejně jako u vzorku DG/Au(25) převážně sférický. Porovnáním snímků **Obr. 15a** a **Obr. 16a** lze konstatovat, že biosyntéza probíhající při 5 °C zapříčinila formování nanočástic menších rozměrů o jednotné velikosti, které jsou navíc rovnoměrně rozptýlené na matici z křemičitých schránek. Homogenní rozptýlení nanočástic na frustulách se zachovává i po kalcinaci (viz **Obr. 16c** a **Obr. 16d**).

4.3.3 Distribuce velikosti nanočástic v připravených vzorcích

Výsledky výpočtů statistických veličin jsou uvedeny v přílohách (DG/Au(25) viz **Příloha A**, DG/Au(25) kalcinovaný viz **Příloha B**).

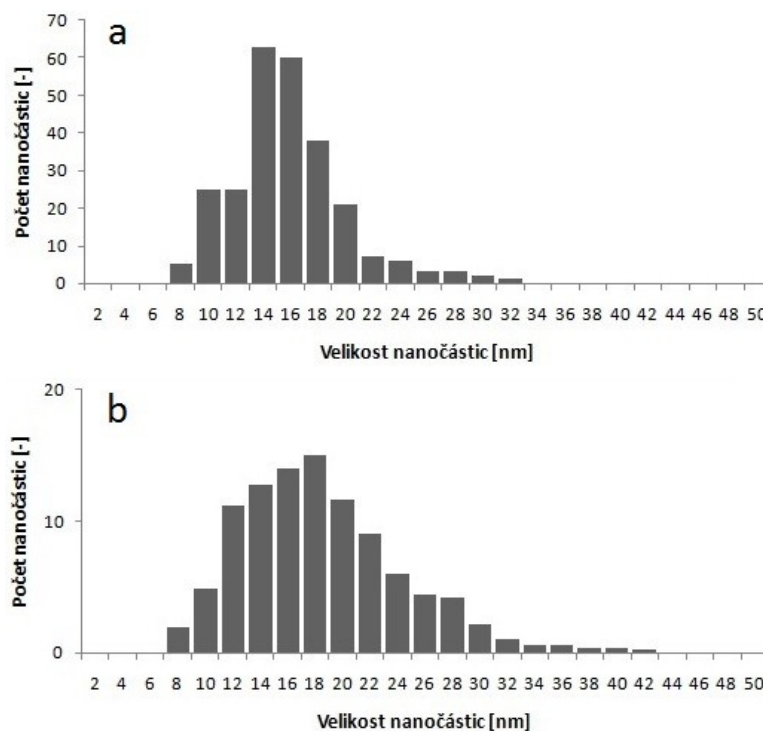
Průměrná velikost nanočástic ve vzorku DG/Au(25) je 19 nm. Počtově vážené rozložení je trimodální, nejvíce jsou zastoupeny nanočástice velikosti 18 nm (viz

Obr. 17a). Po kalcinaci velikost nanočástic vzrostla na průměrnou velikost 26 nm, přičemž nejvíce se vyskytovaly nanočástice velikosti 22 nm (viz **Obr. 17b**). Vysoká teplota během procesu kalcinace vyvolala nárůst nanočástic zlata zhruba o 7 nm, zvětšil se zároveň rozsah velikostí vyskytujícího se nanozlata z 8 - 32 nm na 10 - 50 nm.



Obr. 17: Histogramy distribuce velikostí nanočástic pro DG/Au(25): a) před kalcinací, b) po kalcinaci

Výsledky výpočtů statistických veličin pro kompozit DG/Au(5) obsahuje **Příloha C** a pro DG/Au(5) kalcinovaný **Příloha D**. V porovnání s předcházejícím vzorkem se distribuce velikosti nanočástic více blíží Gaussovu rozdělení. Průměrná velikost částic ve vzorku je 16 nm. Nejhojněji je zastoupeno nanozlato o velikosti 14 nm, což je patrné z histogramu na **Obr. 18a**. Rozsah velikostí nanočástic 8 - 32 nm kalcinací vzrostl na 8 - 42 nm, přičemž tento nárůst je o něco menší než u vzorku DG/Au(25). Tvar histogramů potvrzuje, že rozdělení velikosti částic si zachovává monomodální charakter i po kalcinaci. V kalcinovaném vzorku jsou nejvíce zastoupeny nanočástice zlata s velikostí 18 nm (viz **Obr. 18b**), která je v tomto případě shodná s průměrnou velikostí obsažených nanočástic zlata v kompozitu.



Obr. 18: Histogramy distribuce velikostí nanočástic pro DG/Au(5): a) před kalcinací, b) po kalcinaci

Po kalcinačním procesu dochází obecně k růstu velikosti a zvětšení rozsahu velikostí připravených nanočástic. Výše uvedené snímky z TEM však potvrzují, že je nanozlato neustále imobilizované na křemičitých schránkách a za běžných podmínek je dále stabilní.

4.3.4 Stanovení obsahu zlata v kompozitech pomocí ICP-AES

Výsledky měření obsahu zlata ve vzorcích pomocí ICP-AES jsou zaznamenány v **Tab. 4**.

Tab. 4: Hmotnostní podíl nanočástic zlata v kompozitech

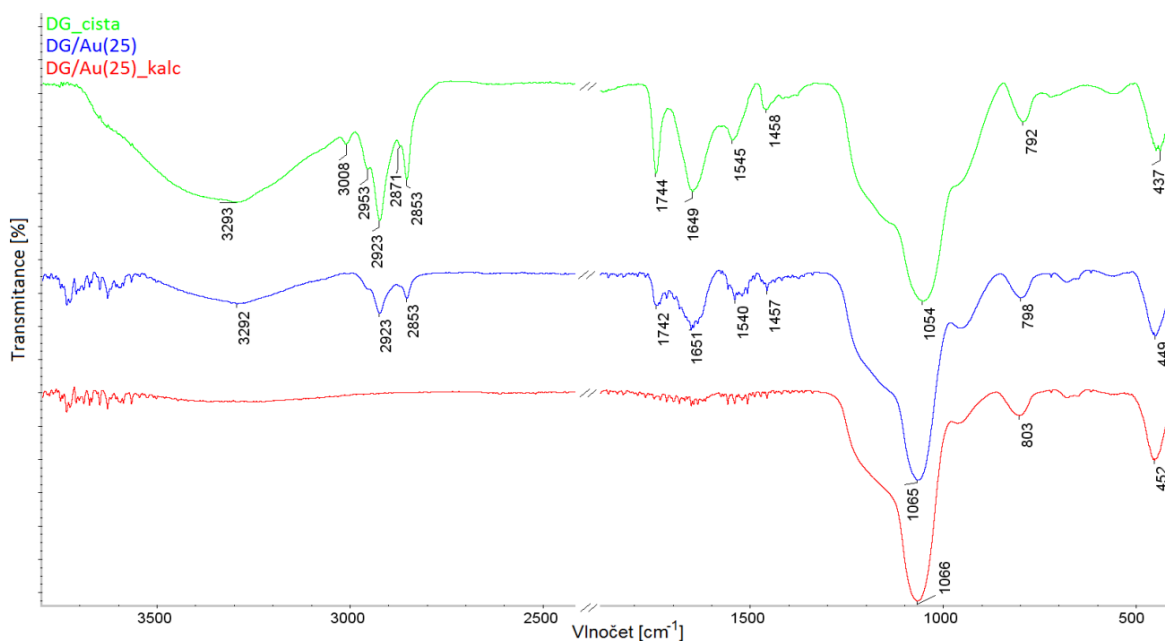
Vzorek	Výsledek [%]	Nejistota [%]
DG/Au(25)	7,61	±0,76
DG/Au(25) kalcinovaný	16,6	±1,7
DG/Au(5)	6,46	±0,65
DG/Au(5) kalcinovaný	15,5	±1,5

Procentuální zastoupení zlata je při započítání nejistoty v obou vzorcích téměř stejné. Připravené vzorky obsahují zhruba 7 hm.% zlata. Po vystavení vzorků vysokým teplotám při procesu kalcinace dochází k zdánlivému nárůstu obsahu zlata cca na 16 hm.%. Tento nárůst lze vysvětlit odstraněním organické hmoty, přičemž ve vzorku zůstává pouze

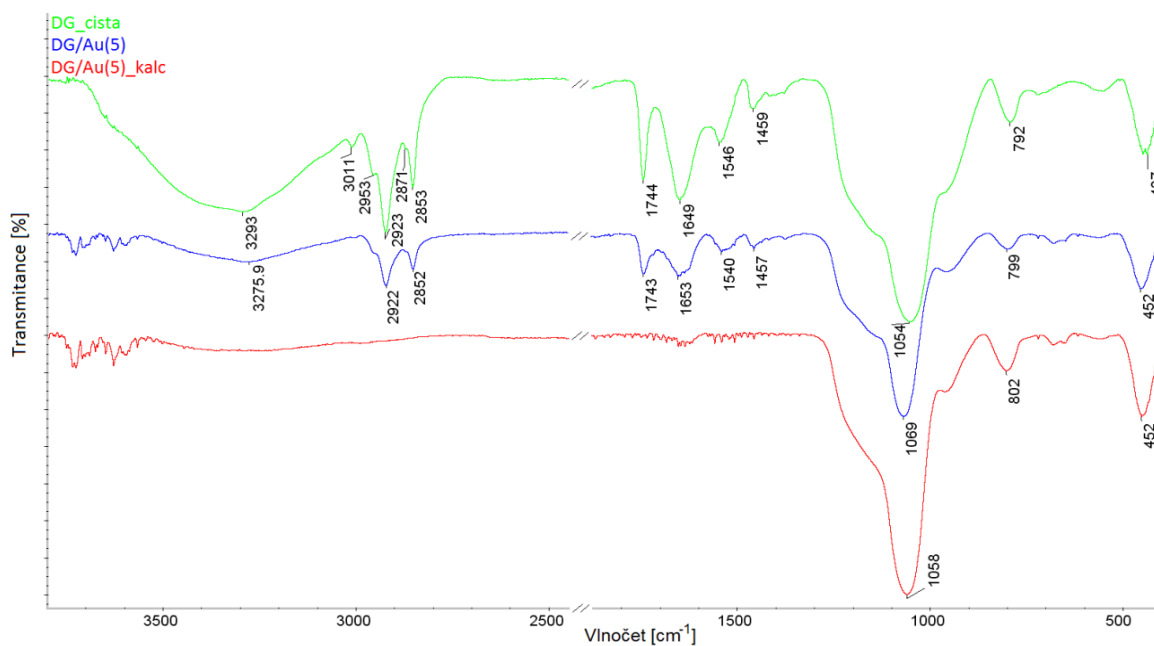
silika s kotvenými nanočásticemi zlata. Ve vzorcích upravených před katalýzou je 84% zastoupení křemičitých schránek a 16% obsah zlata.

4.3.5 Studium změn ve vzorcích využitím IR spektroskopie

Ze záznamů IR spekter lze usuzovat, jakým změnám dochází ve vzorcích po vyredukování nanočástic zlata a po jejich vystavení vysokým teplotám kalcinačního procesu. IR spektra po vzorek DG/Au(25) jsou uvedeny na **Obr. 19**. **Obr. 20** znázorňuje IR spektra kompozitu DG/Au(5).



Obr. 19: IR spektra čisté kultury DG a kompozitu DG/Au(25) před a po kalcinaci



Obr. 20: IR spektra čisté kultury DG a kompozitu DG/Au(5) před a po kalcinaci

U obou vzorků se nachází pás v oblasti kolem 3290 cm^{-1} , který odpovídá valenčním vibracím -OH skupin, pravděpodobně sorbované vodě. Deformační vibrace těchto -OH vibrací se nachází při 1650 cm^{-1} . Vzorek byl po biosyntéze málo vysušen nebo došlo k sorbování vzdušné vlhkosti. Ze spekter je patrné, že -OH vibrace vymizí po kalcinaci vzorku. Pásky -OH vibrací mají také slabší intenzitu u vzorků DG/Au(25) a DG/Au(5), což by mohlo být způsobeno důkladnějším vysušením těchto kompozitů. U obou připravených vzorků dochází po bioredukci roztoku zlata ke snížení intenzity pásů v oblasti 2923 cm^{-1} a 2853 cm^{-1} , což jsou pásky odpovídající vazbám -CH skupin. Tyto dva pásky obsahují na vyšších vlnočtech (2953 cm^{-1} a 2871 cm^{-1}) drobné raménka, která odpovídají přímo antisymetrické a symetrické vibraci skupiny -CH_3 . Intenzivní pásky 2923 cm^{-1} a 2853 cm^{-1} pak odpovídají antisymetrickým a symetrickým vibracím skupiny -CH_2 , jejich vyšší intenzita odpovídá vyššímu výskytu této skupiny ve struktuře. Útlum je způsoben, buď navázáním další složky a „naředěním“ systému, nebo substitucí vodíku v organických sloučeninách. Oblast kolem 3010 cm^{-1} odpovídá vibracím vazby C-H na násobných vazbách (C=C-H). V IR spektru po biosyntéze tento pás chybí, násobné vazby se tudíž ztrácí a ve vzorku jsou obsaženy jen nasycené uhlovodíky. Na dvojnou vazbu ze skupiny C=O ukazuje ve spektru pás 1744 cm^{-1} a také tento pás po kalcinaci ze spektra mizí. Další pásky v oblasti kolem 1500 cm^{-1} mohou odpovídat deformačním vibracím přítomných skupin.

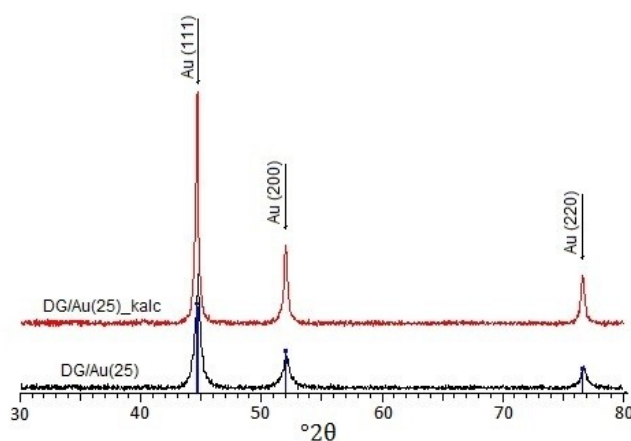
Oblast vlnočtu $1050 - 1060\text{ cm}^{-1}$ odpovídá změnám na vazbách Si-O nebo Si-O-Si . V případě vzorku DG/Au(25) dochází po biosyntéze a navázání zlata k posunu pásu křemičitanů k vyšším vlnočtům (z 1054 cm^{-1} na 1065 cm^{-1}). Tento posun maxima odpovídá změnám v délce vazby, případně ve vazebném úhlu. Jelikož infračervenou spektroskopii nelze detekovat čisté kovy, nemůže být potvrzeno přesné navázání zlata do struktury. Navázání Au, nebo jeho vazebná interakce můžeme být usuzována z posunu vlnočtů. Ve vzorku po kalcinaci DG/Au(25) již k výraznému posunu pásu křemičitanů nedochází. Rovněž u DG/Au(5) dochází po vyredukování zlata k posunu pásu Si-O-Si vazeb k vyšším vlnočtům, oproti předcházejícímu vzorku však po kalcinaci dochází k posunu zpět k nižším vlnočtům (z 1069 cm^{-1} zpět na 1058 cm^{-1}). Další pás vazby Si-O se nachází na pozici 437 cm^{-1} ve vzorcích čisté DG. Také tento pás se posouvá k vyšším vlnočtům pro oba vzorky DG/Au (5) a DG/Au(25), ale u kalcinovaných kompozitů nedochází k signifikantním změnám. Poslední vazba odpovídající skupině Si-O se nachází na pozici 792 cm^{-1} a rovněž zde dochází k posunu k vyšším vlnočtům. Pásky odpovídající skupinám Si-O u čistých vzorků jsou širší, což svědčí o amorfním charakteru struktury. Po kalcinaci dochází částečně k zúžení pásů, které lze přisuzovat vymizení skupiny -OH

ze struktury, ale díky amorfnímu charakteru je těžké určit, jaké konkrétní změny ve struktuře probíhají.

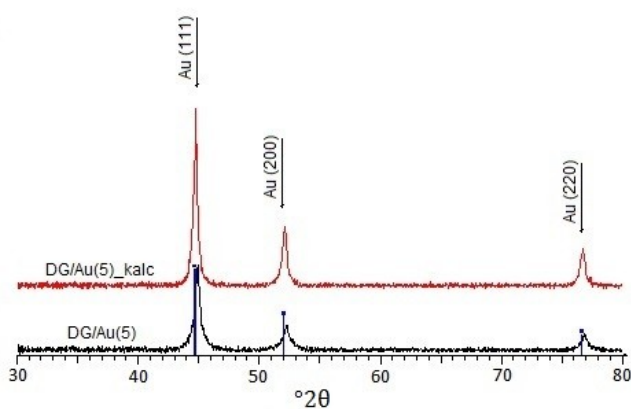
4.3.6 Studium připraveného nanozlata s využitím RTG-difrakce

RTG prášková difrakce potvrdila krystalický charakter zlatých nanočástic v obou vzorcích, viz difrakční záznamy na **Obr. 21** a **Obr. 22**. Nanozlato je ve vzorku obsaženo v podobě kovu, nejsou přítomné žádné jeho oxidické formy. Vzorky po kalcinaci vykazují ostřejší pásy větší intenzity. Tento fakt potvrzuje, že vlivem působení vysokých teplot během kalcinace dochází k růstu krystalových zrn. Difraktogramy tedy potvrzují nárůst velikosti nanočástic zdokumentovaný na snímcích z TEM a histogramech.

Difrakční pásy odpovídající krystalickému SiO_2 nejsou v záznamech pozorovatelné, jelikož se nachází v oblasti $20 - 30^\circ 2\theta$. Navíc v bionanokompozitech je zastoupen amorfní SiO_2 , což potvrdily výsledky z infračervené spektroskopie.



Obr. 21: RTG záznam kompozitu DG/Au(25) před a po kalcinaci

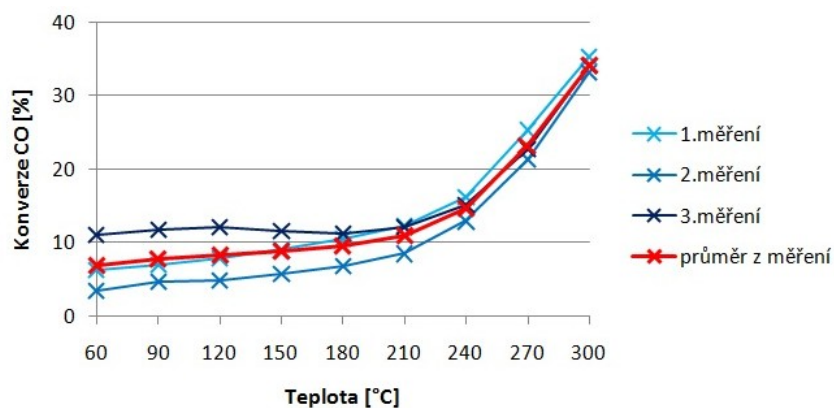


Obr. 22: RTG záznam kompozitu DG/Au(5) před a po kalcinaci

4.4 Katalytická oxidace CO

4.4.1 Stanovení chyby měření

Před vyhodnocením samotného měření je nutné stanovit chybu metody při měření na daném vzorku. Byl připraven kompozit obsahující zlato kotvené na křemičitých schránkách, na němž se provedly tři opakovaná měření, která byla vynesena do jednoho grafu (viz **Obr. 23**). Měření byla zprůměrována a od průměrných hodnot konverze při dané teplotě byla nalezena hodnota maximální odchylky od konverze kteréhokoli ze tří měření. Nejvíce se liší konverze při 60 °C, přičemž průměrná hodnota byla 7 % a v případě třetího měření byla naměřena konverze 11 %. Odchylka měření byla takto stanovena na 4 %. Veškeré konverze níže zahrnují chybu měření ± 4 %.



Obr. 23: Graf pro stanovení chyby měření konverze CO

4.4.2 Stanovení konverze CO

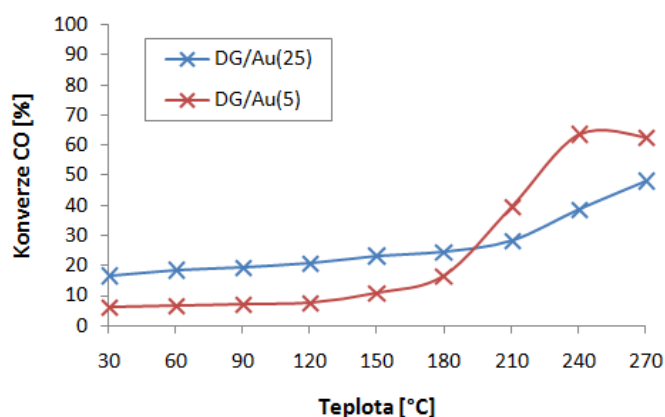
Ačkoli se při katalýze aplikují kalcinované vzorky, budou dále označovány jen jako DG/Au(25) a DG/Au(5) z důvodů přehlednosti. Výsledky katalýzy znázorňující závislost konverze CO na teplotě jsou uvedeny v následujících tabulkách a obrázcích.

Pro stanovení katalytické aktivity připravených kompozitů byla realizována dvě měření. Výsledky prvního vstupního měření jsou uvedeny v **Tab. 5** a na **Obr. 24**. Zdálnivě lepší katalytickou aktivitu vykazuje vzorek DG/Au(5), který dosáhl konverze CO 64 % při 240 °C, kdežto DG/Au(25) vykazoval nejvyšší konverzi CO při 270 °C a to 48 %. Nejsou známé přesné příčiny poklesu konverze při 270 °C u kompozitu DG/Au(5), navíc rozdíl není příliš velký a při započítání nejistoty nemuselo ani ke snížení katalytické aktivity dojít. Tuto odlišnost rovněž mohl vyvolat problém s ustalováním hodnot při setrvání v daném teplotním stavu. Problémy s ustálením byly odstraněny zvětšením časového

intervalu při setrvání na jednotlivých teplotách a výstupem bylo druhé měření konverze CO, jehož výsledky jsou shrnuty v **Tab. 6** a na **Obr. 25**.

Tab. 5: Hodnoty konverze CO pro studované vzorky; 1. měření

Teplota [°C]	Konverze [%]	
	DG/Au(25)	DG/Au(5)
30	16,4	6,2
60	18,3	6,7
90	19,5	7,0
120	20,9	7,6
150	23,0	10,9
180	24,6	16,8
210	28,3	39,8
240	38,7	63,5
270	47,9	62,7



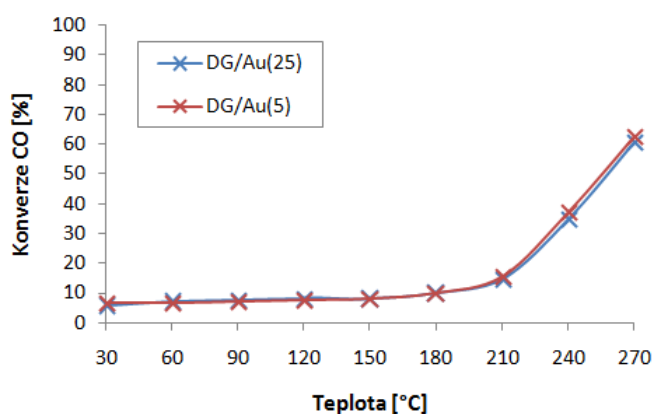
Obr. 24: Graf konverze CO pro studované vzorky; 1. měření

Při druhém měření vykazovaly oba vzorky téměř totožnou katalytickou aktivitu, což je patrné z grafu na **Obr. 25** a z hodnot uvedených v **Tab. 6**. Měření probíhalo na původně nasypaném reaktoru. Výsledný téměř shodný průběh konverze může být vyvolán důsledkem změn ve vzorcích po vstupním měření. Změny ve vzorcích po katalytické reakci byly studovány pomocí TEM a vyhodnocením distribuce velikosti nanočástic (viz kapitola **4.4.3**).

Katalytická aktivita obou studovaných vzorků je v rámci chyby stejná. Nejvyšší dosažená účinnost byla 62% konverze CO při 270 °C. Z tvaru křivek jasně vyplývá, že konverze CO roste se zvyšující se teplotou. Pokud by byl zachován nárůst pozorovatelný na **Obr. 25**, lze odhadovat 100% konverzi při 330 °C. Konverze při vyšších teplotách nebyla testována, jelikož dosažení 100% konverze nebylo přímým cílem této práce. Navíc z teoretické části jasně plyne snaha po vytvoření katalyzátoru účinného při co nejnižších teplotách.

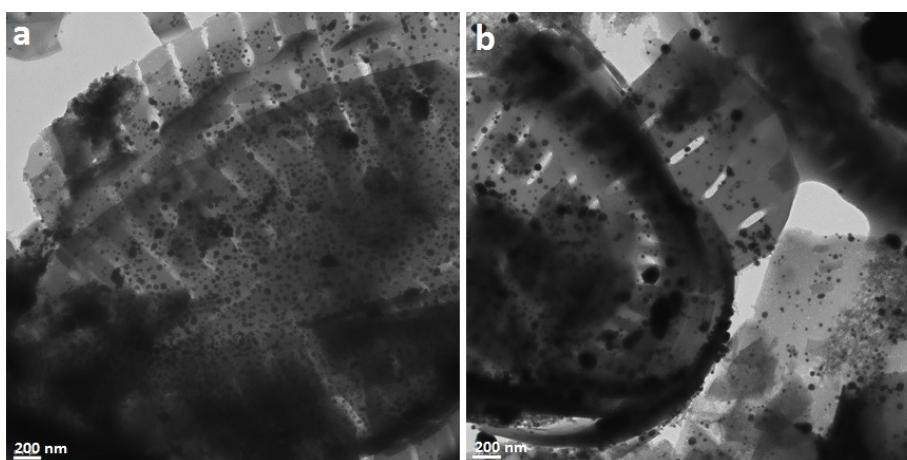
Tab. 6: Hodnoty konverze CO pro studované vzorky; 2. měření

Teplota [°C]	Konverze [%]	
	DG/Au(25)	DG/Au(5)
30	5,6	6,7
60	6,9	6,8
90	7,5	7,2
120	8,3	7,8
150	7,9	8,1
180	9,8	10,0
210	14,9	15,6
240	34,9	37,2
270	61,0	62,6

**Obr. 25:** Graf konverze CO pro studované vzorky; 2. měření

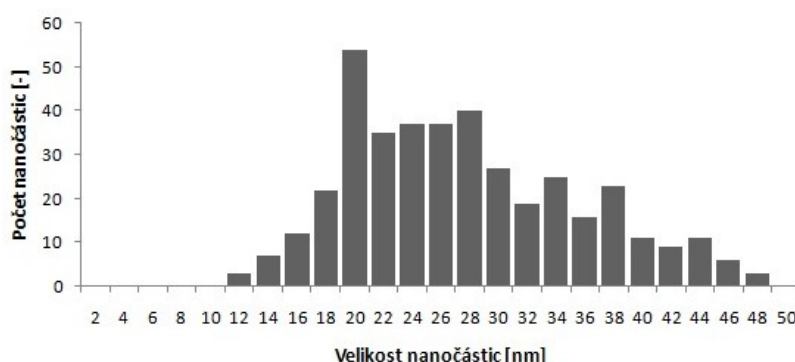
4.4.3 Charakterizace kompozitů po katalýze

Po testování katalytické aktivity obou vzorků nedošlo ke změně jejich barvy. Na základě zbarvení lze usuzovat, že nanočástice jsou ve vzorcích přítomny i po vystavení působení vysokých teplot a reakční směsi během katalýzy.

**Obr. 26:** Snímky vzorků po katalýze z TEM: a) DG/Au(25), b) DG/Au(5)

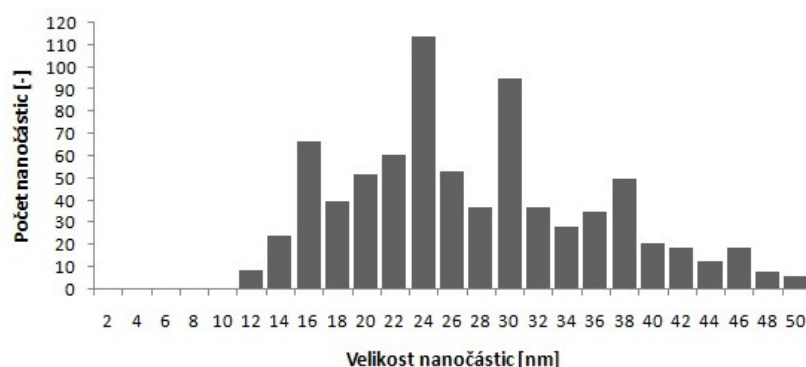
Pomocí TEM (viz **Obr. 26**) byly zdokumentovány oba kompozity po katalytické oxidaci CO. Nanočástice zlata v bionanokompozitech jsou neustále rozptýlené a imobilizované na křemičitých schránkách rozsivek. Jedinou zaznamenanou změnou je agregace nanočástic, která je patrná z histogramů distribuce velikostí nanočástic (viz **Obr. 27** a **Obr. 28**).

Výsledky výpočtů statistických veličin obsahuje pro vzorek DG/Au(25) po katalýze **Příloha E**. Průměrná velikost nanočástic vzrostla z původních 19 nm na 28 nm. Rozdělení velikosti částic po katalýze je multimodální, přičemž největší je zastoupení částic s velikostí 20 nm (dále pak 28 nm, 34 nm a 38 nm), což plyne z histogramu na **Obr. 27**.



Obr. 27: Histogram distribuce velikostí nanočástic po katalýze pro DG/Au(25)

Příloha F shrnuje výsledky výpočtů statistických veličin pro vzorek DG/Au(5). Stejně jako u předcházejícího vzorku je po katalýze rozdělení velikosti nanočástic multimodální. Nejhojněji jsou zastoupeny nanočástice velikosti 24 nm, což je patrné na **Obr. 28**. Další hodnoty modů jsou pak 16 nm, 30 nm, 38 nm. Změnil se rovněž rozsah velikostí částic vyskytujících se v kompozitu. Ve vzorku po kalcinaci byly obsaženy částice velikosti 8 - 42 nm, po katalýze se rozpětí zvětšilo na 12 - 50 nm. Průměrná velikost nanočástic původního vzorku 16 nm vzrostla na 28 nm.



Obr. 28: Histogram distribuce velikostí částic po katalýze pro DG/Au(5)

Při porovnání obou histogramů po katalýze je patrné sjednocení velikostní distribuce nanočástic. Obě rozložení mají multimodální tvar, tudíž větší zastoupení částic určitých velikostí. Stejný je rovněž rozsah velikostí nanočástic zastoupených ve vzorcích (zhruba 12 - 50 nm), ale také průměrná velikost nanočástic 28 nm.

Po aplikaci připravených kompozitů při katalytické oxidaci CO dochází k nárůstu velikosti nanočástic a rozdíly mezi připravenými vzorky se stírají. Při druhém měření byla pravděpodobně velikost nanočástic u obou vzorků téměř stejná a v průměru dosahovala 28 nm, což zapříčinilo obdobný průběh konverze CO. Celkovým výsledkem je dosažení 62% konverze oxidu uhelnatého při 270 °C. Testované vzorky vykazovaly při teplotě nižší než 200 °C nízkou katalytickou aktivitu. Z literární rešerše plyne, že při nízkoteplotní oxidaci jsou aktivní zejména klastry $Au_n^{\delta+}$ nebo ionty Au^+ [36]. RTG-difrakce připravených vzorků DG/Au(25) a DG/Au(5) potvrdila přítomnost kovového zlata (Au^0). Při teplotách 200 - 400 °C se katalytického procesu účastní také kovové nanočástice, jelikož za těchto podmínek se mohou na povrchu zformovat $Au^{\delta+}$ jako výsledek reakce s adsorbovaným kyslíkem [36]. Je možné, že při nízkých teplotách je povrch Au nanočástic pravděpodobně inhibován molekulami CO a k nastartování katalytického cyklu dochází až při vysokých teplotách, jelikož proces disociace molekul kyslíku na nanočásticích zlata je endotermický. Experimentální výsledky korespondují s odhady na základě literární rešerše.

Je zřejmé, že zvýšení katalytické aktivity a posun účinnosti do nízkoteplotní oblasti by mohla vyvolat zejména redukce velikosti připravených nanočástic zlata.

Agregace nanočástic po procesu kalcinace a po katalýze může být způsobena slabou vazebnou interakcí nanozlata na křemičitých schránkách rozsivek nebo nedostatečnou stabilizací. Nízká hodnota vazebné energie mezi nanočásticemi Au a SiO_2 vyplývá z literární rešerše [21], [23], [30], [31]. Tento problém je možné odstranit přidáním aditiv. Aditiva však často představují přidávání toxických chemikálií, což není primárně účelem biosyntetických metod, které jsou prezentovány jako ekologicky šetrné postupy přípravy nanočástic.

Dalším způsobem, který vede ke zvýšení stability nanočástic je modifikace pomocí redukovatelných oxidů. Jako první se nabízí magnetická modifikace oxidem železa, jelikož byla na biokompozitních materiálech úspěšně testována již dříve (viz [37]). Pomocí této úpravy by bylo možno modifikovat nejdříve biomasu a poté provést biosyntézu, vznikl by tedy materiál s rozhraními Au/ FeO_x /DG. Nebo by mohlo dojít k vytvoření inverzního

rozhraní FeO_x/Au , kdy by byl magneticky modifikován kompozit křemičitých schránek s biosyntetizovanými nanočásticemi zlata. Výhodou je, že modifikace může být provedena jak na suspenzi, tak na práškovém materiálu. V tomto případě by mohlo dojít k zvýšení katalytické aktivity i při zachování současné velikosti nanočástic, jelikož spuštění katalytického cyklu by mohl vyvolat kyslík uvolněný z FeO_x .

Z literární rešerše rovněž vyplývá možnost kotvení připravovaného bionanokompozitu v mezoporezních jílových materiálech. Přidání těchto materiálů během procesu biosyntézy by mohlo vést k difuzi a ukotvení nanočástic v porézní struktuře jílu. Navíc by formování nanočástic mohlo být přímo omezeno velikostí pórů. Připravené nanočástice by pak dosahovaly menších rozměrů, což se jeví jako stěžejní pro nízkoteplotní oxidaci CO.

Výše uvedené způsoby by mohly vést k lepší stabilizaci nanočástic. Po odstranění problému agregace připravených nanočástic se může vývoj zaměřit na modifikaci dalších faktorů přímo ovlivňujících biosyntézu, jako např. pH, či ozáření vzorku během procesu přípravy, jejichž následkem by došlo k formování ještě menších nanočástic než dosud.

Vliv na katalytickou aktivitu má rovněž typ předúpravy. Při vstupním měření byla zvolena aktivace v proudu inertního He, aby nedocházelo ke změnám ve vzorku. Aktivací v proudu O_2 by s nejvyšší pravděpodobností došlo k oxidaci aktivních míst vedoucí ke snížení účinnosti. Z literární rešerše vyplývá, že při oxidaci CO byly většinou více aktivní redukčně ošetřené vzorky [36]. Je možné, že aktivace v proudu H_2 místo He by mohla vést ke zvýšení katalytické účinnosti připravených bionanokompozitů.

5 Závěr

Tato diplomová práce se zaměřuje na katalytickou aktivitu zlatých nanočástic v heterogenní katalýze. Hlavním cílem literární rešerše je posouzení aplikačního potenciálu katalyzátorů s obsahem zlatých nanočástic při oxidaci CO. Z literární rešerše plyne, že oxidaci CO nejvíce ovlivňuje velikost nanočástic zlata, jejichž optimální velikost je 3 - 5 nm. Teoretická část sumarizuje vliv velikosti nanočástic, typu nosiče a způsoby přípravy na účinnost katalyzátorů.

Experimentální část se zaměřila na modifikaci procesu biosyntézy zlatých nanočástic pomocí rozsivek *Diadasmus gallica*. Nejprve byl studován vliv koncentrace biomasy na průběh bioredukce. Bylo zjištěno, že redukční potenciál hnědých řas je nejlépe využít při nižším obsahu kultury v suspenzi. Při dalších biosyntézách se pracovalo s poměrem rozsivek k celkovému objemu suspenze 1:25.

Dále byl studován vliv teploty na velikost biosyntetizovaných nanočástic za účelem přípravy menších nanočástic vhodných pro katalytickou reakci. Biosyntézou s *Diadasmus gallica* byly připraveny dva vzorky, které se lišily teplotou během procesu bioredukce. Vzorek, jehož biosyntéza probíhala při 25 °C, obsahoval nanočástice průměrné velikosti 19 nm. Nanočástice zlata v kompozitu připraveném inkubací při 5 °C dosahovaly průměrné velikosti 16 nm. Navíc byly nanočástice na frustulách rozsivek homogenně rozptýlené a měly užší velikostní distribuci než nanočástice u předcházejícího vzorku.

U připravených kompozitních materiálů byl studován katalytický potenciál při modelové reakci – oxidaci CO. Nejlepší účinnost byla dosažena při teplotě 270 °C, kdy došlo k 62% konverzi CO. Studium úplné konverze CO nebylo přímým záměrem práce. Ačkoli nebylo dosaženo 100% konverze CO, bionanokompozity katalytický potenciál prokázaly.

Bionanokompozity nevykazovaly větší odlišnost v katalytické aktivitě, ačkoli se očekávala lepší účinnost u vzorku s obsahem menších nanočástic. Kalcinace, jakožto nutná předúprava vzorku, způsobuje mírnou agregaci nanočástic. K nárůstu velikosti částic dochází rovněž během oxidace vlivem působení reakční směsi. Charakterizace obou kompozitů po katalýze potvrdila výskyt nanočástic téměř totožné velikosti (průměrně 28 nm).

Současné využití bionanokompozitů v katalytické oxidaci oxidu uhelnatého je nejvíce limitováno mírou imobilizace nanočástic na matici z křemičitých schránek. Stěžejní je

nalezení způsobu biosyntetické přípravy nanočástic, které by byly stabilně imobilizované i po působení podmínek během oxidace CO. Problém agregace nanočástic je pravděpodobně spojen se slabou vazebnou interakcí mezi nanozlatem a povrchem křemičitých schránek rozsivek. Existuje řada možností jak do budoucna tento nedostatek eliminovat, a to i při zachování jednoduchosti a ekologické šetrnosti biosyntetického procesu přípravy nanozlata. Ze současného hlediska se jako nejpříjemnější jeví modifikace přídavnými oxidy, či ukotvení ve struktuře jílu. Z úpravy pomocí oxidů lze zmínit modifikaci oxidem železa, která již byla na podobném vzorku úspěšně testována.

Po odstranění problému nedostatečné stabilizace a imobilizace při vyšších teplotách se jako následující možnost nabízí modifikace dalších faktorů ovlivňujících průběh biosyntézy, které by mohly do budoucna vést k biosyntetické přípravě nanočástice ještě menších, než dosud získaných, rozměrů.

Výsledky problematiky předkládané v rámci diplomové práce byly rovněž prezentovány na workshopu Nanobase 2013 pořádaném v rámci projektu CZ.1.07/2.3.00/20.0074 „Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci“ a byly náplní SGS projektu číslo SV 7303311/2101 „Bionanokompozity na bázi ušlechtilých kovů – účinné „low cost“ materiály pro katalýzu“.

6 Literatura

- [1] HUSSAIN, A. *A Computational Study of Catalysis by Gold in Applications of CO Oxidation*. Technische Universiteit Eindhoven, Pakistan, 2010. ISBN 978-90-386-2323-8.
- [2] EGEBLAD, K., J. RASS-HANSEN, CH. C. MARSDEN, E. TAARNING a C. HVIID CHRISTENSEN. Heterogeneous catalysis for production of value-added chemicals from biomass. V: *Catalysis*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. Editoři: J. J. Spivey, Mayank Gupta, Yi-Fan Han. ISBN 978-0-85404-249-4.
- [3] HUTCHINGS, G. J. Catalysis by gold. *Catalysis Today*. 2005, roč. 100, č. 1-2, s. 55-61. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.12.016.
- [4] JANSSENS, T. V. W., B. S. CLAUSEN, B. HVOLBÆK, H. FALSIG, C. H. CHRISTENSEN, T. BLIGAARD, J. K. NØRSKOV. Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments. *Topics in Catalysis*. 2007, roč. 44, č. 1-2, s. 15-26. DOI: 10.1007/s11244-007-0335-3.
- [5] VODRÁŽKA, Z. *Biochemie*. 2. oprav. vyd. Praha: Academia, 2007. ISBN 978-80-200-0438-6.
- [6] GERMAIN, J. E. *Heterogenní katalýza*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1962.
- [7] SUNIL SEKHAR, A. C., K. SIVARANJANI, CH. S. GOPINATH, C. P. VINOD. A simple one pot synthesis of nano gold-mesoporous silica and its oxidation catalysis. *Catalysis Today*. 2012, roč. 198, č. 1, s. 92-97. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.05.053.
- [8] LIU, X. Y., A. WANG, T. ZHANG, CH.-Y. MOU. Catalysis by gold: New insights into the support effect. *Nano Today*. 2013, roč. 8, s. 403-416. DOI: 10.1016/j.nantod.2013.07.005.
- [9] GRISEL, R., K.-J. WESTSTRATE, A. GLUHOI, B. E. NIEUWENHUYS. Catalysis by Gold Nanoparticles. *Gold Bulletin*. 2002, roč. 35, s. 39-45.
- [10] SIMHA MARTYNKOVÁ, G. Modul - CN6 - Nové technické materiály: Kapitola II. KATALYTICKÉ A FILTRAČNÍ MATERIÁLY. V: *INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁNÍ: Videokonferenční přenos a konfigurace e-learningového SW, web portál, archivace*. Dostupné z: <http://projekt150.ha-vel.cz/node/134>.
- [11] TSENG, CH.-H., T. C. K. YANG, H.-E. WU, H.-CH. CHIANG. Catalysis of oxidation of carbon monoxide on supported gold nanoparticle. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, roč. 166, s. 686-694. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.080.
- [12] LEE, E. L., I. E. WACHS. Use of Oxide Ligands in Designing Catalytic Active Sites. V: *Design of Heterogeneous Catalysts: New Approaches based on Synthesis, Characterization and Modeling*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. Editor: U. S. Ozkan. ISBN 978-3-527-32079-0.
- [13] NATŠINOVÁ, M. *Aplikace biosyntetizovaných nanočástic a nanokompozitů*. Ostrava 2012. Bakalářská práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava, Univerzitní studijní programy. Vedoucí práce: Ing. Kratošová Gabriela, Ph.D.

- [14] FILIPOVÁ, Z., G. KRATOŠOVÁ, A. SCHRÖFEL, M. MAŠLÁŇ. *Biosyntéza nanomateriálů*. Vyd. 1. Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3202-1.
- [15] HOLIŠOVÁ, V. *Biosyntéza nanočástic ušlechtilých kovů*. Ostrava 2012. Bakalářská práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava, Univerzitní studijní programy. Vedoucí práce: Ing. Kratošová Gabriela, Ph.D.
- [16] SCHRÖFEL, A., G. KRATOŠOVÁ. Biosynthesis of metallic nanoparticles. V: *Intracellular Delivery: Fundamentals and Applications*. Verlag: Springer, 2011. Editor: Aleš Prokop. ISBN 978-94-007-1247-8.
- [17] HARUTA, M., H. SANO, T. KOBAYASHI. *Method for manufacture of catalyst composite having gold or mixture of gold with catalytic metal oxide deposited on carrier*. 1987.
- [18] HAMMER, B. *Size matters: Catalysis by gold*. 2007, s. 22-23.
- [19] GUCZI, L., A. BECK, K. FREY. Role of promoting oxide morphology dictating the activity of Au/SiO₂ catalyst in CO oxidation. *Gold Bulletin*. 2009, roč. 42, s. 5-12.
- [20] PESTRYAKOV, A. N., V. V. LUNIN, N. BOGDANCHIKOVA, O. N. TEMKIN, E. SMOLENTSEVA. Active states of gold in small and big metal particles in CO and methanol selective oxidation. *Fuel*. 2013, roč. 110, s. 48-53. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.10.012.
- [21] CHI, Y.-S., H.-P. LIN, CH.-Y. MOU. CO oxidation over gold nanocatalyst confined in mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General*. 2005, roč. 284, s. 199-206. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.01.034.
- [22] CASALETTO, M. P., A. LONGO, A. M. VENEZIA, A. MARTORANA, A. PRESTIANNI. Metal-support and preparation influence of the structural and electronic properties of gold catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2006, roč. 302, s. 309-316. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.02.005.
- [23] CHIANG, CH.-W., A. WANG, CH.-Y. MOU. CO oxidation catalyzed by gold nanoparticles confined in mesoporous aluminosilicate Al-SBA-15: Pretreatment methods. *Catalysis Today*. 2006, roč. 117, s. 220-227. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.05.026.
- [24] MA, Z., S. DAI. Design of Novel Structured Gold Nanocatalysts. *ACS Catalysis*. 2011, roč. 1, s. 805-818. DOI: 10.1021/cs200100w.
- [25] DOBROSZ I., K. JIRATOVA, V. PITCHON, J. M. RYNKOWSKI. Effect of the preparation of supported gold particles on the catalytic activity in CO oxidation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005, roč. 234, s. 187-197. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.02.032.
- [26] CHOUDHARY, T. V., D. W. GOODMAN. Catalytically active gold: The role of cluster morphology. *Applied Catalysis A: General*. 2005, roč. 291, s. 32-36. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.01.049.
- [27] CORTIE, M. B., E. van der LINGEN. Catalytic gold nano-particles. *Materials Forum*. 2002, roč. 26, s. 1-14.

- [28] ASCENCIO, J. A., M. PÉREZ, M. JOSÉ-YACAMÁN. A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles. *Surface Science*. 2000, roč. 447, s. 73-80.
- [29] HRONEC, M. *Nanomaterials in catalysis*. NANOVED 2013 & NANO INFO DAY. Brno, 2013. ISBN: 978-80-263-0511-8.
- [30] VEITH, G. M., A. R. LUPINI, S. RASHKEEV, S. J. PENNYCOOK, D. R. MULLINS, V. SCHWARTZ, C. A. BRIDGES, N. J. DUDNEY. Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica. *Journal of Catalysis*. 2009, roč. 262, s. 92-101. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.12.005.
- [31] QIAN, K., W. HUANG, Z. JIANG, H. SUN. Anchoring highly active gold nanoparticles on SiO₂ by CoO_x additive. *Journal of Catalysis*. 2007, roč. 248, s. 137-141. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.02.010.
- [32] ZHANG, Y., B. ZHAORIGETU, M. JIA, CH. CHEN, J. ZHAO. Clay-based SiO₂ as active support of gold nanoparticles for CO oxidation catalyst: Pivotal role of residual Al. *Catalysis Communications*. 2013, roč. 35, s. 72-75. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.02.006.
- [33] ÁLVAREZ, A., S. MORENO, R. MOLINA, S. IVANOVA, M. A. CENTENO, J. A. ODRIOZOLA. Gold supported on pillared clays for CO oxidation reaction: Effect of the clay aggregate size. *Applied Clay Science*. 2012, roč. 69, s. 22-69. DOI: 10.1016/j.clay.2012.07.008
- [34] SOMODI, F., I. BORBÁTH, M. HEGEDŰS, A. TOMPOS, I. E. SAJÓ, Á. SZEGEDI, S. ROJAS, J. L. G. FIERRO, J. L. MARGITFALVI. Modified preparation method for highly active Au/SiO₂ catalysts used in CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 2008, roč. 347, s. 216-222. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.06.017.
- [35] BAYRAM-HAHN, Z., B. A. GRIMES, A. M. LIND, R. SKUDAS, K. K. UNGER, A. GALARNEAU, J. IAPICHELLA, F. FAJULA. Pore structural characteristics, size exclusion properties and column performance of two mesoporous amorphous silicas and their pseudomorphically transformed MCM-41 type derivatives. *Journal of Separation Science*. 2007, roč. 30, s. 3089-3103. DOI: 10.1002/jssc.200700227.
- [36] BOGDANCHIKOVA, N., A. PESTRYAKOV, I. TUZOVSKAYA, T. A. ZEPEDA, M. H. RARIAS, H. TIZNADO, O. MARTYNYUK. Effect of redox treatments on activation and deactivation of gold nanospecies supported on mesoporous silica in CO oxidation. *Fuel*. 2013, roč. 110, s. 40-47. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.064.
- [37] SCHRÖFEL, A. *Biosynthesis of metallic nanoparticles and their applications*. Ostrava, 2012. Disertační práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Prof. RNDr. Čapková Pavla, DrSc.
- [38] KRATOŠOVÁ, G., I. VÁVRA, K. HORSKÁ, O. ŽIVOTSKÝ, Y. NĚMCOVÁ, M. BOHUNICKÁ, J. SLABOTINSKÝ, K. ROSENBERGOVÁ, A. KADILAK, A. SCHRÖFEL. Synthesis of Metallic Nanoparticles by Silica Based Algae – Outline, Prospect and Applications. V: *Sustainable Green Synthesis of Nanoparticles*. Verlag: Springer, 2013. Editoři: M. Rai, C. Posten.
- [39] KANNAN, N., S. SUBBALAXMI. Biogenesis of nanoparticles – a current perspective. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2011, roč. 27, č. 2, s. 99-114. ISSN 1606-5131.

- [40] ZHANG, X., S. YAN, R. D. TYAGI, R. Y. SURAMPALLI. Synthesis of nanoparticles by microorganisms and their application in enhancing microbiological reaction rates. *Chemosphere*. 2011, roč. 82, č. 4, s. 489-494. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.023.
- [41] GUILLARD, R. R. L., C. J. LORENZEN (1972) Yellow-green algae with chlorophyllide C. *J. Phycol* 8: 10-14.
- [42] RODUIT, N. JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images. Version 1.27. <http://www.jmicrovision.com>.
- [43] PABST, W., E. GREGOROVÁ. *Charakterizace částic a částicových soustav*. VŠCHT Praha, 2007, s. 1-109.

Seznam příloh

Příloha A: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(25)	60
Příloha B: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(25) kalcinovaný.....	61
Příloha C: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(5)	62
Příloha D: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(5) kalcinovaný.....	63
Příloha E: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(25) po katalýze	64
Příloha F: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(5) po katalýze	65
Příloha G: Poster - konference NANOVED 2013 &NANO INFO DAY, Svit.....	66
Příloha H: Diplom - konference NANOVED 2013 &NANO INFO DAY, Svit.....	67
Příloha I: Poster - konference Nanobase 2013; Ostrava.....	68

Seznam obrázků

Obr. 1: Podíl hlavních znečišťujících látek v ČR za rok 2007; TZL = tuhé znečišťující látky, VOC = těkavé organické látky (z <i>angl.</i> „Volatile Organic Compounds“); upraveno podle [10].....	12
Obr. 2: Hodnoty energie v eV potřebné k disociativní chemisorpci O ₂ na povrchu některých přechodných kovů [4]	13
Obr. 3: Schematické znázornění katalytického cyklu adsorpce molekul CO a O ₂ a desorpce CO ₂ na zlaté nanočástici kotvené na oxidické matrici [18].....	14
Obr. 4: Schematické znázornění původu aktivních míst na rozhraní – výměna elektronů mezi nosičem a zlatými nanočásticemi [18].	15
Obr. 5: Několik z nejběžněji se vyskytujících tvarů zlatých nanoklastrů; a) oktaedr, b) komolý oktaedr, c) pravidelný dekaedr, d) komolý dekaedr a e) struktura dvacetistěnu [28]	17
Obr. 6: Znázornění některých možných aktivních míst na povrchu Au nanočástice tvaru komolého oktaedru [29]	17
Obr. 7: Závislost podílu Au atomů v rozích, na hranách a povrchích rovin na nanoklastru tvaru horní části oktaedru; KČ = koordinační číslo [4].....	18
Obr. 8: Vliv přídavku MO _x na katalytickou aktivitu Al ₂ O ₃ a Au/Al ₂ O ₃ [9].....	20
Obr. 9: Vliv předúpravy proudem He, O ₂ a H ₂ na katalytickou aktivitu Au/SiO ₂ při oxidaci CO; a) přímá cesta, b) zpětná cesta [36]	25
Obr. 10: Křemičité schránky řas <i>Diademes gallica</i> , snímky ze SEM QUANTA FEG 450....	27
Obr. 11: Trubkový reaktor se spirálovitým vinutím k předehřívání plynu.....	33
Obr. 12: Biosyntéza na vzorcích s poměrem rmutu k celkovému objemu suspenze 1:25, 1:10 a 1:5 (zleva); a) po sedimentaci, b) po protřepání	34
Obr. 13: Zajišťování dané koncentrace biomasy (poměr 1:25)	35
Obr. 14: Kompozitní materiály po vysušení a kalcinaci; a) DG/Au(25), b) DG/Au(25) kalcinovaný, c) DG/Au(5), d) DG/Au(5) kalcinovaný	36
Obr. 15: Snímky vzorku DG/Au(25) z TEM: a) a b) před kalcinací, c) a d) po kalcinaci....	37
Obr. 16: Snímky vzorku DG/Au(5) z TEM: a) a b) před kalcinací, c) a d) po kalcinaci	38
Obr. 17: Histogramy distribuce velikostí nanočástic pro DG/Au(25): a) před kalcinací, b) po kalcinaci	39
Obr. 18: Histogramy distribuce velikostí nanočástic pro DG/Au(5): a) před kalcinací, b) po kalcinaci	40
Obr. 19: IR spektra čisté kultury DG a kompozitu DG/Au(25) před a po kalcinaci.....	41
Obr. 20: IR spektra čisté kultury DG a kompozitu DG/Au(5) před a po kalcinaci	41

Obr. 21: RTG záznam kompozitu DG/Au(25) před a po kalcinaci	43
Obr. 22: RTG záznam kompozitu DG/Au(5) před a po kalcinaci	43
Obr. 23: Graf pro stanovení chyby měření konverze CO.....	44
Obr. 24: Graf konverze CO pro studované vzorky; 1. měření.....	45
Obr. 25: Graf konverze CO pro studované vzorky; 2. měření.....	46
Obr. 26: Snímky vzorků po katalýze z TEM: a) DG/Au(25), b) DG/Au(5)	46
Obr. 27: Histogram distribuce velikostí nanočástic po katalýze pro DG/Au(25)	47
Obr. 28: Histogram distribuce velikostí částic po katalýze pro DG/Au(5)	47

Seznam tabulek

Tab. 1: Seznam a koncentrace chemikálií potřebných pro přípravu média WC [41].....	28
Tab. 2: Rozměry a množství skelných frakcí pro plnění trubkového reaktoru.....	32
Tab. 3: Úbytek hmotnosti po kalcinaci vzorků.....	37
Tab. 4: Hmotnostní podíl nanočástic zlata v kompozitech.....	40
Tab. 5: Hodnoty konverze CO pro studované vzorky; 1. měření	45
Tab. 6: Hodnoty konverze CO pro studované vzorky; 2. měření	46

Příloha A: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(25)

i	x_i [nm]	n_i	$q_0(x_i)$	$q_0(x_i)$ [%]	$x_i \cdot n_i$ [nm]	$(x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]	$q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]
1	2	0	0,00	0	0	302,36	0,00
2	4	0	0,00	0	0	236,80	0,00
3	6	0	0,00	0	0	179,25	0,00
4	8	1	0,00	0	8	129,70	0,54
5	10	7	0,03	3	70	88,14	2,55
6	12	21	0,09	9	252	54,59	4,74
7	14	27	0,11	11	378	29,04	3,24
8	16	32	0,13	13	512	11,48	1,52
9	18	39	0,16	16	702	1,93	0,31
10	20	24	0,10	10	480	0,37	0,04
11	22	26	0,11	11	572	6,82	0,73
12	24	29	0,12	12	696	21,27	2,55
13	26	10	0,04	4	260	43,71	1,81
14	28	14	0,06	6	392	74,16	4,29
15	30	7	0,03	3	210	112,61	3,26
16	32	5	0,02	2	160	159,05	3,29
17	34	0	0,00	0	0	213,50	0,00
18	36	0	0,00	0	0	275,94	0,00
19	38	0	0,00	0	0	346,39	0,00
20	40	0	0,00	0	0	424,84	0,00
21	42	0	0,00	0	0	511,28	0,00
22	44	0	0,00	0	0	605,73	0,00
23	46	0	0,00	0	0	708,18	0,00
24	48	0	0,00	0	0	818,62	0,00
25	50	0	0,00	0	0	937,07	0,00
Σ	—	242	1,00	100	4692	—	28,85

$$\bar{x}_A = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{x}_A = \frac{4692}{242} = 19,39 \text{ nm}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2}{N - 1}}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{28,85}{241}} = 0,35 \text{ nm}$$

Příloha B: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(25) kalcinovaný

i	x_i [nm]	n_i	$q_0(x_i)$	$q_0(x_i)$ [%]	$x_i \cdot n_i$ [nm]	$(x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]	$q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]
1	2	0	0,00	0	0	576,90	0,00
2	4	0	0,00	0	0	484,83	0,00
3	6	0	0,00	0	0	400,75	0,00
4	8	0	0,00	0	0	324,68	0,00
5	10	3	0,00	0	30	256,60	1,21
6	12	10	0,02	2	120	196,53	3,08
7	14	28	0,04	4	392	144,45	6,34
8	16	45	0,07	7	720	100,38	7,08
9	18	48	0,08	8	864	64,30	4,84
10	20	62	0,10	10	1240	36,23	3,52
11	22	81	0,13	13	1782	16,15	2,05
12	24	65	0,10	10	1560	4,08	0,42
13	26	42	0,07	7	1092	0,00	0,00
14	28	40	0,06	6	1120	3,93	0,25
15	30	43	0,07	7	1290	15,85	1,07
16	32	40	0,06	6	1280	35,77	2,24
17	34	30	0,05	5	1020	63,70	3,00
18	36	26	0,04	4	936	99,62	4,06
19	38	16	0,03	3	608	143,55	3,60
20	40	18	0,03	3	720	195,47	5,51
21	42	16	0,03	3	672	255,40	6,40
22	44	10	0,02	2	440	323,32	5,07
23	46	6	0,01	1	276	399,25	3,75
24	48	6	0,01	1	288	483,17	4,54
25	50	3	0,00	0	150	575,10	2,70
Σ	—	638	1,00	100	16600	—	70,73

$$\bar{x}_A = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{x}_A = \frac{16600}{638} = 26,02 \text{ nm}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2}{N - 1}} =$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{70,73}{637}} = 0,33 \text{ nm}$$

Příloha C: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(5)

i	x_i [nm]	n_i	$q_0(x_i)$	$q_0(x_i)$ [%]	$x_i \cdot n_i$ [nm]	$(x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]	$q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]
1	2	0	0,00	0	0	189,99	0,00
2	4	0	0,00	0	0	138,86	0,00
3	6	0	0,00	0	0	95,72	0,00
4	8	5	0,02	2	40	60,59	1,17
5	10	25	0,10	10	250	33,45	3,23
6	12	25	0,10	10	300	14,32	1,38
7	14	63	0,24	24	882	3,18	0,77
8	16	60	0,23	23	960	0,05	0,01
9	18	38	0,15	15	684	4,91	0,72
10	20	21	0,08	8	420	17,78	1,44
11	22	7	0,03	3	154	38,64	1,04
12	24	6	0,02	2	144	67,51	1,56
13	26	3	0,01	1	78	104,37	1,21
14	28	3	0,01	1	84	149,24	1,73
15	30	2	0,01	1	60	202,10	1,56
16	32	1	0,00	0	32	262,97	1,02
17	34	0	0,00	0	0	331,83	0,00
18	36	0	0,00	0	0	408,70	0,00
19	38	0	0,00	0	0	493,56	0,00
20	40	0	0,00	0	0	586,43	0,00
21	42	0	0,00	0	0	687,29	0,00
22	44	0	0,00	0	0	796,15	0,00
23	46	0	0,00	0	0	913,02	0,00
24	48	0	0,00	0	0	1037,88	0,00
25	50	0	0,00	0	0	1170,75	0,00
Σ	—	259	1,00	100	4088	—	16,85

$$\bar{x}_A = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{x}_A = \frac{4088}{259} = 15,78 \text{ nm}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2}{N - 1}} =$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{16,85}{258}} = 0,26 \text{ nm}$$

Příloha D: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(5) kalcinovaný

i	x_i [nm]	n_i	$q_0(x_i)$	$q_0(x_i)$ [%]	$x_i \cdot n_i$ [nm]	$(x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]	$q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]
1	2	0	0,00	0	0	270,38	0,00
2	4	0	0,00	0	0	208,61	0,00
3	6	0	0,00	0	0	154,84	0,00
4	8	11	0,02	2	88	109,06	2,09
5	10	28	0,05	5	280	71,29	3,48
6	12	64	0,11	11	768	41,52	4,64
7	14	73	0,13	13	1022	19,74	2,52
8	16	80	0,14	14	1280	5,97	0,83
9	18	86	0,15	15	1548	0,20	0,03
10	20	67	0,12	12	1340	2,42	0,28
11	22	52	0,09	9	1144	12,65	1,15
12	24	34	0,06	6	816	30,88	1,83
13	26	25	0,04	4	650	57,10	2,49
14	28	24	0,04	4	672	91,33	3,83
15	30	12	0,02	2	360	133,56	2,80
16	32	6	0,01	1	192	183,78	1,92
17	34	3	0,01	1	102	242,01	1,27
18	36	3	0,01	1	108	308,24	1,61
19	38	2	0,00	0	76	382,47	1,33
20	40	2	0,00	0	80	464,69	1,62
21	42	1	0,00	0	42	554,92	0,97
22	44	0	0,00	0	0	653,15	0,00
23	46	0	0,00	0	0	759,37	0,00
24	48	0	0,00	0	0	873,60	0,00
25	50	0	0,00	0	0	995,83	0,00
Σ	—	573	1,00	100	10568	—	34,70

$$\bar{x}_A = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{x}_A = \frac{10568}{573} = 18,44 \text{ nm}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2}{N - 1}} =$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{34,70}{572}} = 0,25 \text{ nm}$$

Příloha E: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(25) po katalýze

i	x_i [nm]	n_i	$q_0(x_i)$	$q_0(x_i)$ [%]	$x_i \cdot n_i$ [nm]	$(x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]	$q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]
1	2	0	0,00	0	0	658,56	0,00
2	4	0	0,00	0	0	559,91	0,00
3	6	0	0,00	0	0	469,26	0,00
4	8	0	0,00	0	0	386,61	0,00
5	10	0	0,00	0	0	311,96	0,00
6	12	3	0,01	1	36	245,31	1,85
7	14	7	0,02	2	98	186,66	3,29
8	16	12	0,03	3	192	136,01	4,11
9	18	22	0,06	6	396	93,36	5,17
10	20	54	0,14	14	1080	58,71	7,99
11	22	35	0,09	9	770	32,06	2,83
12	24	37	0,09	9	888	13,41	1,25
13	26	37	0,09	9	962	2,76	0,26
14	28	40	0,10	10	1120	0,11	0,01
15	30	27	0,07	7	810	5,46	0,37
16	32	19	0,05	5	608	18,81	0,90
17	34	25	0,06	6	850	40,16	2,53
18	36	16	0,04	4	576	69,51	2,80
19	38	23	0,06	6	874	106,86	6,19
20	40	11	0,03	3	440	152,21	4,22
21	42	9	0,02	2	378	205,56	4,66
22	44	11	0,03	3	484	266,91	7,40
23	46	6	0,02	2	276	336,27	5,08
24	48	3	0,01	1	144	413,62	3,13
25	50	0	0,00	0	0	498,97	0,00
Σ	—	397	1,00	100	10982	—	64,04

$$\bar{x}_A = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{x}_A = \frac{10982}{397} = 27,66 \text{ nm}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2}{N - 1}} =$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{64,04}{396}} = 0,40 \text{ nm}$$

Příloha F: Výsledky statistického hodnocení velikosti částic pro vzorek DG/Au(5) po katalýze

i	x_i [nm]	n_i	$q_0(x_i)$	$q_0(x_i)$ [%]	$x_i \cdot n_i$ [nm]	$(x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]	$q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2$ [nm ²]
1	2	0	0,00	0	0	651,03	0,00
2	4	0	0,00	0	0	552,97	0,00
3	6	0	0,00	0	0	462,91	0,00
4	8	0	0,00	0	0	380,84	0,00
5	10	0	0,00	0	0	306,78	0,00
6	12	9	0,01	1	108	240,72	2,75
7	14	24	0,03	3	336	182,66	5,56
8	16	67	0,09	9	1072	132,60	11,27
9	18	40	0,05	5	720	90,54	4,60
10	20	52	0,07	7	1040	56,48	3,73
11	22	61	0,08	8	1342	30,42	2,35
12	24	114	0,14	14	2736	12,36	1,79
13	26	53	0,07	7	1378	2,30	0,15
14	28	37	0,05	5	1036	0,24	0,01
15	30	95	0,12	12	2850	6,17	0,74
16	32	37	0,05	5	1184	20,11	0,94
17	34	28	0,04	4	952	42,05	1,49
18	36	35	0,04	4	1260	71,99	3,20
19	38	50	0,06	6	1900	109,93	6,98
20	40	21	0,03	3	840	155,87	4,15
21	42	19	0,02	2	798	209,81	5,06
22	44	13	0,02	2	572	271,75	4,48
23	46	19	0,02	2	874	341,69	8,24
24	48	8	0,01	1	384	419,63	4,26
25	50	6	0,01	1	300	505,56	3,85
Σ	—	788	1,00	100	21682	—	75,62

$$\bar{x}_A = \frac{\sum x_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{x}_A = \frac{21682}{788} = 27,52 \text{ nm}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum q_0(x_i) \cdot (x_i - \bar{x}_A)^2}{N - 1}} =$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{75,62}{787}} = 0,31 \text{ nm}$$



REACTION OF SOMAN (GD) WITH SUSPENSIONS CONTAINING GOLD AND SILVER NANOPARTICLES

Veronika Holišová and Marta Natšínová

VSB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA, NANOTECHNOLOGY CENTRE, CZECH REPUBLIC



ABSTRACT: There is a wide spectrum of possible applications of different nanomaterials in catalysis. This work focuses on the catalytic reaction of warfare agent Soman with suspensions containing gold and silver nanoparticles. Gold and silver nanoparticles were successfully prepared by means of two algal strains (*Diadlesmis gallica* - DG and *Mallomonas kalinae* - MK) mixed with aqueous 1mM solutions (HAuCl₄ for AuNPs and AgNO₃ for AgNPs) in laboratory conditions. The interaction of algae with aqueous salt promoted the precipitation of metal nanoparticles. In the case of MK gold nanoparticles were synthesized very quickly - in the course of few minutes. Prepared nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy. The size of nanoparticles was approximately 25 nm [1].

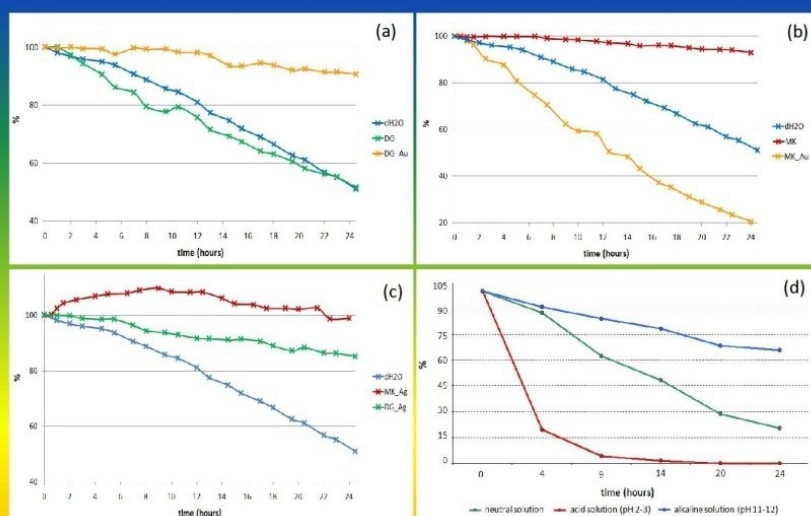


Fig 1. Soman decomposition in the presence of different algal suspensions and bio-metals in time compared to simple hydrolysis in distilled water (a, b, c). Graph (d) displays Soman decomposition with DG_Au at different pH levels.

EXPERIMENTAL: 15 ml of solution (distilled water (dH₂O), MK, DG, MK_Au, MK_Ag, DG_Au, DG_Ag) in distilled water was pipetted into 20 ml headspace vial and 5 μ l of GD was added. The sample sorption on fiber was performed in defined conditions (30 $^{\circ}$ C, 500 rpm, 300 s) at agitator. Sample were automatically taken every 30 minutes for monitoring GD concentration changes in the solution for 24 hours. Measured values were compared by size of the areas corresponding to the ratio of the initial concentration. These concentrations were set as follows: MK - 0.33mg/ml, DG - 341 μ g/ml, dH₂O - 1022 μ g/ml. The amount of Soman in solution was analysed using gas chromatograph (GC 7890, Agilent) with a mass selective detector (MSD 5975C, Agilent). Particular samples were taken off automatically using "direct SPME,, (direct-solid phase microextraction) method with CTC sampler. CTC sampler is equipped with sorptive Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene fiber.

RESULTS: Suspension containing DG_Au did not show significant catalytic effect on GD decomposition (see Fig. 1a). On the contrary, sample MK_Au exhibits positive influence on the degradation of Soman (see Fig. 1b). Presence of biosilver increased stability of GD and the course of hydrolysis was slower in comparison to the control experiment (see Fig. 1c). The last image (1d) shows the results of GD decomposition at different pH using the MK_Au suspension. In alkaline environment the Soman degradation was repressed, while the acidic decomposition proceeds more quickly.

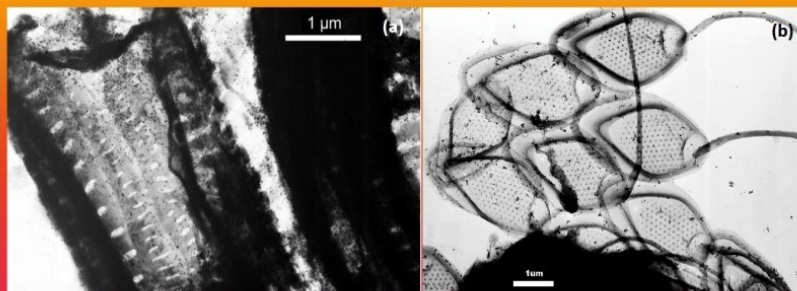
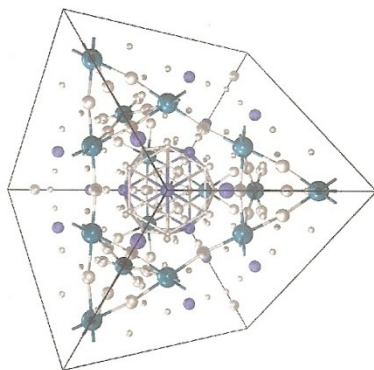


Fig. 2 TEM micrographs of samples containing a) DG_Au: larger part of diatom frustule with gold nanoparticles and b) MK_Au: assembly of few silica scales of *Mallomonas kalinae* with biosynthesized gold nanoparticles.

CONCLUSION: Suspensions with biogold and biosilver nanoparticles were prepared at laboratory conditions. Obtained nanoparticles were used as catalysts for warfare agent Soman decomposition. Preliminary tests have proven the catalytic potential of gold nanoparticles prepared using algae *Mallomonas kalinae*.

[1] The Czech Patent No. 304 046 available from 4.9. 2013 Bionanokompozit, způsob jeho výroby a použití

The authors gratefully acknowledge support from the SGS project No. SV 730331/1201 and thank to Ing. Matin Urban, Ing. Jiří Slatobinský, CSc. and Ing. Ivo Vávra, CSc. for valuable cooperation.



The NANOVED 2013 & NANO INFO DAY Best Poster Award

awarded by the Organizing Committee to

Marta Natšínová

in recognition of significant contribution to
the Scientific Program of the Conference

Ivo Vávra

Peter Švec

On behalf of NANOVED 2013

Příloha I: Poster - konference Nanobase 2013; Ostrava



Biosynthetic preparation of Au/SiO₂ composite and their activity in CO oxidation

Marta Natšínová and Veronika Holířová

VSB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA, NANOTECHNOLOGY CENTRE, CZECH REPUBLIC

ABSTRACT: Since the gold nanoparticles have been found to be active in catalysis, a lot of attention was paid to preparation and characterization of such gold-based catalysts. There are a lot of possible ways how to prepare these catalysts, for example impregnation, coprecipitation, precipitation-deposition and/or colloidal deposition methods^{1,2,3}. However, biosynthesis represents a green approach because any toxic chemicals are needed through preparation process. In addition, it is low cost method and the prepared particles are stabilized and supported in one step.

The biosynthesis of gold nanoparticles by algae strain *Diademsis gallica* (DG) is presented on this poster. Precursor HAuCl₄ was mixed with DG cells, which contain a silica frustules, so Au/SiO₂ composite is formed in this case. Prepared composite was tested in CO oxidation and was further modified on the basis of results from preliminary catalysis experiments. The key aspect to increase catalytic activity are firstly small particle size and secondly monodispersity and uniform distribution³. A significant role probably play interface between NPs and support but it is still not understood well². We have prepared the composite sample containing Au nanoparticles with particles size about 25 nm and catalytic activity approximately 30% in 300°C. In this poster we will discuss the modification of biosynthesis to increase the catalytic activity of final bionanocomposite.



Fig. 1: Composite containing silica frustules and biosynthesized Au nanoparticles (a) before and (b) after calcination

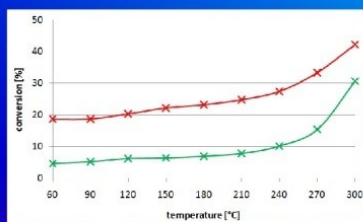


Fig. 2: CO conversion catalysed by Au/SiO₂ composite with particles size about 25 nm (green line) and 8 nm (red line)

EXPERIMENTAL: 20 ml of HAuCl₄ was mixed with 20 ml of algae strain DG. Generally duration of a biosynthesis is 24 hour but in this case it was only 17 h. After biosynthesis the biomass containing Au nanoparticles was dried during 24 h at 37°C (see Fig. 1a). Before catalysis the sample was calcinated during 4 h at 400°C (see Fig. 1b), compacted under pressure 40 kN, required fractions 0.16 – 0.315 nm was obtained by sieving. CO oxidation carried out in a tube reactor with integral catalyst bed in defined conditions (temperatures 30 – 270°C, atmospheric pressure, sample amount 0.1 g, overall flow of gas 100 ml/min and incoming mixture 2500 ppm CO + 2 mol% O₂ in He). Before the conversion measurement the sample was activated in a stream of He during 1 h at 300°C. The amount of CO was analysed using gas chromatograph with thermal conductivity detector.

Further experiments were focused on influence of biomass amount in suspension to NPs biosynthesis. Procedure of NPs preparation was similar to the previous. In each Falcon flask 20 ml of suspension was taken (DG with culture medium) and 20 ml of HAuCl₄, but the ratio of sedimented biomass to medium was variant - sample 12 1:20, sample 34 2.5:20, sample 56 5:20 (see Fig. 3a). Colour change was recorded (see Fig. 3b). Violet colour indicates present of Au nanoparticles. To the sample 34 was added 10 ml of precursor and to the sample 56 15 ml of HAuCl₄. The amount of added precursor was same like amount of outpour medium for the saving ratio 1:1 (precursor to suspension of biomass).

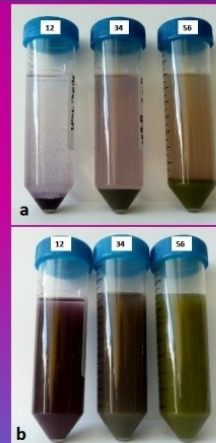


Fig. 3: Suspensions with variant ratio of sedimented biomass to culture medium applied in biosynthesis of gold NPs

RESULTS: In the case of biosynthesis, which take 17 hours, the final sample does not have generally violet color (see Fig. 1a). Although the violet color indicates present of Au NPs, this green colored sample contains gold nanoparticles as well. Verification was obtained from TEM and probably by color change after calcinations (see Fig. 1b). Moreover the sample was more active in CO oxidation as shown in Fig. 2 red line. This sample showed a slightly higher catalytic activity than generally prepared composite, probably due to smaller particles (about 7 nm on average compared to original 25 nm). But the amount of particles was low, which was confirmed ICP-AES.

The amount of gold NPs was higher in the sample 12, 34 and 56. Sample 12 has narrow range of particles size distribution 6 – 10 nm, with distinctive maximum in 8 nm (see Fig. 4d). In the case of samples 34 and 56 the particles with two or more particles size was obtained as shown in Fig. 4b and 4c, probably due to further addition of precursor. Histograms in Fig. 4e and 4f too show presence of wider particles size distribution. Probably the sample 12 will be suitable for CO conversion due to relative small particles size, monodispersity and best uniform distribution compared to other samples and this hypothesis will be tested in the next experimental run.

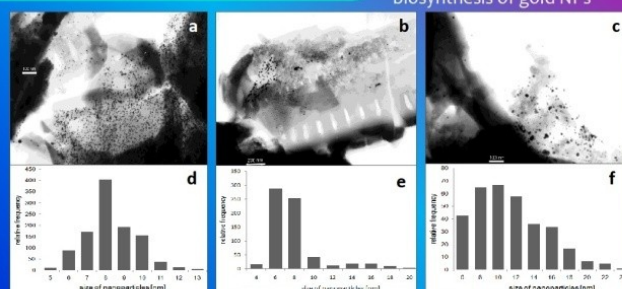


Fig. 4: TEM micrographs of DG frustules containing Au nanoparticles and corresponding histogram of particle size distribution. a), d) sample 12 b), e) sample 34 c), f) sample 56

CONCLUSION: Composite obtaining Au NPs was successfully prepared by biosynthesis with algae *Dadesmsis gallica* at laboratory conditions. The Au/SiO₂ composite was tested as catalyst in CO oxidation and the preparation method was modified based on results. The catalytic activity of this composite in CO oxidation have been demonstrated and the preparation procedure of higher catalytic active sample have been outlined.

¹M. B. Cortie, E. van der Lingen, Catalytic gold nano-particles

²Z. Ma, S. Dai, Design of Novel structured gold nanocatalysts

³Y.S. Chi, H.-P. Lin, Ch.-Y. Mou, CO oxidation over gold nanocatalyst confined in mesoporous silica

This experiments has been elaborated in the framework of the Nanotechnology – the basis for international cooperation project, reg. no. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 supported by Operational Programme 'Education for competitiveness' funded by Structural Funds of the European Union and state budget of the Czech Republic. Moreover the authors gratefully acknowledge support from the SGS project No. SV 730331/2101 and thank Ing. Ivo Vávra, CSC., Ing. Žaneta Chromčáková and prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D. for valuable cooperation.