

---

**Univerzita Palackého v Olomouci**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

**Nanočástice přechodných kovů a jejich sloučenin pro  
aplikace v katalýze**

**Ing. Mgr. Radka Pocklanová**

Disertační práce

Vedoucí práce: prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**Olomouc 2024**

---

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA**

Čestně prohlašuji, že jsem disertační práci na téma Nanočástice přechodných kovů a jiných sloučenin vypracovala samostatně pod vedením prof. Libora Kvítka, CSc. s použitím literárních zdrojů přehledně a řádně uvedených v seznamu literatury. Dále prohlašuji svůj většinový přínos na publikacích uvedených v seznamu autorových publikací a v přílohové části disertační práce.

V Olomouci.....

.....

Ing. Mgr. Radka Pocklanová

---

## PODĚKOVÁNÍ

*Formou této práce bych ráda poděkovala svému školiteli, prof. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc., za jeho odborný přístup při vedení a umožnění realizace doktorského studia na Katedře fyzikální chemie a v prostorách Regionálního centra pro Pokročilé Technologie a Materiály (RCPTM). Mé obrovský díky patří také doc. Manojovi Gawandemu a kolegům „katalytické skupiny“ za jejich cenné rady, čas, trpělivost a zkušenosti, které mi po celou dobu předávali, tím mě zasvětili do pro mě nové problematiky, a umožnili spolupráci na několika projektech a publikacích. Jelikož jsem během doktorského studia získala nejen pracovní kontakty a příležitosti, ale také mnohá přátelství, chci také poděkovat celému kolektivu Katedry fyzikální chemie a RCPTM.*

*Obrovské díky patří celé mé rodině za podporu a zázemí po celé studijní období, obzvláště chci poděkovat svým rodičům, mému manželovi Filipovi a dvěma nádherným dětem, které se staly součástí období mého doktorského studia.*

---

## BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora:	Radka Pocklanová
Název práce:	Nanočástice přechodných kovů a jejich sloučenin pro aplikace v katalýze
Typ práce:	Disertační
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2024
Abstrakt:	Hlavním cílem disertační práce je studium využití nanočástic přechodných kovů v kombinaci s uhlíkovými materiály (nosiči) v heterogenní katalýze organických reakcí. Práce popisuje metody příprav kompozitů, jejich charakterizace pomocí mikroskopických a spektroskopických technik (XRD, Ramanova spektroskopie, XPS, TEM, HRTEM, HAADF-STEAM). Největší pozornost byla soustředěna na depozici nanočástic zlata, palladia a přípravu core@shell částic (Pd@Pt), a jejich interakci s grafen oxidem a nanodiamanty. Tyto kompozity byly využity ve vybraných katalytických systémech, Suzuki-Miyaura reakcích, oxidativní esterifikaci či redukčních katalýzách.
Klíčová slova:	Uhlíkové materiály, grafen oxid, nanodiamanty, core@shell částice, kovové nanočástice, katalytické aplikace
Počet stran:	138
Počet příloh	3
Jazyk:	Čeština

---

## **BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION:**

Author's first name and surname: Radka Pocklanová

Title: Transition metal nanoparticles and their compounds in the catalytic applications

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Dissertation

Supervisor: prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2024

Abstract: The main goal of the dissertation is the study of the transition metal nanoparticles with carbon materials (carriers) in heterogeneous organic catalysis. The work describes synthetic methods composites, their characterization by microscopic and spectroscopic techniques (XRD, Raman spectroscopy, XPS, TEM, HRTEM, HAADF-STEAM). The greatest attention was focused on the deposition of gold and palladium nanoparticles, the preparation of core@shell particles (Pd@Pt), and their interaction with graphene oxide and nanodiamonds. These composites were used in selected catalytic systems, Suzuki-Miyaura reactions, oxidative esterification or reduction catalyses.

Keywords: Carbon materials, graphene oxide, nanodiamonds, core@shell particles, metal nanoparticles, catalytic applications

Number of pages: 138

Number of appendices: 3

Language: Czech

---

Autorka této disertační práce prováděla vlastní výzkum zaměřené na přípravu různých uhlíkových materiálů, jejich studium modifikací a především aplikaci v heterogenních katalytických reakcích. V rámci doktorského studia se podílela na řešení grantových projektů, absolvovala zahraniční stáže a publikovala či prezentovala své výsledky v několika zahraničních publikacích a na mezinárodních konferencích.

#### **Odborné vědecké publikace provázející tuto práci:**

1. **Pocklanová, R.**, Warkad, I. R., Pucek, R., Balzerová, A., Panáček, A., Kadam, R. G., Kvítek, L., & Gawande, M. B. (2024). Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catalysts*, 14(1), 53. <https://doi.org/10.3390/catal14010053>
2. Goswami, A., Rathi, A. K., Aparicio, C., Tomanec, O., Petr, M., **Pocklanova, R.**, Gawande, M. B., Varma, R. S., & Zboril, R. (2017). In situ generation of Pd-Pt core-shell nanoparticles on reduced graphene oxide (Pd@Pt/rGO) using microwaves: Applications in dehalogenation reactions and reduction of olefins. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(3), 2815–2824. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13138>
3. **Pocklanova, R.**, Rathi, A. K., Gawande, M. B., Datta, K. K. R., Ranc, V., Cepe, K., Petr, M., Varma, R. S., Kvitek, L., & Zboril, R. (2016). Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.047>

#### **Účast na seminářích a konferencích:**

1. Mezinárodní konference: International Conference on Nanomaterials Science and Engineering (prezentace), Synthesis of Flower – Like Silver Nanoarchitectures in Special Shapes and Their Applications in Surface – Enhanced Raman Scattering Istanbul, Turecko, červenec 2014.
2. Kurz hmotnostní spektrometrie, únor 2015
3. 67. sjezd chemiků, Vysoké Tatry (prezentace), Využití kompozitu na bázi redukovaného grafen oxidu a zlatých nanočástic pro Suzuki reakce a oxidativní esterifikace, září 2015.

- 
4. Mezinárodní konference: Nanotech France / NanoMatEn 2022 / NanoMetrology/GAMS / Biotech Joint Conference (poster), Catalytic activity of metal-support interaction of oxidized nanodiamond and palladium nanoparticles in Suzuki cross-coupling reactions, Paříž, Francie, červen 2022
  5. Mezinárodní konference: IEEE 12th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties“ Krakov, Polsko, *Metal-support interaction of nanodiamonds and palladium nanoparticles in cross-coupling reactions*, září 2022.
  6. Mezinárodní konference: International conference Materials, Methods & Technologies, Burgas, Bulharsko, *Importance of size and „naked“ structure of gold nanoparticles for the formation of specific catalytic processes*, srpen 2023.
  7. 75. sjezd chemiků, Vysoké Tatry, Slovensko, Controlling ultrasmall gold nanoparticles: Importance of size and structure for the study of catalytic activity, září 2023.
  8. Praktický kurz ŠKOLA HPLC, únor 2024

**Účast na projektech:**

- lektor, projekt Innovation of Bachelor Program “Applied Chemistry” (CZ.1.07/2.2.00/15.0247)
- vědecký pracovník, MŠMT CZ.1.07/2.3.00/20.0056 (Operational program Education for Competitiveness), RCPTM Palacky university, Olomouc, CZ
- vědecký pracovník, MŠMT CZ.1.07/2.4.00/31.0189 (Operational program Education for Competitiveness), RCPTM Palacky university, Olomouc, CZ
- vědecko-akademický pracovník oborů fyzikálních, MŠMT CZ.1.07/2.3.00/20.0155 (Operational program Education for Competitiveness), RCPTM Palacky university, Olomouc, CZ

---

## Obsah

Úvod.....	9
Teoretická část.....	11
1.  Uhlíkové materiály .....	12
1.1.  Nanouhlíky („Nanocarbons“) .....	12
1.2.  Nanostrukturní porézní uhlík .....	14
2.  Povrchová chemie uhlíkových materiálů.....	15
3.  Katalytické využití uhlíkových nanokompozitů .....	18
3.1.  Uhlíkový substrát jako katalyzátor .....	19
3.2.  Uhlík jako katalyzátor fotochemických reakcí.....	21
3.3.  Vybrané katalytické reakce s využitím uhlíkových kompozitů .....	22
4.  Grafen, nanodiamanty jako vybrané substráty pro katalytické reakce .....	24
4.1.  Grafen, jeho modifikace a katalytický potenciál .....	24
4.1.1.  Grafen jako nosič .....	26
4.1.2.  Metody příprav grafenových substrátů .....	28
4.2.  Nanodiamanty jako katalytický uhlíkový materiál.....	31
Řešené problematiky .....	35
5.  Modifikace grafen oxidu nanočásticemi zlata .....	40
5.1.  Úvod do problematiky a její cíle .....	40
5.2.  Příprava kompozitu a jeho charakterizace .....	41
5.3.  Katalytické využití kompozitu v aerobní esterifikaci.....	46
6.  Depozice core@shell částic typu Pd@Pt na uhlíkový substrát grafen oxidu .....	53
6.1.  Core@shell typ nanočástic, úvod do problematiky a její cíle .....	53
6.2.  Pd@Pt/rGO kompozit, jeho příprava a charakterizace .....	55
6.3.  Studium přípravy core@shell nanočástic a jejich uplatnění v katalytických procesech.....	59
7.  Nanodiamanty a studium jejich katalytické aktivity.....	69
7.1.  Úvod do řešené problematiky nanodiamantů a jejich interakce s nanočásticemi .....	69
7.2.  Syntéza materiálu a jeho charakterizace .....	70
7.3.  Suzuki-Miyaura coupling reakce s využitím kompozitů nanodiamantu .....	74
Závěr .....	80
Summary.....	83
Reference.....	86
Přílohy .....	107



---

## Úvod

Heterogenní katalýza dominuje po mnoho let chemickému průmyslu a dotýká se našeho každodenního života. Více než 90% všech syntéz v chemicko-technologickém průmyslu se provádí pomocí různých katalytických protokolů (postupů) a v číselném porovnání hrubého domácího produktu zaujímá celosvětově 35%. Celkově mají katalytické přeměny zastoupení v udržitelných výroбах a hrají zásadní roli v energetických aplikacích (při výrobě biopaliv, rafinaci ropy), v lékařství, výrobě potravin či kontrole znečištění.

Při pohledu do historie katalýzy je známo, že usnadňuje chemické reakce a tuto teorii jako první představil v roce 1835 Berzelius. Za prvotní aplikace zavedené do průmyslu jsou považovány velice významné reakce – oxidace oxidu siřičitého na kyselinu sírovou, výroba amoniaku podle Haberova procesu či syntéza methanolu a jeho oxidace na formaldehyd. Novější aplikace, které vyžadují již specifické podmínky a je nutné zabránit především nežádoucím vedlejším produktům, jsou v nynějším chemickém průmyslu hlavním středem zájmu. K tomu aby byly katalyzátory „životaschopné“, je kladen důraz na vylepšení jejich výkonu, a s tím související zaměření na zvýšení konverze, selektivity a výtěžků reakční cesty. Nejen zjednodušení celkového procesu katalýzy, ale také eliminace „drahých“ kroků a minimalizace znečišťujících vedlejších produktů, je podstatnou podmínkou pro úspěšný katalytický proces. Konkrétním příkladem může být syntéza léčiv. V této oblasti je kladen obrovský důraz na stereoselektivitu, což určuje katalyzátorům vlastnosti vysoce selektivní.

Obecně lze katalýzu rozdělit na homogenní, heterogenní, enzymatickou. Pominu-li třetí typ specifické enzymatické katalýzy, mají homo- i heterogenní katalyzátory své výhody i nevýhody. Jedním z nejhlavnějších je obnova katalyzátoru v heterogenní směsi, ale v některých případech jsou podmínky reakce doslova drsné a katalyzátor ztrácí výrazně svoji efektivnost a hmotnost již po první aplikaci. Na druhou stranu, homogenní systém je uznáván pro svoji vyšší aktivitu i selektivitu, ale v případě separace drahých katalyzátorů zůstávají problematické.

Příprava heterogenních katalyzátorů je řízena podle jednoduchých syntetických metod. Ovšem tyto metody jsou náročné na specifickou kontrolu, morfologii a selektivitu, především v případě efektu stereo- nebo enantioselektivitu. Pokud se

---

zaměříme na recyklovatelnost z ekologického hlediska, tak klíčovým okamžikem v této oblasti byl v 80. letech rychlý růst v oblasti nanovědy. Zásadní práce J.M. Basseta a jeho týmu vedla k vysvětlení prvotních experimentů přípravy katalyzátorů na nosiči prostřednictvím molekulárního pole. Vědecká skupina G. Ertla a G. Somorjaiho přispěla svými poznatky v porozumění povrchové chemie spojené s katalytickými procesy. Tyto prvotní úspěšné kroky ukázaly způsob pro vývoj nových nanotechnologií v přípravě komplexů pevného substrátu s definovanými specifickými charakteristikami. Hlavním zaměřením nanokatalýzy je vývoj katalyzátorů z hlediska vysoké recyklovatelnosti, selektivity a ochrany životního prostředí. Specifická reaktivita nanorozměrových materiálů, kterou je prakticky nemožné najít u klasických práškových materiálů, dělá nanomateriály unikátní z hlediska splnění požadavků na účinnost katalytických procesů a pochopení synergických efektů mezi nanomateriály.

V rámci výzkumné činnosti během svého studia jsem se věnovala převážně studiím přípravy, modifikace a katalytického využití uhlíkových materiálů. Členění práce je založené na vlastních vědeckých publikacích v tomto oboru. Po uvedení do problematiky a shrnutí teoretických poznatků jsou již do detailu rozebrány kapitoly soustředící se na řešené otázky s popisem získaných výsledků. V závěru je poukázáno na vědecký potenciál práce a celkové hodnocení a srovnání s dostupnou literaturou v tomto oboru.

Řešená problematika je rozdělena do podkapitol, které se jsou brány jako celek. Vystupují zde samostatně uhlíkové materiály založené na grafen oxidu a nanodiamantech. V obou případech se studovala problematika depozice uhlíkových materiálů nanočásticemi přechodných kovů, aby bylo využito uhlíkového materiálu jako nosiče a katalytického potenciálu při heterogenní organické katalýze vybraných reakcí popsaných v kapitole řešených problematik.

---

## Teoretická část

---

## 1. Uhlíkové materiály

Mezi nanomateriály se řadí svými „nanovlastnostmi“ i uhlíkové materiály, často označovány jako nanokarby. Mezi prvotní průkopníky v oblasti nadefinování uhlíkových materiálů byl Inagaki, který jako první zavedl dělení nanokarbonů nejen podle velikosti, ale popsal struktury a morfologie uhlíkových materiálů.<sup>1,2</sup> Základní rozdělení určuje dvě samostatné větve, tzn. nanouhlíky (uhlíkové nanotrubičky a nanovlákná) a nanostrukturní porézní uhlíkové materiály (gely a kompozitní uhlíkové materiály).

Většina těchto materiálů je považována za grafenické (grafitické), jejich struktura je založena na bázi grafenových vrstev.<sup>3</sup> Mimo podstatné vlastnosti pro aplikaci v katalytických procesech, které budou popsány v následujících odstavcích, je dominantní jejich vysoká stabilita v kyselém i zásaditém prostředí.<sup>4</sup> Tím nabízí tyto materiály širokou strukturní variaci, její doladění během syntézy nebo po, což je také základním předmětem jejich povrchové chemii.<sup>3,5</sup>

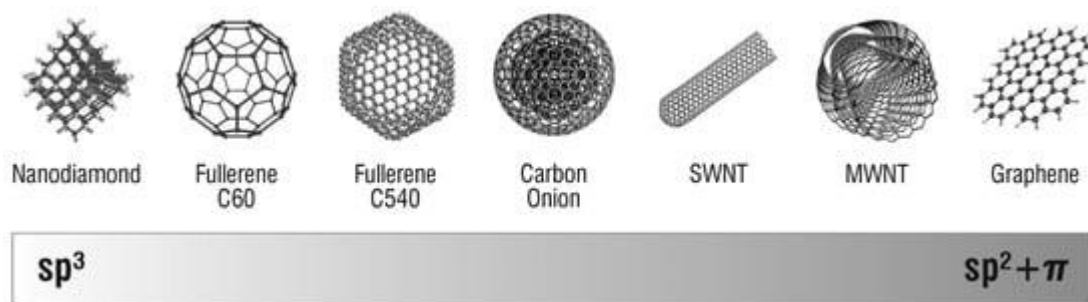
Katalytická aktivita je dána povahou a množstvím aktivních míst.<sup>6</sup> Z tohoto důvodu je nezbytné přesně nadefinovat chemické (povrchové) vlastnosti uhlíkových materiálů a také se zaměřit na fyzikální (texturní) vlastnosti, které ovlivňují povrchovou koncentraci aktivních míst záviselící na ploše povrchu, a s tím související poréznost, velikost distribuce pórů materiálu ovlivňující samotnou difúzi.<sup>7,8</sup> Dále může docházet i k deaktiváčnímu jevu, kdy se malé póry snadněji ucpou, a v tomto případě jsou podstatné právě texturní vlastnosti materiálu.<sup>9</sup> Tato problematika bývala a je studována např. při výrobě koksu.<sup>10,11</sup>

### 1.1. Nanouhlíky („Nanocarbons“)

Uhlíková nanovlákná (CNF) a uhlíkové nanotrubičky (CNT) jsou definovány jako uhlíkové vláknité materiály, které se v nejvyšší míře připravují CVD metodou z plynných sloučenin uhlíku v přítomnosti kovových katalyzátorů.<sup>12,13</sup> Jednotlivá vlákna jsou svojí podstatou neporézní, mají tendenci se shlukovat a vytvářet útvary s relativně vysokou mírou velikostí povrchu (více než  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Neporéznost těchto typů nanouhlíků zajišťuje hlavní uplatnitelnost v katalytických procesech, jelikož se zvyšuje dostupnost aktivních míst bez omezení difúze oproti porézním uhlíkům.<sup>14,15</sup>

Obecně lze říci, že CNF a CNT mají průměr menší než několik stovek nanometrů, ale liší se svým uspořádáním grafenových vrstev. Uhlíkové nanotrubičky mají tubulární tvar s jedním nebo více soustřednými grafenovými vrstvami.<sup>16</sup> V případě nanotrubiček rozlišujeme jednostěnné (SWCNT) a víceštěnné uhlíkové nanotrubičky (MWSCNT).<sup>13,17</sup> Uhlíková nanovláčna jsou netrubkovitá, grafenové vrstvy jsou často v úhlu s osou vláken.<sup>12</sup> CNT mohou být funkcionalizovány pouze na boční stěnách bohatých na defekty nebo na konce trubiček. Oproti tomu CNF obsahují velké množství okrajových míst, které je možné modifikovat funkčními skupinami.<sup>18</sup>

Dále mezi materiály na bázi „grafenu“ patří několikvrstvý grafen (FLG), oxid grafenu (GO) a redukovaný grafen oxid (rGO).<sup>19</sup> FLG lze získat pomocí epitaxního růstu grafenových filmů na kovových površích metodou CVD.<sup>20</sup> Oproti tomu GO se cíleně připravuje oxidací z přírodního grafitu a exfoliací pomocí kyseliny sírové a manganistanu draselného podle modifikované Hummersovy metody. Samotná struktura GO závisí na postupu syntézy, ale obecně je známo, že epoxy a hydroxyl skupiny jsou na bazální rovině (hlavní skupiny) a vedlejší skupiny (minor) karbonylové a karboxylové skupiny jsou na krajích.<sup>21</sup> Pomocí různých typů a vstupní redukce lze získat redukovaný grafen oxid, ale úplné redukce je velice těžké dosáhnout.<sup>22</sup>



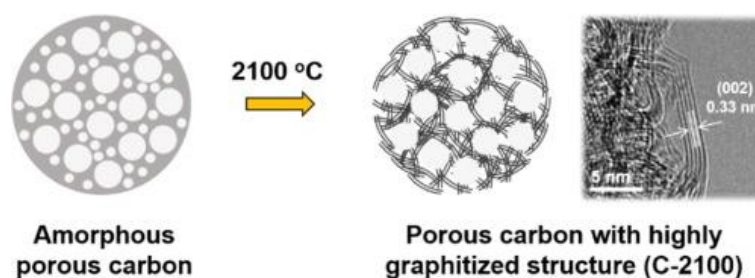
*Obr. 1: Struktury uhlíkových materiálů s znázorněním přechodu hybridizace.<sup>20</sup>*

Mezi uhlíkové materiály se řadí i diamantové struktury, zahrnující filmy, prášky, tyčinky či destičky. Nanodiamanty s typickou velikostí částic okolo 4-10 nm jsou často označovány jako ultradispergované diamanty a jejich příprava je založená na detonaci výbušnin v uzavřené nádobě a strukturně jsou tvořeny diamantovým jádrem obklopeným několika grafenovými vrstvami.<sup>23–25</sup>

## 1.2. Nanostrukturní porézní uhlík

Uhlíkové gely a pravidelně uspořádané mezoporézní uhlíky jsou nanostrukturní porézní materiály, které ukazují zajímavé uplatnění v katalytických systémech díky svým unikátním povrchovým vlastnostem.<sup>26,27</sup> V porovnání s běžnými uhlíkovými materiály, jako např. aktivní uhlí, jejich vyšší pórovitost pomáhá minimalizovat omezení difúze a deaktivací jevy.<sup>26</sup>

Příprava uhlíkových gelů je založena na karbonizaci organických gelů získaných polymerizací monomerů resorcinolu a formaldehydu pomocí tzv. sol-gel metody.<sup>28</sup> Strukturu gelů lze nadefinovat v širokém rozsahu podle velikosti pórů a adekvátně k výslednému požadovanému materiálu vybrat proměnou syntézy, často volená změna pH.<sup>28,29</sup> Uhlíkové gely se dělí podle metody sušení vodných organických gelů (superkritické sušení, běžné sušení, sušení mrazem) na aerogely, xerogely a kryogely.<sup>30</sup>



*Obr. 2: Přechod amorfního uhlíku na porézní s detailním snímkem z transmisního elektronového mikroskopu.<sup>31</sup>*

Mezi další metody příprav mezoporézních uhlíků patří také exo-, endotemplating, kdy se využívá templátů, které mohou být tvořeny porézními pevnými látkami či supramolekulárními agregáty.<sup>32</sup> Konečné šablony (prekurzory) jsou nakonec odstraněny z kompozitů, aby byl získán finální porézní materiál. Uspořádané mezoporézní uhlíky (OMC-ordered mesoporous carbon) lze připravit pomocí metody nanocasting (exotemplating) z mezoporézního oxidu křemičitého jako templátu, který je impregnován uhlíkovým prekurzorem.<sup>33</sup> Následně je provedena karbonizace a dojde k rozpuštění templátu. Tato metoda byla poprvé zavedena vědeckou skupinou Ryoa, kteří se zabývali

---

přípravou pórů o velikosti 3 a 4,5 nm (CMK 1 a 3).<sup>34,35</sup> Materiály vyšších velikostí pórů (až 30 nm) lze získat pomocí měkkého šablonování (endotemplating), samosestavení tepelně rozložitelných povrchově aktivních látek (např. blokových polymerů) či uhlíkových prekurzorů (termosetové polymery), které jsou následně karbonizovány.<sup>36,37</sup> Tyto postupy jsou méně časově náročné a neobsahují složité rozpuštění (odstranění pomocí HF) vstupní šablony.<sup>36</sup>

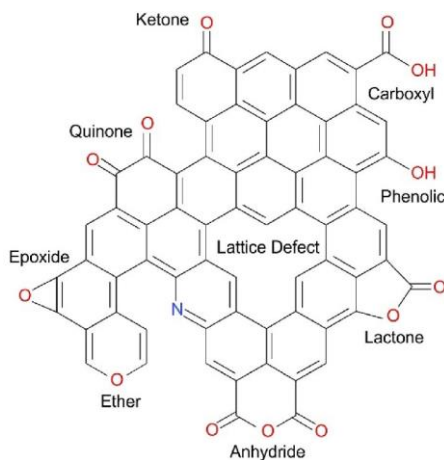
## 2. Povrchová chemie uhlíkových materiálů

Nenasycené uhlíkové atomy na okrajích grafenových vrstev a defekty v bazální rovině mají vysokou reaktivitu a schopnost interagovat s různými sloučeninami a vytvářet několik typů funkčních skupin na povrchu. Samotné skupiny hrají velice důležitou roli v katalýze, především z hlediska možnosti aktivních míst, které ale mohou podporovat či inhibovat, zvyšovat či omezovat aktivitu uhlíkového materiálu.<sup>38,39</sup> Případně povrchové funkční skupiny mohou poutat prekursor katalyzátoru či různé komplexy, např. kovů. Tento směr vede k přípravě vysoce dispergovaných a stabilních substrátů pro heterogenní a homogenní katalýzu.<sup>40,41</sup> Mimoto funkční bohatost uhlíkových materiálů je zásadní ve fotokatalýze, s čímž je spojená modifikace dosavadních fotokatalyzátorů a vylepšení vlastností polovodičů, např. TiO<sub>2</sub>, ZnO.<sup>42,43</sup>

Na obrázku 3 jsou znázorněny nejdůležitější funkční skupiny, které se vyskytují na uhlíkových materiálech.<sup>44</sup> Skupiny obsahující kyslík jsou „všudypřítomné“, mohou vznikat i spontánně vystavením vzdušné atmosféře. Karboxylové skupiny, fenoly, anhydridy, laktony a laktoly jsou kyselé povahy. Oproti tomu karbonylové a etherové skupiny jsou neutrální a mohou vytvářet struktury na bázi chinonů a pyrolových skupin. Samotné  $\pi$ -elektrony na bazálních rovinách ovlivňují zásaditost uhlíku. Modifikace uhlíku skupinami obsahující uhlík zahrnující pyrrolovou (5 N) pyridinovou (6 N) skupinu, kvartérní či oxidovaný dusík, zvyšují bazicitu uhlíku, zejména tedy pyridinový kruh. <sup>45</sup>V případě kyselé katalýzy se využívá skupin obsahující síru, např. přítomnost kyseliny sulfonové.<sup>46</sup>

Různé funkční zastoupení a začlenění do uhlíkového materiálu bývá modifikováno pomocí vhodných činidel a reagentů v plynné či kapalně fázi. Povrchová chemie uhlíku

se zabývá také začleněním různých heteroatomů (S, N, P, B, atd.) přímo během syntézy. U nanodiamantů se často přistupuje k možnostem změny poměru  $sp^2$  a  $sp^3$  hybridizace.<sup>47</sup>

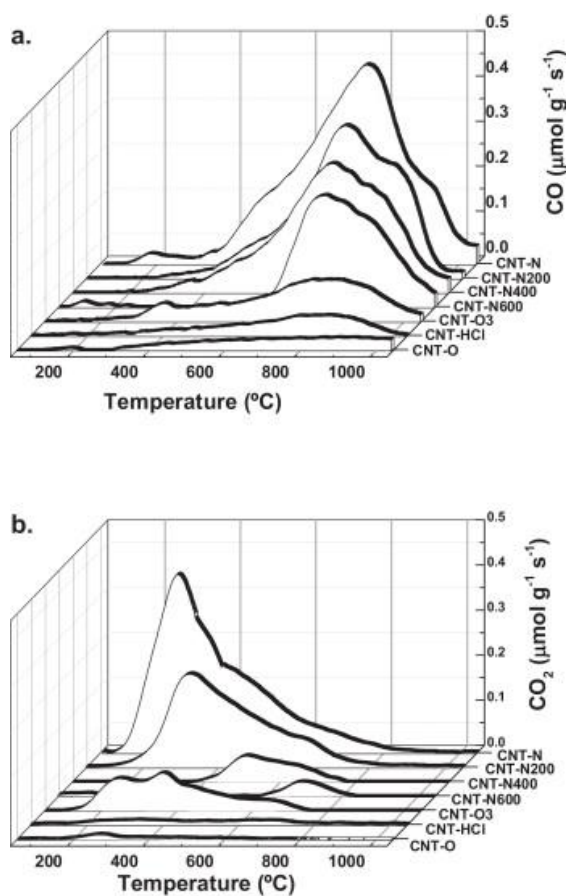


**Obr. 3:** Povrchová modifikace pomocí funkčních skupin na uhlíkovém materiálu.<sup>44</sup>

Se zaměřením na konkrétní nejčastější metody modifikace se v případě oxidace v plynné fázi používá kyslík. Vzorek se míchá pod proudem kyslíku zředěného na 5%  $O_2$  v  $N_2$  a zahřívá se v teplotním rozmezí 350-450 °C. Intenzita oxidace je dána kombinací dvou faktorů, teploty a doby trvání zahřívání pod přístupem kyslíku, a bývá vyjádřena jako dané procento spalování uhlíku. Tato metoda zavádí postupně především fenolové, karbonylové skupiny s malým podílem laktonů a anhydridů karboxylových kyselin. V případě karboxylových kyselin k interakci nedochází, jelikož nejsou stabilní při daných teplotách. Jako oxidační činidla se nejčastěji používají oxid dusný a ozón.<sup>48,49</sup> Mezi robustnější metody se řadí oxidace pomocí kyslíkového plazmatu.<sup>50</sup> V případě silné oxidace se využívá především silných kyselin a činidel (kyselina dusičná, peroxid vodíku, persíran amonný atd.)<sup>51</sup> Při těchto metodách je důležité pracovat vždy v Soxhletovém uzavřeném systému doprovázené konečným důsledným promytím destilovanou vodou pro odstranění residuí. Tyto metody jsou vhodné pro zavádění karboxylových skupin.<sup>51,52</sup> Pro stabilizaci materiálu je také vhodné udržovat systém při stálé teplotě po definovanou dobu. Tento postup slouží k selektivnímu odstranění některých nežádoucích skupin a také především cílené přípravě modifikovaných materiálů obohacené o přesné množství funkčních skupin bez zásadních změn povrchové struktury. Jako příklad se často uvádí modifikace MWCNT a jejich oxidace pomocí kyseliny dusičné a následně jejich tepelná fixace při různých teplotách (200-600°C). Tato variace podmínek byla sledována pomocí termické metody TPD, kdy většina skupin



obsahující CO<sub>2</sub> se odstranila při teplotě 600°C a zároveň fenolové a karbonylové skupiny se udržely na povrchu (viz. obr. 4).<sup>44</sup> Alternativní hydrotermální postupy s použitím vysoce zředěné kyseliny dusičné (či sírové) vedou k minimalizaci povrchových změn s účinnou funkcionalizací a podle síly použitého činidla dochází k postupné inkorporaci funkčních skupin dovnitř substrátu.<sup>51</sup> Autoři B. Weisman a S. M. Bachilo se dokonce jako jedni z prvních pokusili tento proces popsat empirickými funkcemi.<sup>53</sup>



**Obr. 4:** TPD spektra uhlíkových nanotrubiček (CNT) a jejich modifikovaných vzorků se zaměřením na studium funkčního odstranění CO (a) a CO<sub>2</sub> (b).<sup>44</sup>

Pro dusíkovou inkorporaci je nejčastěji využíváno sloučenin na bázi amoniaku v kombinaci s plynným kyslíkem při vyšších teplotách, hydrotermálního rozkladu močoviny či karbonizaci dusíkatých organických sloučenin nebo polymerů (např. polyakrylonitrilu).<sup>54</sup> Z hlediska rozdělení metod se využívá sol-gel procesu (u N-dopovaných gelů) a nanocastingu (u N-dopovaných porézních uhlíků).<sup>55</sup> N-dopované CNT jsou modifikovány pomocí prekursoru dusíku (např. acetonitril) na uhlíkový substrát a poté připraveny katalytickou CVD metodou.<sup>56,57</sup> Jedna z novějších metod,

---

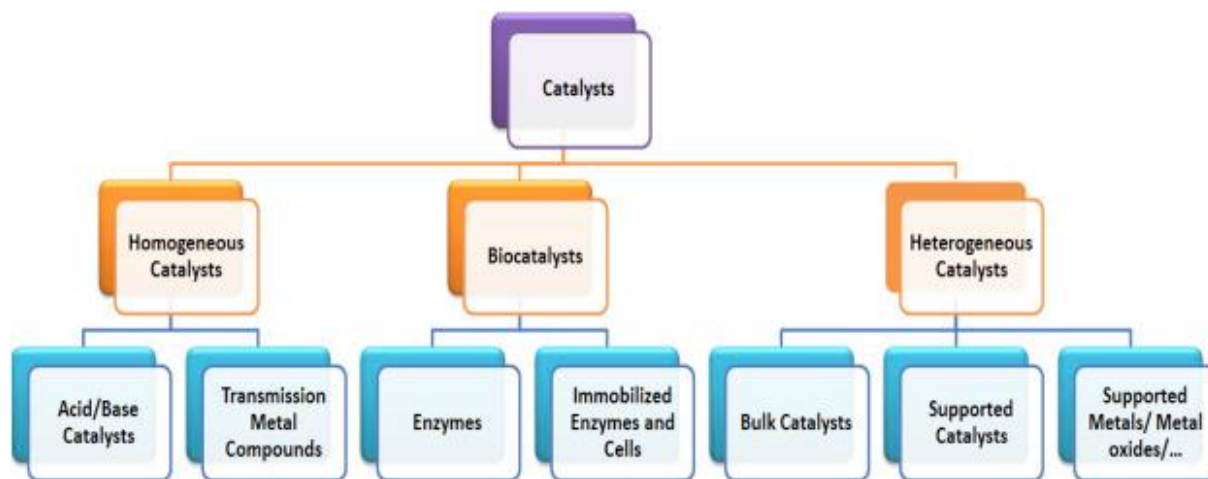
využívaných i pro modifikaci grafen oxidu, je suchá syntéza založená na kulovém mletí směsi CNT a zdroje dusíku (např. melamin či močovina) s konečným tepelným rozkladem v inertní atmosféře.<sup>58</sup> Pro povrchovou exfoliaci grafenového prášku se využívá také N-plazmatu s cílem začlenit pyridinové, pyrolitické a kvartérní skupiny.<sup>59</sup>

V případě začlenění síry či jejích sloučenin do povrchové struktury se využívá především kyseliny sírové.<sup>60</sup> Tento postup byl aplikován u MWSCNT, uhlíkových xero-gelů a mezoporézních uhlíků.<sup>61</sup> V případě grafenových substrátů se využívá Diels-Alderova reakci fenylynylsulfonátu a grafitického povrchu přes hydroxylové skupiny GO.<sup>62</sup> Většina S-modifikací uhlíkových substrátů je založena několikakrokových reakcích s organickými kyselinami, bohužel ne vždy s úspěšnou inkorporací a výtěžností.<sup>60</sup>

### 3. Katalytické využití uhlíkových nanokompozitů

Základní rozdělení katalytických procesů je znázorněno na obrázku 5, kde uhlíkové katalyzátory můžeme zařadit do skupiny „Supported catalysts“.<sup>63</sup> Převážně uhlíkové kompozity s kovovými nanočásticemi našly své využití především v tzv. „jemné chemii“ a farmaceutickém průmyslu. Obecně se využití samotného uhlíku jako katalyzátoru v globálním průmyslu moc často neobjevuje, jeho výroba je omezena zejména na syntézu fosgenu a další procesy, kde zabraly nejvýznamnější místo aktivované uhlí a saze.<sup>64</sup> I když komerční využití uhlíkových materiálů v katalytických procesech zatím nemá exponenciální růst, jeho intenzivní vědecký výzkum je stále podporován a byl již před několika lety shrnut na Symposiu Carbo-Cat v řadě časopiseckých sděleních, souborech, vědeckých článků, „reviews“<sup>46,54,65,66</sup> či knihách.<sup>45,63,64</sup>

Oblast tzv. „uhlíkové“ katalýzy je velice rozsáhlá, následující kapitoly mají za úkol nejprve informovat čtenáře o vlivu strukturních a povrchových vlastností uhlíkových materiálů na katalytickou reakci a výtěžnost, s následným zaměřením na oblasti výzkumu spadající pod tuto disertační práci.



*Obr. 5: Základní rozdělení katalytických reakcí.<sup>63</sup>*

### 3.1. Uhlíkový substrát jako katalyzátor

Mezi prvotní uhlíkový materiál studovaný pro katalytické systémy s grafitickou strukturou patří již zmiňovaná uhlíkové nanovlákná (CNF) a nanotrubičky (CNT). Zásadní výhody CNF a především MWCNT oproti aktivnímu uhlí byly studovány a popsány v řadě vědeckých pracích; odolnost proti oděru, vysoká čistota, minimální přítomnost mikropórů a možnost vysoce účinné interakce s kovovými nanočásticemi (zvýšení aktivity a selektivity v katalytické aplikaci).<sup>67–69</sup> Samotné uhlíkové nanotrubičky vyžadují povrchovou úpravu, aby se optimalizovala interakce mezi nanočásticemi a substrátem. Oproti tomu CNF obsahují vysoké procento okrajových míst a mohou být modifikovány nanočásticemi bez jakékoliv předúpravy, především u destičkovém či „fishbone“ uspořádání. Úprava CNT spočívá v kyselé modifikaci a zavádění funkčních skupin kyslíku na defektech či koncích trubiček.<sup>70,71</sup> Kovové uhlíkové nanokatalyzátory s Ni, Rh, Pt, Pd, Co nanočásticemi se využívají především při hydrogenačních reakcích a elektrokatalytických reakcí palivových článků. Často se využívá vlastností CNT, tedy jejich vnitřního prostoru a modifikace vnitřní dutiny NPs, s cílem zvýšení aktivity materiálu a specifického tzv. vychytávání aktivních typů částic, molekul či látek.<sup>72</sup>

Aplikací nanokompozitů na bázi grafenu je velice široká škála a budou popsány ve speciální kapitole.<sup>73</sup> Nyní jen pro porovnání s ostatními uhlíkovými materiály, kromě reakce založené na tvorbě vazbě uhlík-uhlík (Heckovy a Suzukiho reakce) a obecně hydrogenační reakční mechanismy jsou nejcitovanější oblastí také elektrokatalytické

---

aplikace.<sup>63,64</sup> Za nejvýznamnější zmínku patří účinnost grafenového substrátu modifikovaného Pt či Pt-Ru nanočásticemi. Výsledky byly porovnávány i s ostatními substráty, jako jsou saze či CNT.<sup>74,75</sup> Přestože výsledky byly vynikající, prozatím se na průmyslovém trhu palivových článků nedokázaly prosadit.

Nanodiamanty oproti grafenu mají mnohem menší podíl publikací v oblasti katalytických reakcí, jejich využití v této oblasti začalo mnohem později.<sup>76-78</sup> Mezi nejzajímavější je nutné zmínit využití nanokompozitu Pd/ND, který efektivně oxiduje CO v plynné fázi.<sup>79</sup> Kombinace Au a NDs byla využita v práci sledující katalytickou oxidaci cyklohexanu na cyklohexanon za velice mírných podmínek.<sup>80</sup> Další využití Pd nanočástic na ND ve srovnání s čistým sp<sup>2</sup>uhlíkem („onion“ carbon) za vzniku core@shell částic ukazuje mnohem vyšší aktivitu a odolnost proti slinování. Důvodem je vznik Pd vazby s defektní grafenickou strukturou, což ukazuje slabší chemisorpci CO související a s vyšší aktivitou a zároveň k silnější interakci kov-nosič (stabilní systém).<sup>81</sup>

Řada publikací a „review“ článků se věnuje využití porézních uhlíkových materiálů, především uhlíkových gelů a mesoporézních uhlíků (OMC).<sup>82,83</sup> Většina příprav těchto modifikovaných materiálů je založena na deponování, impregnaci či změně v povrchové chemii nosiče.<sup>84</sup> Samozřejmě samotný substrát hraje rozhodující význam při katalytických přeměnách a určuje výslednou konverzi, selektivitu a výtěžek reakce. Jelikož je těchto aplikací obrovské množství, je vhodné se zaměřit především na vliv struktury na katalytický systém.<sup>85,86</sup> Z důvodu zvýšení selektivity požadovaného produktu je důležité i sférické natočení (tzn. otočení reaktantu k aktivnímu místo napřímo „čelem“) podporující reakci. Konkrétně se jedná např. o využití kompozitu Pt-Sn/OMC při hydrogenaci cinnamaldehydu (natočení vazby C=O) v případě velkých pórů substrátu. Další preferencí úzkých pórů bylo pozorováno u oxidační reakce glycerolu. Pokud se zvolí katalyzátor s menšími póry (např. aktivní uhlí), je důležité nasměrovat vstup reaktantu bokem s podporem hydrogenace C-C vazby. Mezoporéznost uhlíkových materiálů nabízí možnost přípravy tzv. bifunkčních materiálů. Jedním z mnoha příkladů je metalická a zároveň kyselá reakce na Au modifikovaném uhlíkovém substrátu s fenolickými skupinami. Jednou ze schopností mesoporézních uhlíků je vznik jejich konformačních změn, s tím také souvisí vznik glykosidických vazeb pro hydrolytické reakce podpořené adsorpcí ve velkých pórech materiálu.<sup>84,87,88</sup>

---

V oblasti využití modifikací je důležité také zdůraznit schopnost uhlíkových materiálů kotvit kovové komplexy do své struktury.<sup>89</sup> Tím lze podpořit a kombinovat heterogenní i homogenní katalýzu. Vznik tzv. imobilizovaného komplexu způsobuje omezení prostoru pro vstup látek do pórů a také snížení množství neaktivních míst. Zmíněné uhlíkové materiály se nejčastěji derivatizují a funkcionalizují skupinami -OH a -NH<sub>2</sub> s cílem vzniku esterových a amidových vazeb. Tím dochází k ukotvení k substrátu pevnou kovalentní vazbou, čímž se eliminuje ztrátovost při reprodukovatelnosti materiálu.<sup>89,90</sup> Další možností využití tohoto komplexního systému je v imobilizaci chirálních látek, případně navázání přes karboxylové či fenolátové skupiny. Uhlíkové materiály se často využívají i pro kombinaci kovalentního a zároveň nekovalentního kotvení.<sup>91</sup>

### 3.2. Uhlík jako katalyzátor fotochemických reakcí

Uhlíkové materiály se využívají k „zlepšení“ fotokatalytických vlastností polovodičových materiálů jako je např. TiO<sub>2</sub> či ZnO s cílem inhibice procesů rekombinace párů elektron-díra. Dalším posunem je posun absorpce světla do viditelné oblasti. Jako prvním průkopníkem v aplikaci uhlíkových materiálů ve fotokatalýze je použití CNT ve studii fotokatalytické degradaci organických polutantů. Dále se výzkum v této oblasti vyvíjel i s použitím GO a nanodiamantů ve fotokatalýze.<sup>92,93</sup>

Kompozity s oxidem titaničitým a uhlíkovým substrátem byly studovány především pro degradaci znečišťujících látek (azobarviva či farmaceutické sloučeniny). Nejznámější studie z fotokatalytické aktivity TiO<sub>2</sub>/GO v blízké UV/VIS oblasti s obsahem 4 hm. % GO a TiO<sub>2</sub> typu Evonik P25 vykazovaly výbornou fotoaktivitu a recyklovatelnost v nepřetržitém provozu. Byla provedena optimalizace a kombinace s dutými vlákny.<sup>94,95</sup> Oxid zinečnatý vykazuje také vynikající fotokatalytické vlastnosti a ve spojení s různými typy nanuhlíkových materiálů se tato aktivita posouvá do viditelné oblasti a dochází podle řady studií také ke zvýšení fotoaktivity, např. kombinace ZnO a CNT-N (dopace dusíkem) u degradace fenolu ukazovala výborné výsledky.<sup>96,97</sup>

Řada výzkumných skupin se věnuje aplikaci vybraných uhlíkových materiálů při výrobě tzv. solárních paliv, především vodíku. Přeměna je založena na fotokatalytické reakci biomasy a alkoholů, či redukce CO<sub>2</sub> za působení viditelného záření.<sup>98,99</sup>

Interakce kompozitů ušlechtilými kovy (Au, Ag, Pt, Ir, Pd, Co) usměrňuje řadu fotoreakcí, avšak v případě produkce vodíku ukazují neustále výborné výsledky. Reakce,

na kterých je produkce postavena, jsou např. redukce z metanolu a sloučenin z biomasy, či redukce CO<sub>2</sub> ve vodě jako zdroje obnovitelných paliv (metanolu a etanolu). Základní podmínkou je vždy použití světelného záření v oblasti UV/VIS.<sup>100,101</sup>

### 3.3. Vybrané katalytické reakce s využitím uhlíkových kompozitů

Uhlík je označován jako všestranný katalyzátor z hlediska vynikajícího výkonu v reakcích, které vyžadují kovové a kyselé katalyzátory. Kompletní rešerši tato práce bohužel nedokáže pojmout, proto jsou vybrané organické katalytické reakce s využitím uhlíkových substrátů jsou uvedeny v tabulce 1. Princip katalytických procesů je u vybraných mechanismů totožný, případně podobný. Pro detailnější popis byly vybrány specifické reakce, které jsou považovány za nejčastější tzv. „uhlíkové katalýzy“ a pro základní uvedení do problematiky jsou rozebrány v následujících odstavcích.

**Tab 1:** Shrnutí využití uhlíkových materiálů v heterogenní katalýze s doplněním o specifikaci aktivního místa reakce<sup>46,65,66,102</sup>

<b>Reakce v kapalně fázi</b>	<b>Aktivní místo uhlíkového katalyzátoru</b>
AOP	Zásadité skupiny
Alkylace	Sulfonové kyseliny
Acylace	''
Epoxidová alkolýza	''
Esterifikace	''
Kyslíková redukce	S,N-C
<b>Reakce v plynné fázi</b>	<b>Aktivní místo uhlíkového katalyzátoru</b>
Dehydratace alkoholů	Karboxylové kyseliny
Dehydrogenace	Zásadité skupiny
Oxidační dehydrogenace	Chinony
Redukce NO <sub>x</sub>	Kyselé skupiny (karboxyl+laktony)+ Zásadité (karbonyl, N5, N6)
SO <sub>2</sub> oxidace	Zásadité skupiny, pyridinový kruh
H <sub>2</sub> S oxidace	Zásadité skupiny
Dehydrohalogenace	Pyridinový dusíkový kruh
NO oxidace	Zásadité skupiny

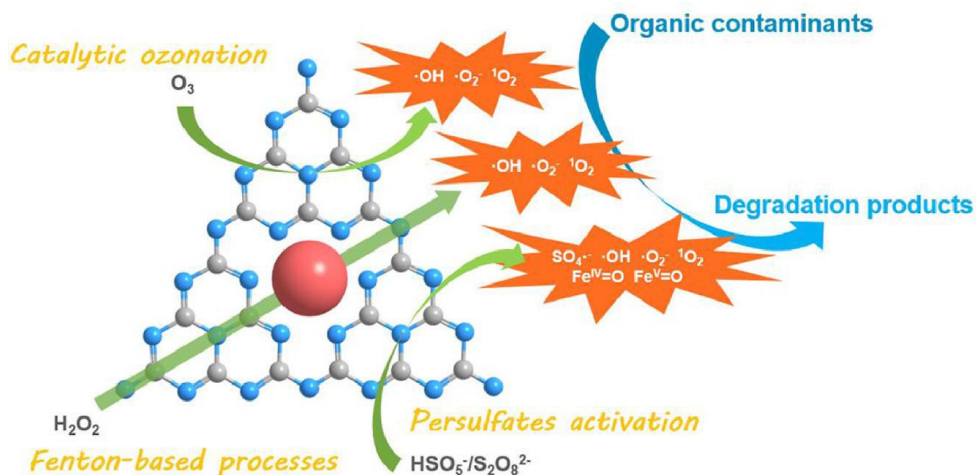
---

**Alkylace, hydrolýza či esterifikace**, tzv. kyselá katalytická reakce“, jsou založeny na uhlíkových materiálech modifikovaných kyselými skupinami (např. sulfonovými sk.). Mezi publikované katalýzy tohoto typu můžeme zařadit esterifikaci kyseliny octové s ethanolem.<sup>103,104</sup> V některých publikacích se také sleduje vliv funkčních skupin na rychlost reakce či tvorbu produktu, ethylacetátu.<sup>104</sup> V dalších případech se studuje srovnání TOF (total organic frequency) pro dostupné uhlíkové materiály, řešení jejich novosti, obnovitelnosti a přínosu do katalyticko-materiálového výzkumu.<sup>105</sup>

Uhlíkové materiály mají zásadní roli pro **oxidační dehydrogenační reakce** a jsou průkopníkem využití aktivního uhlí jako katalyzátoru.<sup>106</sup> Další studie ukázaly, že karbonylové skupiny na grafen oxidu hrají zásadní roli při reakci a jsou označovány jako neaktivnější místa.<sup>107,108</sup> Dopování uhlíkových materiálů je také vysoce výhodné a v případě dopace B, N, P se zvyšuje aktivita a výsledná selektivita.<sup>109,110</sup> Mezi často studované reakce se řadí dehydrogenace isobutanu, je víceméně modelovou pro studium katalyticko-oxidačních vlastností uhlíkového materiálu.<sup>111</sup> Výrazný pokrok v této oblasti ukázaly kromě grafen oxidu, také uhlíkové xerogely, které byly sledovány z pohledu různého množství funkčního zastoupení připravené silnou oxidací v závislosti na teplotě. V případě dehydrogenačních reakcí se projevuje negativní vliv karboxylových skupin na uhlíkových materiálech, jelikož jejich elektrofilita snižuje elektronovou hustotu na aktivních místech. Při studiu rostoucí teploty byly navrženy závěry, které ukazují právě teplotu 600 °C jako mezní pro odstranění COO-skupin. Katalytickou aktivitu poté ovlivňují jen karbonylové a chinonové skupiny.<sup>110,111</sup>

Jednou rozsáhlou skupinou řešící problematiku životního prostředí a využití uhlíkových materiálů jsou tzv. **pokročilé oxidativní procesy** (AOPs-advanced oxidation processes). Jedná se o využití potenciálu uhlíkových materiálů a vysoké aktivity hydroxylových radikálů při odstraňování polutantů především z povrchových či odpadních vod.<sup>112</sup> Byla provedena řada studií, které ukazují také závislost na povrchové chemii uhlíkového substrátu.<sup>113,114</sup> U AOPs experimentů se katalytická aktivita výrazně zvyšuje s koncentrací bazických skupin.<sup>115</sup> Vliv kyselých skupin ukazuje negativní potenciál v oxidačních procesech.<sup>115</sup> Dopování uhlíkových materiálů N či S pozitivně ovlivňuje oxidační reakce se zvýšením aktivních míst, např. sulfonových radikálů.<sup>113,116</sup> Mechanismy těchto reakcí jsou komplikovanější, jelikož se jedná již o reálné systémy.

Jeden z mála pokusů popisu fungování tohoto systému je pro názornost uvedena na obrázku 6.



**Obr. 6:** Aplikace uhlíkových materiálů v pokročilých oxidačních procesech s popisem probíhajících dějů.<sup>113</sup>

#### 4. Grafen, nanodiamanty jako vybrané substráty pro katalytické reakce

V této kapitole jsou podkapitoly zaměřené již na konkrétní materiály popisované v praktické části této práce studovaných v rámci doktorského studia. Uhlíkové materiály typu grafen, grafen oxid a nanodiamanty se označují jako pokračovatelé CNT a fullerénů, které byly stručně spolu s porézním uhlíkem a gely zmíněny v předcházejícím textu.

##### 4.1. Grafen, jeho modifikace a katalytický potenciál

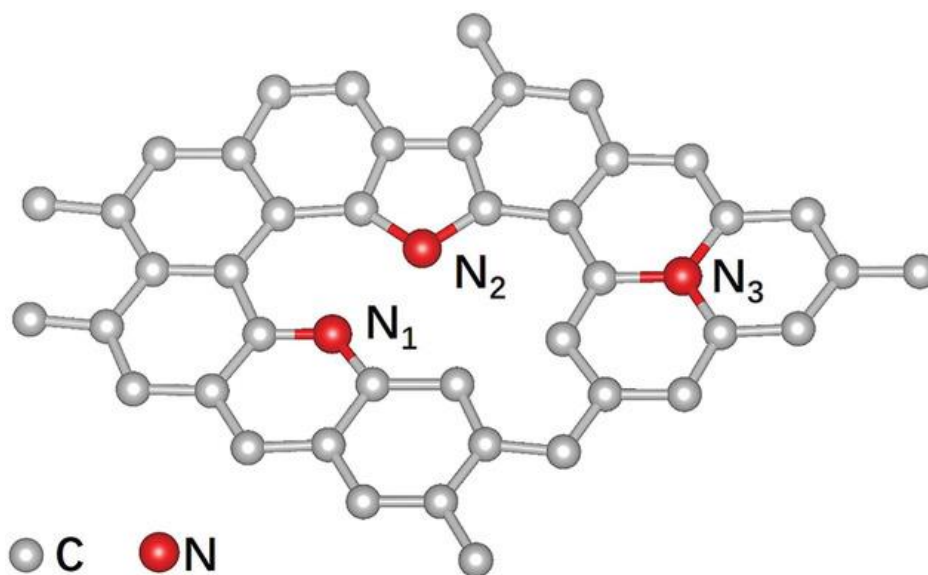
Grafen je označován jako vysoce stabilní jednoatomový dvoudimenzionální uhlíkový materiál vyznačující se obrovským potenciálem v elektronice a elektrochemických procesech díky své vysoké vodivosti a specifické elektronové struktuře s nulovým zakázaným pásem.<sup>117</sup> Proč je grafen aplikován tedy i jako katalytický materiál? Jeho dominantní vlastností je jeho obrovský povrch, tedy specifický měrný povrch, tzn. poměr povrchových částic ku objemovým, což umožňuje vysoce fyzikální i chemické využití povrchu a jeho aktivních míst. Tyto vlastnosti ponechávají tento materiál vysoce nereaktivní a odolný vůči náročným podmínkám reakcí, vysokým teplotám a napětí v elektrochemii, či různým organickým rozpouštědlům, kyselinám a bazím.<sup>118</sup> Jeho



aplikace v katalytických systémech je založena na jeho specifické atomární a elektronové struktuře, jelikož se vyznačuje nízkou hustotou stavů okolo Fermiho hladiny.<sup>119</sup> Přechod z Fermiho hladiny o 0,5 eV „vytváří“ méně než 0,01 elektronů, což ukazuje, že velmi malý přenos vyvolá výraznou odezvu (posun) na Fermiho hladině grafenu. Tyto významné vlastnosti umožňují aplikaci grafenu v několika odvětvích, nejen chemie, a možnost využití samotného substrátu či jeho modifikované formy.<sup>120</sup>

Grafen v základním uspořádání je velmi inertní materiál s nízkou adsorpční energií a omezeným přenosem náboje. Pro praktické využití se našla vhodná cesta přes aktivaci grafenu formou defektů (pomocí vakancí či dopování atomů jiných prvků) či modifikace funkčními skupinami nebo částicemi.<sup>121</sup> Samotná inertnost grafenu může mít výhody formou ochrany katalyzátorů z drahých či neušlechtilých kovů před reakčním prostředím, tvoří pravidelná reakční aktivní místa a specifické (ohraničení) prostředí pro reakce.<sup>122</sup>

Z hlediska zastoupení grafenu v určité „pevné“ katalýze může zaujímat vybrané role - pokrytí, nosič či aktivní centrum.<sup>123</sup> Tzn. grafen může být velice vhodnou podporou pro specifickou interakci grafen-katalyzátor. Dále on sám se může chovat jako dobrý katalyzátor díky možnosti interakce grafen-substrát (výchozí látka) nebo může být vybrán jako vhodná ochrana díky své inertnosti.<sup>123,124</sup>



**Obr. 7:** Schématické znázornění atomární struktury N-dopovaného grafenu s N v polohách pyridinového, pyrrolického a grafenového cyklu.<sup>121</sup>

**Tab. 2:** Vybrané katalytické reakce s ukázkou aplikací specifických modifikací grafenu.

Reakce	Katalytický materiál (grafen+)	Aktivní místo reakce	Reference
Oxidace methanolu	S-Gr/PVA/Pt rGO/PEI/Pt	Pt	125
Hydrolyza	Gr/Ru, Cu	Ru, Cu	126
Redukce nitrosloučenin	Gr/SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	127
Elektrokatalytický rozklad	GO/Pd/Ni	Pd, Ni	128
Reakce „palivových článků“	GO/MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	129

#### 4.1.1. Grafen jako nosič

Z pohledu grafenového nosiče lze rozlišovat tři typy modifikací:

- grafenové kompozity s nanočásticemi či nanoklastry zavedené do struktury či na povrch
- zabudování jednotlivých atomů do grafenové matrice
- atomy, nanočástice či různé „shluky“ na funkcionalizovaném grafenu, grafen oxidu či redukovaném grafen oxidu,

s výsledkem pevného ukotvení či modifikace grafenu bez ohledu na aktivní místa katalyzátoru.<sup>117</sup>

V rámci prvních experimentů s katalytickými reakcemi na uhlíkových materiálech bylo zjištěno, že atomy ovlivňují růst uhlíkových nanotrubiček, tím byl započat výzkum v interakci uhlík-kov.<sup>123,130</sup> Jelikož po uhlíkových nanotrubičkách a fullerech nastoupil grafen, bylo přirozené studovat v této oblasti i tento materiál. Samotná adsorpce atomů kovů na „holém“ grafenu ovlivňuje jeho elektronovou strukturu, dochází ke změnám magnetických charakteristik, což vytváří nový potenciál uplatnění grafenu v elektronickém či spintronovém zařízení.<sup>131</sup> Vazby mezi přidanými atomy a grafenem mohou být iontové nebo kovalentní.<sup>124</sup>

Atomy prvků z 1, 2, 13 periody preferují iontovou interakci, vyznačují se přenosem náboje směrem k grafenu s tím, že elektronové stavy zůstávají do značné míry

---

nenarušené. To vede k myšlence, že tento typ atomů prvků jsou vhodnými „dopanty“ grafenu.<sup>132</sup> Na opačné straně jsou atomy prvků přechodných kovů, ušlechtilých kovů a 14-té skupiny jsou kovalentní dané intenzivní hybridizací jejich elektronových stavů.<sup>133</sup> Interakce grafen-kov je poměrně slabá bez ohledu na typ vazby, tzn. že reakce probíhající v rámci modifikace grafenového povrchu vedou velice často k agregacím a tvorbě nanoklastrů. Prvotní teoretickou studií, která se zabývá touto problematikou vyšla v roce 2005 od autorů Sun a kol.<sup>134</sup> Samozřejmě interakce je dána kohézní energií jako celku, nedá se tedy srovnávat s naměřenými hodnotami adsorpčních energií, které jsou pro kovové atomy např. Li, Ni větší než 1 eV.<sup>135</sup> Důvodem nestability je mnohem větší hodnota kohézní energie, jelikož adsorpce je pouze část této energetické složky. K tomu se také přidává vliv energie migrace, což umožňuje adsorbátům vysokou mobilitu a mají tendenci agregovat.<sup>136,137</sup>

Z tohoto důvodu je podstata grafenové modifikace založena na specifické úpravě povrchu s cílem zvýšení chemické reaktivity a interakce mezi aktivními centry a grafenem. Prvky, kyslík a dusík, tvoří s uhlíkem obzvláště silné a stabilní vazby, bývají tedy často používány jako tzv. „kotvící atomy či mediátoři“.<sup>138,139</sup> Na této modifikaci je založeno několik studií, z nichž nejvyužívanější uhlíkový materiál grafen oxid (GO) může sloužit jako podpora pro částice přechodných kovů, atomy železa a další.<sup>140</sup>

První práce na N-dopovaném grafenu byla zpracována již v roce 2008, kdy modifikovali tento materiál atomy Ti, V a Sc a výpočetně stanovili vyšší hodnoty adsorpčních energií atomů než kohézní složku energie daného kovu a tím odůvodnili rovnoměrné rozptýlení atomů na povrchu grafenu.<sup>141,142</sup> Ovšem s rozvojem dalšího materiálu, grafitického nitridu uhlíku (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) a s ukázáním jeho předností, našel výrazné uplatnění v heterogenní katalýze. Mezi první modifikované kompozity nitridu uhlíku nanočásticemi přechodných kovů Pd byly využívány při hydrogenaci nitroarenů a alkyňů.<sup>143,144</sup> Nevýhodou nitridu uhlíku je jeho nižší zatížení než grafenu kvůli své pevnější vazbě mezivrstev. Nejen skupiny nitridu uhlíku, ale interakce kov-dusík se běžně nachází v přírodě, jsou základem makrocyclických sloučenin, jako je porfyrin či ftalocyanin, u nichž jsou póry N dostatečně velké na vyplnění různými kovovými ionty se splněním podmínky zachování strukturního uspořádání. Katalyzátory jsou označovány jako MN<sub>x</sub>/G a vykazují výborné katalytické vlastnosti.<sup>144,145</sup> Za zmínku stojí ukotvení Fe v grafenovém substrátu přes čtyři atomy N studované výzkumnou skupinou Deng. zabývající se uplatněním kompozitu při katalytické oxidaci benzenu na fenol.<sup>146</sup>

---

V simulaci molekulární dynamiky našly uplatnění kompozity s Si kotvené čtyřmi dusíky a teoreticky bylo vypočítáno, že se aktivně projeví při oxidaci CO.<sup>147</sup>

#### 4.1.2. *Metody příprav grafenových substrátů*

Přelomový rok 2004 objevu grafenu představuje nové cesty pro přípravu různých materiálů na bázi tohoto uhlíkového substrátu.<sup>148</sup> Obecně lze metody příprav rozdělit kategoricky jako v případě syntéz materiálů, tedy na metody „top-down“ (shora-dolů) a bottom-up“ (zdola-nahoru). Komplexně lze grafenové materiály syntetizovat pomocí mechanického štěpení, exfoliací z grafitu, chemickou depozicí z plynné fáze (CVD) a pomocí metod založených na principu zdola-nahoru (viz. obr. 8).<sup>149</sup>

- **„Top-down“ metody**

Mechanické štěpení pyrolytického grafitu (HOPG-high organized pyrolytic graphite) je velice známý a vede k přípravě převážně jednovrstevného grafenu. I když prvotní myšlenky výzkumných skupin nebyly příliš pozitivní, jelikož v porovnání s ostatními uhlíkovými materiály (saze, nanotrubičky, fullereny) nebyl považován jednovrstevný grafen jako termodynamicky stabilní.<sup>150</sup> Avšak při přímém zkoumání grafenu a odlupování jednotlivých vrstev pomocí pásky vedlo k pozorování vysoce orientovaného pyrolytika. Tato metoda byla spolehlivá, nevedla k efektivnosti při rozlišení jedno- či vícevrstevného grafenu.<sup>151</sup> V případě jeho použití v katalytických systémech je nízké, jelikož se jedná o vysoce inertní typ grafenu.<sup>152</sup>

Jedna z nejrozvinutějších metod vyvinutá k získání vyšší výtěžnosti, kvality a stupně modifikace grafenu je jeho exfoliace s následnou aplikací katalyticky aktivní látky za vzniku grafen oxidu (GO).<sup>153</sup> Základní surovinou je surový, relativně levný, grafit, který se oxiduje na grafen oxid s kyslíkovými skupinami (hydroxyl, alkoxy, epoxy, karbonyl a karboxyl skupiny) na povrchu a uvnitř vrstev. Poté je GO exfoliován pomocí ultrazvuku.<sup>154</sup> Kyslíkové skupiny zvyšují vzdálenost mezi vrstvami a oxidované atomy uhlíku mění hybridizaci z planárního  $sp^2$  na  $sp^3$  tetraedr. Tím se mění interkalace s molekulami vody, původní hydrofobní grafit se mění na hydrofilní GO. Díky této modifikaci je možné dále s grafenem pracovat a umísťovat další vhodná aktivní místa přes kyslíkové funkční skupiny. Tím vznikají redukované formy grafen oxidu.<sup>155</sup> Další

---

techniky vedoucí ke vzniku modifikovaného grafenu jsou založeny a termické, chemické, fotoredukční či hydro/solvotemické úpravy původního substrátu.<sup>154</sup>

Vyšší vazebná energie GO k atomům kovů v porovnání s grafenem zvyšuje stabilitu materiálu a odolnost proti slinování. Redoxní reakce mezi grafen oxidem a prekurzory umožňuje modifikaci povrchu nanočásticemi na bazální rovině grafenu se zvýšením disperze katalyticky aktivní látky. GO je levnější, lehce připravitelný a jedna s nevhodnějších forem uhlíkových substrátů. I když tato exfoliační metoda ukazuje řadu výhod, jeden z mála problémů je existence vad i po kompletní redukci na grafen. Tyto defekty ukazují velký vliv na katalytický výkon zejména v elektrokatalýze a fotokatalýze, jelikož tyto metody jsou vysoce citlivé na elektrickou vodivost, pohyblivost a separace přenosu náboje, pásová mezera a homogenita povrchu.<sup>156,157</sup>

V klasickém fotokatalytickém systému na bázi grafenu, s očekává, že grafen bude akceptorem elektronů zvýšením separace mezi fotogenerovanými elektrony a dírami, které vznikají po ozáření reakce, potlačuje rekombinaci elektronů a děr a zvyšuje fotokatalytickou aktivitu (účinnost). Defekty způsobí pomalou separaci a nežádoucí vliv na výkon reakce.<sup>157</sup>

Redukovaný grafen oxid obsahuje také vysoké procento poruch a i v porovnání s např. CVD připraveným grafen mnohem po redukci. To je způsobeno počáteční silnou oxidací. Z tohoto důvodu musí být podmínky oxidace a následující redukce předně nastaveny. Účinnou volbou redukce může být použití mikrovln. Tato metoda je také vhodná ve snaze předejít nevratnému přeskládání či agregaci grafenových listů.<sup>158</sup> Vhodnou modifikací může být také stabilizace, ochrana povrchu pomocí stabilizačních činidel, např. PDDA, chitosan, dopamin atd. Intenzita oxidace a následné redukce se sleduje ve většině případů termogravimetricky (TGA), případně pomocí infračervené spektroskopie (FTIR), a ztrátu funkčních oxidických skupin lze určit i kvantitativně.<sup>159</sup>

Během oxidace je potřebné věnovat pozornost reziduí kovů v připravených nanomateriálech na bázi grafenu. I když jsou syntetizovány jako „bezkovové“, tak v počátečním kroku oxidace (exfoliace podle Hummera či jeho modifikované formy) pomocí silného oxidačního činidla  $\text{KMnO}_4$  dochází i po mnoha krocích promývání obsah nečistot stále v kompozitním materiálu. Opět je důležité metodu pro každou reakci optimalizovat. Pro detekci těchto zbytkových iontů se velice často využívají metody

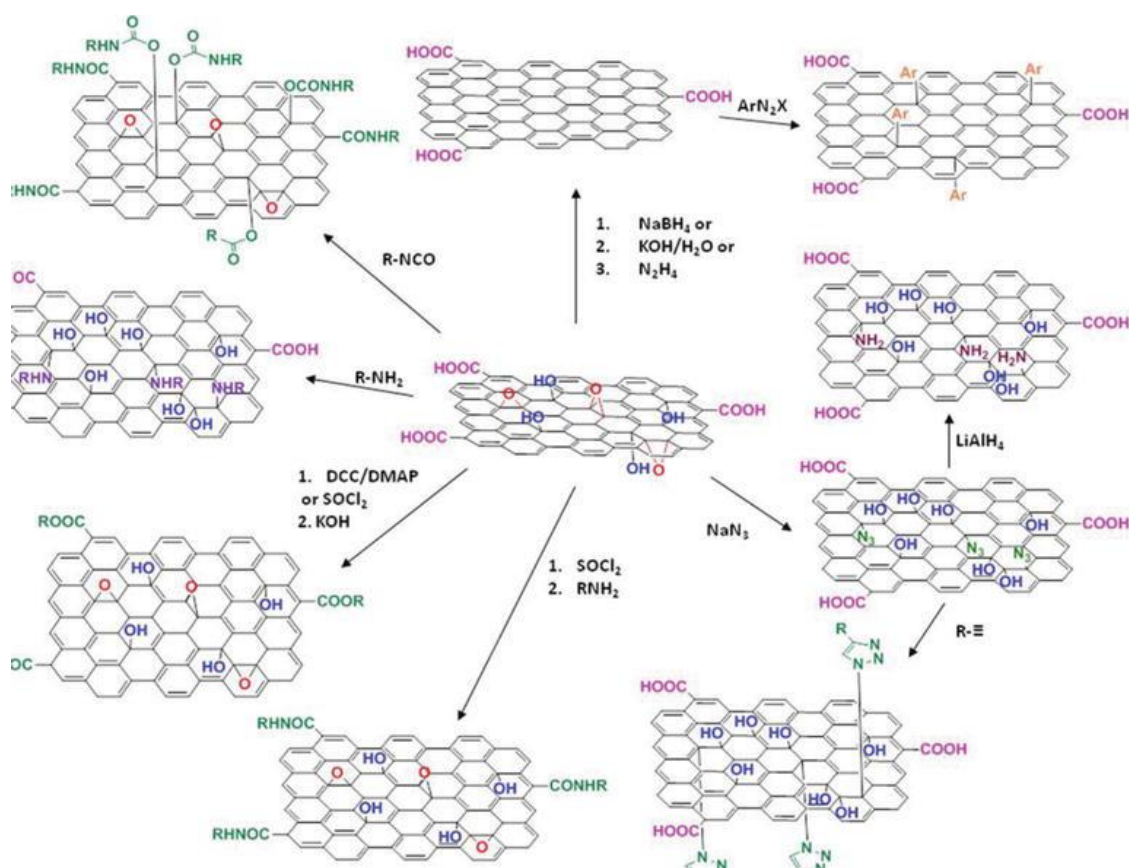
---

rentgenové fluorescence (XRF) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).<sup>160,161</sup>

- **„Bottom-up“ metody**

Metody zdola nahoru nepatří mezi nejvyužívanější typy syntéz, ale je nutné v této oblasti zmínit jednu z nejpoužívanějších. Je to chemická depozice par (CVD) používaná při výrobě grafenových materiálů ve velkém měřítku s nízkou cenovou dostupností.<sup>162</sup> Tímto způsobem se připravují převážně filmy FLG používané v polovodičových systémech k přípravě tenkých vrstev vysoké kvality s nízkým počtem defektů. U CVD metody se také využívá dopování uhlíkových materiálů a lze tak připravit bezkovový grafen s heteroatomovou dopací. Jak již bylo zmíněno, dopace je velice přínosná i v katalytické aplikaci. Opět ale vzniká problém s exfoliací grafen oxidu.<sup>163</sup> Řada studií se věnovala této tematice a zaměřily se na epitaxní růst grafenových filmů na monokrystalických či polykrystalických kovových površích přechodným prvky, např. Cu, Co, Ni, Pt, Ir, Ru. Kovový substrát tvořil zárodek pro růst grafenu. Díky tomu bylo umožněno sledovat reakci (syntézu grafenu) již od samotného začátku, tedy na atomární úrovni a udržovat homogenitu povrchu.<sup>164</sup> Po odstranění kovů pomocí leptání byly získány kvalitní epitaxní grafenové listy v rozměru i několika mikrometrů.<sup>165,166</sup> CVD metoda je obecně velice všestranná metoda, aplikovaná v průmyslu splňující dostatečnou poptávku v elektronice.<sup>167</sup>

Techniky odvozené od CVD jsou plazmou zesílená chemická depozice par (PECVD) a mikrovlnná CVD (MWCVD). Tyto metody se využívají převážně při heteroatomové dopaci S, O, B a N.<sup>165,166,168</sup> I když optimální mechanismus růstu grafenových filmů pomocí CVD techniky není zcela popsán, stále vykazuje velice kvalitní výsledky z hlediska čistoty i v průmyslovém měřítku.<sup>169</sup> Účinnost růstu je stálý problém této metody, avšak existují studie, které popisují růst grafenu na měděné fólii nanesené nad oxidovaným substrátem za stálého přístupu kyslíku, s rychlostí  $60 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .<sup>170</sup> Tím dochází ke snížení energetické bariéry rozkladu uhlíkového substrátu a zvýšení rychlosti růstu.<sup>166,171</sup>



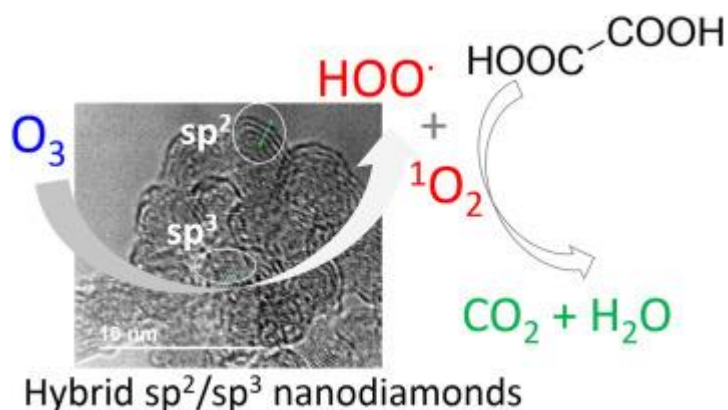
*Obr. 8: Grafické znázornění syntéz grafenu a jeho sloučenin.<sup>167</sup>*

## 4.2. Nanodiamanty jako katalytický uhlíkový materiál

Nanodiamant (ND) byl poprvé objeven v materiálech mimo zemský povrch, v meteoritech, mezihvězdném prachu a dalších.<sup>172</sup> Připraven byl v 60. letech 20. století detonační metodou, ale až od roku 1980 získává vědeckou pozornost.<sup>173</sup> Nejprve vědci zkoumali nanodiamanty pro biomedicínské aplikace, jelikož jsou oproti polovodičovým kvantovým tečkám netoxické, a pro modifikaci magnetických senzorů.<sup>174,175</sup> Lazení místa a počtu defektů, měření a manipulace s elektrony ve výzkumu kvantové fyziky pomohlo v uplatnění senzorových aplikací.<sup>174</sup> Nižší toxicita a laditelnost vlastností nanodiamantů ve srovnání s dalšími uhlíkovými materiály ukázaly vhodnou cestu pro vznik nových kompozitů a jejich využití jako „biomarkerů“, při transportu léčiv a také v oblasti heterogenní katalýzy.<sup>176–178</sup>

Existuje řada metod pro přípravu nanodiamantů.<sup>179</sup> Patří mezi ně nejpoužívanější detonační metoda, dále vysokoenergetické kulové mletí mikrokystalů diamantů, CVD

technika, chlorace karbidů, laserová ablace, autoklávová syntéza superkritických kapalin, iontové ozařování grafitu, elektronová ionizace uhlíkových „bulků“, ultrazvuková kavitace.<sup>180–182</sup> Zmíněná detonace poskytuje částice o velikosti 2-5 nm a přesnost je závislá na postupu přípravy. Tyto částice mají tendenci agregovat a tvořit shluky, existují však metody, které systém tzv. deagregují, např. kuličkovým mletím ultradispergovaného diamantu (UDD). Tím vznikají stabilní cca 8 nm částice. Další postupem pro narušení nanodiamantových agregátů je třené frézování za použití suchého média. Tato technika je oblíbená pro svoji jednoduchost a čistotu, kdy ve vodě rozpustné krystalické látky, např. sacharóza či NaCl, slouží jako mlecí médium. NDs agregáty jsou mlety se suchým médiem, který je nakonec odstraněn promytím vodou. Velikost je dána dobou frézování. Vazba C-O-C je zodpovědná za agregaci a její narušení může být způsobeno působením silných kyselin (HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>183,184</sup>



*Obr. 9: Znázornění možností hybridizace nanodiamantů s vlivem oxidace.<sup>185</sup>*

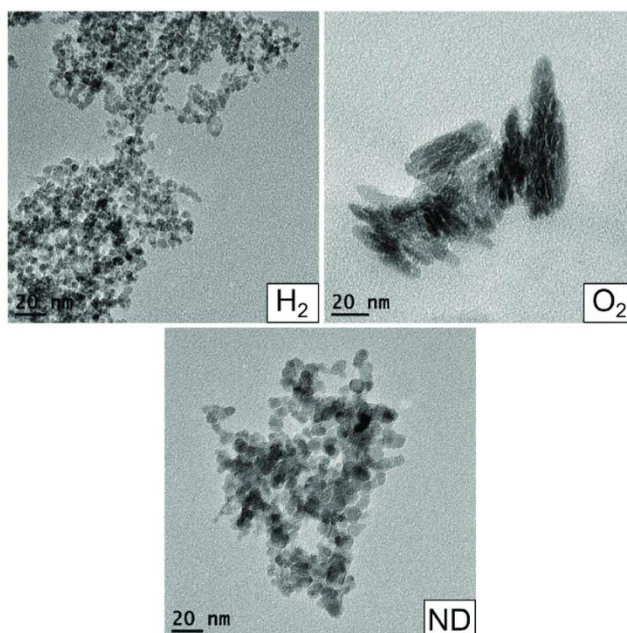
Samotné částice UUD materiálu připravené detonační metodou jsou přesně definované, mají krystalické jádro a jejich povrch je tvořen vrstvou amorfního uhlíku s malým podílem uhlíku  $sp^2$  hybridizace. Právě přítomnost  $sp^2$  hybridizace uhlíku má výrazný vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti nanodiamantů a tedy i na katalytické vlastnosti.<sup>185</sup> Pro určení poměru  $sp^2/sp^3$  hybridizací uhlíku se využívají techniky jako Ramanova spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), Augerova spektroskopie (XAES) či EELS (elektronově ztrátová spektroskopie).<sup>186</sup>

Nanodiamanty vykazují vynikající adsorpční povrch a stejně jako u grafenu ho lze velice dobře funkcionalizovat.<sup>187</sup> U nanodiamantů rozděluje modifikaci povrchu na **grafitizaci povrchu**, při které se nanodiamanty žihají při různých teplotách. Podmínkou je zachovat poměr krystalických diamantů a amorfního uhlíku, který podle stupně žihání přechází na grafenové vrstvy typu  $sp^2$ . Těmito procesy se připravují sférické nanokompozity



„cibulovitého“ tvaru nebo tzv. „bucky“ diamanty tvořené diamantovým jádrem a vnější slupkou grafenu.<sup>188</sup> Další modifikace povrchu je založena na **zavedení funkčních skupin**, nejčastěji prováděné oxidací koncentrovanou kyselinou sírovou či dusičnou, peroxidem vodíku, či žíhání v kyslíku či reakcí s ozónem.<sup>189</sup> Obohacení funkčními skupinami -COOH a -OH se realizuje také pomocí Fentonovy reakce, tedy reakce s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a FeSO<sub>4</sub> za kyselých podmínek pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Hydroxylové skupiny se deponují na nanodiamanty pomocí fotochemických reakcí a jednou s velice účinných a rychlých metod je mikrovlnná syntéza. Interakce s ozónem představuje rychlou reakci, a s těžšími oblastmi je tvorba peroxidu a nitroso- skupin při zvýšené teplotě směřující k radikálovým reakcím, které jsou žádané v organických reakcích.<sup>190</sup> **Dopování heteroatomy** jako jsou N, P a B, O, je ve specifických případech využíváno, ovšem jedná se o náročné syntézy. Důvod představuje velice stabilní povrch sp<sup>3</sup> a dopace teplem je takřka nerealizovatelná. K cílené dopaci se přistupuje jen v ojedinělých příkladech, především u specifických tvarů a povrchů nanodiamantů („cibulovitého a „bucky“ diamantu).<sup>191–193</sup>

Katalytické využití materiálu na bázi nanodiamantů je široké a jak již bylo zmíněno, zcela probádané, jelikož nanodiamanty našly nejvýznamnější potenciál v biologických aplikacích. Pro názornost je uvedena tab. 3, která demonstruje základní modifikace nanodiamantů a jejich využití v katalýze.



*Obr. 10: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu demonstrující modifikaci nanodiamantů (na obrázku jsou ilustrovány postupně vodíkem, kyslíkem ve srovnání s čistým materiálem)<sup>194</sup>*

*Tab. 3: Shrnutí katalytického potenciálu nanodiamantů a jeho kompozitů.*

<b>Reakce</b>	<b>Katalytický materiál (nanodiamant +)</b>	<b>Aktivní reakce</b>	<b>místo</b>	<b>Reference</b>
<b>Redukce nitrobenzenu</b>	Bez modifikace Pd+Pt/NDs	Karbonyl		195
<b>Dehydratace alkoholů</b>	Bez modifikace Pd, Pt, Ru/NDs	Kyselé skupiny Kov		196
<b>Oxidační dehydrogenace</b>	Bez modifikace	Karbonylové sk. Chinonové sk.		197
<b>Oxidační reakce</b>	Au	Kov		198,199
<b>Hydrogenace</b>	Ni, Pd	Kov		200,201
<b>Deaminace</b>	Pd	Kov		202
<b>Aldolové kondenzace</b>	Bez modifikace	Skupiny obs. dusík		182
<b>Hydrodechlorinace</b>	Bez modifikace Pd a Ni/NDs	Povrch UDD Kov		203

---

## Řešené problematiky

Následující kapitola se zabývá shrnutím výsledků, které byly publikovány převážně v zahraničních časopiseckých sděleních. Pro přehlednost je v první části uvedeno experimentální vybavení, použité chemikálie a specifikace používaného přístrojového vybavení. U konkrétní aplikace je poté zdůrazněno, které experimenty byly prováděny, měněny a dále zkoumány.

Řešené problematiky jsou rozděleny do třech hlavních celků, zabývajících se (i) přípravou grafen oxidu a jeho modifikace zlatými nanočásticemi s uplatněním v organické katalýze aerobní esterifikace; (ii) dalšími experimenty týkající se přípravou core@shell nanočástic a jejich depozice na grafenový substrát s využitím jejich katalytického potenciálu; (iii) poslední kapitolou uváděnou v rámci disertační práce je modifikace a využití nanodiamantového substrátu.

- **Použité chemikálie pro přípravu kompozitů (tabulka 4)**

**Tab. 4:** Seznam chemikálií

<i>Chemikálie</i>	<i>CAS</i>	<i>zdroj</i>
<i>Graphite powder</i>	282863, <20 μm	Sigma Aldrich
<i>Dusičnan stříbrný</i>	77761-88-8	P-LAB
<i>Kyselina sírová</i>	7664-93-9	Penta
<i>Manganistan draselný</i>	7722-61-7	P-LAB
<i>Peroxid vodíku</i>	7722-84-1	Penta
<i>Tetrachlorozlatitá kyselina (trihydrát)</i>	27988-77-8	Sigma-Aldrich
<i>Citronan sodný</i>	68-04-2	Sigma-Aldrich
<i>Borohydrid sodný</i>	16940-66-2	Sigma-Aldrich
<i>Polyvinylpyrrolidon</i>	9003-39-8	Sigma-Aldrich
<i>Hexachloroplatitan draselný</i>	16921-30-5	Sigma-Aldrich
<i>Tetrachloropalladnatan draselný</i>	10025-98-6	Sigma-Aldrich
<i>CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromid)</i>	57-09-0	Sigma-Aldrich

<i>Hydroxid sodný</i>	110-73-2	Penta
<i>Diamond (nanopowder &lt;10 nm)</i>	7782-40-3	Sigma-Aldrich
<i>Chlorid palladnatý</i>	7647-10-1	Sigma-Aldrich
<i>Kyselina dusičná</i>	7697-37-2	Penta
<i>Kyselina chlorovodíková</i>	7647-01-0	Penta

Všechny organické substráty a rozpouštědla používaných při katalytických reakcích byly zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich a byly použity bez jakéhokoliv dalšího čištění.

- **Charakterizační techniky**

#### Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Analýza pomocí transmisní elektronové mikroskopie byla provedena pomocí přístroje JEOL JEM 2010F při urychlovacím napětím 160 kV. Další mikroskopické snímky byly získány pomocí vysokoúčinné transmisní elektronové mikroskopie. HRTEM TITAN 60 s 300 s emisní pistolí X-FEG pracující při 80 kV. Mikroskop je vybaven Cs obrazovým korektorem a rastrovací prozařovací elektronovou mikroskopií (STEM) s vysokoúhlým prstencovým detektorem tmavého pole (HAADF) a bodovým rozlišením 0,06 nm. Elementární mapování bylo realizováno na přístroji STEM-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) s dobou akvizice 20 minut. V případě HRTEM analýzy byly práškové materiály dispergovány v ethanolu a po dobu 5-ti minut podrobeny ultrazvuku. Kapka tohoto roztoku byla umístěna na měděnou mřížku s děrovaným uhlíkovým filmem a sušen při pokojové teplotě.

#### Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Povrchová analýza byla stanovena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) typu Hitachi 6600 FEG s urychlovacím napětím 15 kV. Energiově disperzní spektroskopie (EDS) byla získána pomocí Thermo Noran System 7 s Si(Li) detektorem. Každý vzorek byl naředěn ultračistou vodou a sonikován po dobu 5-ti minut. Při použití síťky byla aplikována měděná s uhlíkovým filmem.

---

### Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Přípravené materiály byly analyzovány pomocí techniky XPS na systému PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics) s monochromatickým zdrojem Al-K $\alpha$  (15 kV, 5 W) a fotonovou energií 1486,7 eV. Pro všechna měření byla použita duální kompenzace náboje paprsku. Všechna spektra byla měřena ve vakuu  $1,4 \cdot 10^{-7}$  Pa a při teplotě 22 °C. V případě spekter s vysokým rozlišením byla propustná energie nastavena na 23500 eV a velikost kroku 0,2 eV. Spektra byla vyhodnocena pomocí softwaru MultiPak (Ulvac-PHI, Inc.). Hodnoty vazebných energií (BE) byly vztaženy k vrcholu C1s při 284,80 eV.

### Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Rentgenové záznamy byly pořízena pomocí difraktometru PANalytical X'Pert PRO MPD (PANalytical, Nizozemsko) v geometrii Bragg-Bretano, záření Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1789$  nm, 40 kV, 30 mA) vybaveného X'Celerator detektorem a programovatelnou divergenční a difraktovanou paprskovou štěrbinou proti rozptylu. Rozsah samotného měření byl 20,5°-105° s velikostí kroku 0,017°. Identifikace krystalických fází byla provedena pomocí softwaru High Score Plus (PANalytical) s databází PDF-4+.

### Ramanova spektroskopie

Charakteristiky Ramanovy spektroskopie byly shromážděny pomocí DXR Ramanova spektrometru (Thermo Scientific, USA) vybaveného laserem pracujícím při vlnové délce 633 nm. Vzorek byl nanesen na kovový čip, na jehož povrch byl zaměřen paprsek excitačního laseru a vyladěn pro optimalizaci detekovaného analytického signálu. Výkon laseru byl naladěn na 5 mW s dobou expozice 10 s. Získaná Ramanova spektra byla vyhodnocena pomocí softwaru pro ovládání přístroje (Omicron, verze 8, Thermo Scientific, USA).

### Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

Obsah kovových nanočástic v kompozitních materiálech byl stanovován pomocí AAS spektrofotometru ContrAA 300 (Analytik Jena, Německo) metodou plamenové

---

atomizace. Vzorky byly rozpuštěny v zředěném kyselém prostředí (5% hm.) vhodné pro daný typ kovu a třepány po dobu dvou hodin. Následně byly filtrovány a měřeny pomocí AAS (podle koncentrace bylo voleno ředění).

#### Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Pro analýzu ICP-MS byly vzorky rozpuštěny ve směsi koncentrované kyseliny dusičné a kyseliny chlorovodíkové a doplněny na definovaný objem ultračistou vodou. Všechny prvky byly kvantifikovány pomocí MS (Agilent 7700x, Agilent, Japonsko) podle dané kalibrace a izotopů.

#### Plynový chromatograf (GC)

Reakce byly sledovány a analyzovány pomocí GC typu Agilent 6820 (Agilent, USA) s plamenově-ionizační detekcí a kolonou DB5 (30x0,25x0,25). Parametry byly následující: nárůst teploty z 100°C na 250°C rychlostí 10°C/min. Průběh organické reakce byl monitorován tenkovrstvé kapalinové chromatografie TLC (silikagel; n-hexan/ethylacetát). Po požadované době byl surový materiál extrahován ethylacetátem a zahuštěn za sníženého tlaku. Získaný materiál byl analyzován plynovou chromatografií za použití dodekanu jako vnitřního standardu.

#### Mikrovlnný reaktor

Pro syntézu core@shell uhlíkového katalyzátoru a organických reakcí byl použit přístroj Anton-Paar Monowave 400 MW obsahující magnetron 850 W pracující v bezpulsním režimu. IČ teplotní senzor slouží k měření teploty do 300 °C. Roztoky reakcí byly vkládány do reakčních nádobek o objemu 10 až 30 ml a během reakce míchány.

---

## 5. Modifikace grafen oxidu nanočásticemi zlata

Grafen oxid je jeden z nejvyžívanějších materiálů v této práci. Jeho možnost modifikací, jak již bylo nastíněno v teoretické části, je rozsáhlé, a to z něj dělá vhodného kandidáta pro studium změn vlastností, možností modifikace a následného využití ve vybraných katalytických reakcích. Data uváděná v následujících podkapitolách vycházejí z publikace Pocklanova, R., Rathi, A. K., Gawande, M. B., Datta, K. K. R., Ranc, V., Cepe, K., ... & Zboril, R. (2016). Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 121-127.<sup>204</sup>

### 5.1. Úvod do problematiky a její cíle

Grafen oxid (GO) disponuje velkým množstvím funkčních skupin, jak bylo zmíněno v popisu grafen jako uhlíkového materiálu, které mohou sloužit jako podpora pro imobilizaci kovových nanočástic (NPs). Tyto materiály mají poté vysoký potenciál ve skladování energie, biomedicíně, při sanaci životního prostředí atd. Podstatné je, že kovové NPs na grafenovém nosiči výrazně zvyšují katalytickou aktivitu či ji dokonce iniciují a díky jejich pravidelné prostorové distribuci dochází ke snížení agregace a k nárůstu povrchově aktivních míst.<sup>156</sup>

Samotné syntézy kovovo-uhlíkových materiálů jsou založené na chemické redukci, mikrovlnném záření, sonolýze, či tepelné exfoliaci nebo impreganci pomocí hydrotermální metody. Některé z nich vyžadují náročné podmínky, vyžadují vysokou teplotu, organická rozpouštědla či vodíkovou atmosféru.<sup>118</sup>

Zlaté nanočástice, ať již jako samotné NPs nebo na nosičích, prokázaly svou katalytickou aktivitu pro různé heterogenní organické přeměny. Mezi nejčastější se řadí kopulační reakce Suzuki-Miyaura pro vazbu uhlík-uhlík s následným využitím ve farmaceutickém průmyslu.<sup>205,206</sup> Avšak tato reakce a řady jiných se provádějí v prostředí polárních rozpouštědel s vysokou viskozitou. Je snaha tedy směřovat tyto reakce do „zelené oblasti“ a snažit se nahradit tato rozpouštědla vodnými, ikdyž rozpustnost a dispergace reaktantů, činidel a katalyzátoru v tomto prostředí není snadná. Avšak využití vodného média již našlo svá uplatnění při řadě „couplingových“ organických reakcích.<sup>206</sup>



---

Oblastí méně probádanou v katalýze je syntéza derivátů karboxylových kyselin, aldehydů, ketonů, alkoholů, které jsou důležitými stavebními prvky v polymerním, farmaceutickém a agrochemickém průmyslu.<sup>207</sup> V poslední době zájem vzrostl v syntéze acetofenonu z ethylbenzenu pomocí selektivní oxidace.<sup>208</sup> Ten je základní složkou při výrobě léčiv, parfému a alkoholu. Běžně se karboxylové sloučeniny připravují Friedel-Craftovou acylací benzenu acylhalogenidem nebo anhydridem dané kyseliny v přítomnosti stechiometrických množství homogenních Lewisových kyselin ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ) či silných protických kyselin. ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Další nevýhodou je vysoké procento toxického a korozivního odpadu.<sup>209</sup>

Jednou ze syntetických metod těchto látek je oxidativní esterifikace, kde je ale vyžadováno oxidantů těžkých kovů.<sup>210</sup> Samotné homogenní katalyzátory v této oblasti vykazují dobrý výkon i selektivitu, ale jsou problematické v separaci produktu a agregaci aktivních míst, což jejich potenciál omezuje. Naproti tomu heterogenní katalyzátory vynikají řadou výhod, jakými jsou jednoduché oddělení pomocí filtrace, recyklovatelnost materiálu atd. Z tohoto důvodu moje výzkumné aktivity směřovaly k vytvoření metody přípravy nanokatalyzátorů na bázi uhlíku s depozicí nanočástic zlata vhodnou pro vybrané heterogenní katalytické oblasti, tedy oxidaci ethylbenzenu a aerobní oxidaci aldehydů.

## 5.2. Příprava kompozitu a jeho charakterizace

- Syntéza grafen oxidu (GO).

Postup přípravy grafen oxidu byl založena na Hummerově metodě.<sup>21</sup>

Grafit (1 g) a dusitan sodný (0,5 g) se smísil s koncentrovanou kyselinou sírovou (23 ml) při chlazení na 0 °C, a poté se k tomuto roztoku během 15-ti minut pomalu (po lžičkách) přidával manganistan draselný (3 g), přičemž se teplota stále udržovala pod 20 °C. Reakční směs se začala mírně zahřívát na 35 °C a míchala se dalších 30 minut. Poté byla pomalu přidána destilovaná voda (46 ml), což bylo doprovázeno silnou exotermickou reakcí, a výsledná směs byla míchána při 98 °C po dobu 15-ti minut, následně byla ochlazená na pokojovou teplotu. Do reakce bylo pomalu přidáno 1 ml 30% peroxidu vodíku a 140 ml destilované vody. Výsledný materiál byl několikrát intenzivně promyt destilovanou vodou, následovala centrifugace při 6000 rpm, aby se odstranily veškeré

---

zbytkové nečistoty, a získaný materiál byl vysušen ve vakuové sušárně pro získání práškového grafen oxidu (GO).

- Syntéza kompozitu redukováného grafen oxidu a zlatých nanočástic (Au/rGO).

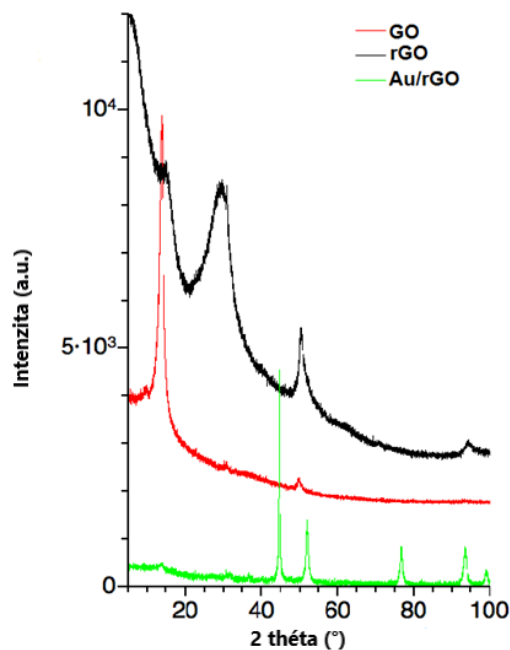
Připravený GO (1,5 mg/ml) byl dispergován v 10 ml destilované vody a následně bylo přidáno 50 ml roztoku  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Tato směs byla ultrazvukována po dobu 15-ti minut a následně míchána po dobu 30-ti minut, aby byla umožněna interakce iontů zlata s povrchem grafen oxidu. Roztok se poté začal zahřívat na  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a po zahřátí se do něj po kapkách přidal vodný roztok citrátu sodného ( $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 1 ml). Reakce byla udržována při této teplotě po dobu 1 hodiny. Výsledný kompozit byl promyt destilovanou vodou, aby se odstranil přebytek volných nanočástic zlata a vysušen ve vakuové sušárně.

- Příprava nanočástic zlata (Au NPs).

5 ml disperze Au NPs bylo připraveno redukcí roztoku  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 1,4 ml) pomocí roztoku tetrahydridoboritanu sodného ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 3,2 ml) v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP, 1 % hmotn., 400  $\mu\text{l}$ ). Roztok  $\text{NaBH}_4$  byl přidán k roztoku obsahující PVP a  $\text{HAuCl}_4$  a poté byla reakční směs míchána po dobu minimálně pěti minut.

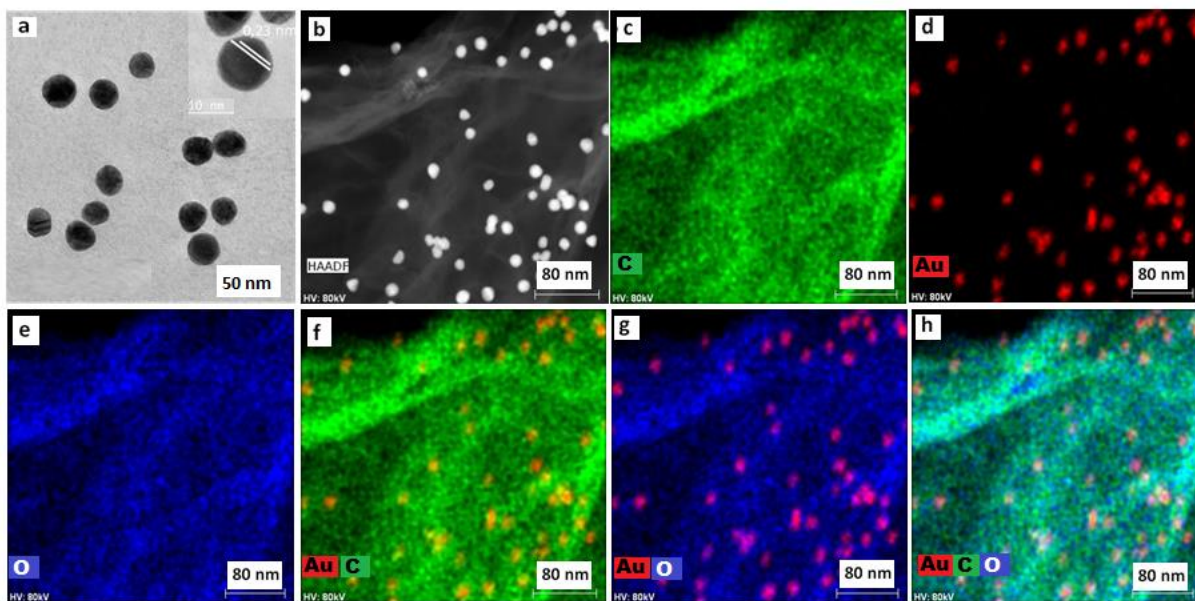
- Charakterizace připraveného kompozitu

Struktura a morfologie připravených materiálů byla sledována pomocí mikroskopických technik (TEM, HRTEM a HAADF-STEM). Chemická povaha a strukturní změny během modifikace kompozitu byly studovány rentgenovou difrakcí a fotoelektronovou spektroskopií (XRD a XPS) a byly potvrzeny Ramanovou spektroskopií. Stanovení množství Au NPs na kompozitu rGO byl určen pomocí AAS.

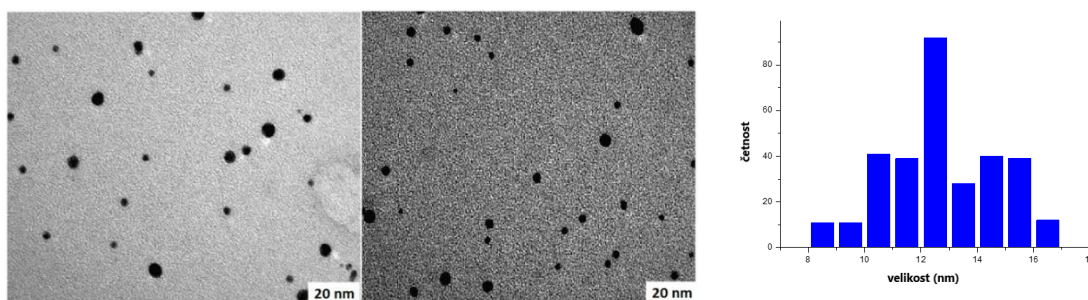


*Obr. 11: XRD charakterizace připraveného kompozitu Au/rGO v porovnání s výchozími substráty.*

V rámci charakterizace pomocí rentgenové difrakce byly detekovány dominantní píky připravených materiálů. GO disponuje svým hlavním píkem při  $2\theta = 13^\circ$  a tato hodnota odpovídá vzdálenosti mezi vrstvami 0,79 nm. Při redukcí na rGO v kompozitu s Au nanočásticemi se tento pík zmenšuje a značí přechod na  $sp^2$  hybridizaci konjugovaného grafenového propojení, což odpovídá otevření epoxidového kruhu komplexu.<sup>211</sup> Po depozici zlatých nanočástic se objevují dominantní difrakční píky  $44,6^\circ$ ;  $52,1^\circ$ ;  $76,7^\circ$ ;  $93,3^\circ$ ;  $98,5^\circ$ ; které odpovídají krystalickým rovinám (111), (200), (220), (311), (222) struktury Au (fcc).<sup>212</sup> Výsledky jsou znázorněny na obr. 11.



*Obr. 12: TEM analýza kompozitu Au/rGO (detail na nanočástici v rohu, a), HAADF snímek (b) s elementární anlyzou (c-h).*

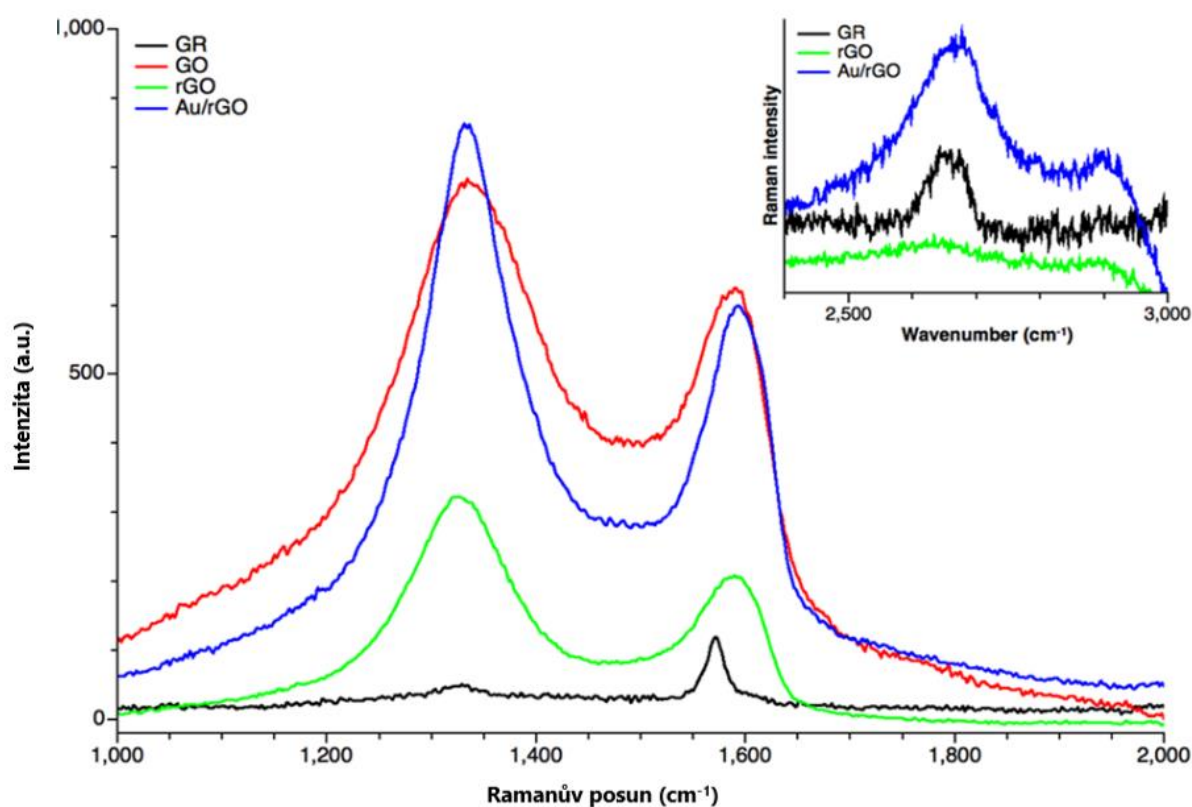


*Obr. 13: Snímky z TEMu zlatých nanočástic s přiloženým histogramem velikostní distribuce připravených nanočástic.*

Homogenní rozložení Au NPs na povrchu GO a samotných nanočástic bylo potvrzeno pomocí TEM a HRTEM/HADDF (viz. obr. 12,13). Nanočástice ukazují distribuci na povrchu bez jakékoliv aglomerace o velikosti  $12,5 \pm 2,6$  nm (viz. histogram obr. 13) bez výskytu nanočástic mimo grafenové listy které se vyznačují vysoce tenkou vrstvou a svým zvlněním určitou flexibilitu. Na snímcích s vysokým rozlišením se podařilo znázornit orientovanou mřížku Au NPs s hodnotou 0,23 nm, což odpovídá Au fcc (111).<sup>211</sup> Analýza pomocí HAADF STEM ukazuje přítomnost Au, C a O. Samotná

homogenní distribuce skupin obsahující kyslík umožňuje ukotvení Au NPs na grafenu. Množství Au v kompozitu bylo stanoveno pomocí AAS na hodnotu 4,0 hm%.

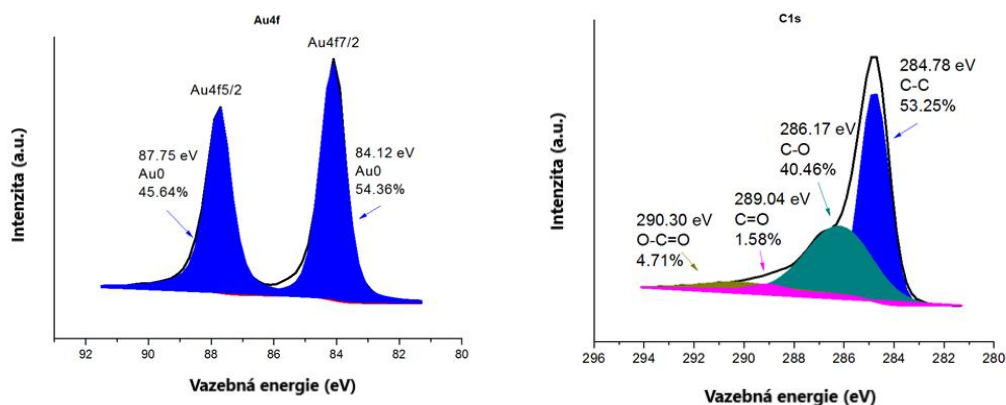
Ramanova spektroskopie byla využita pro popis grafen oxidu, jeho redukované formy i kompozitu. Pro porovnání byl zvolen i surový výchozí materiál, grafit. Na obr. 14 jsou znázorněny charakteristické signály pro uhlíkové materiály typu GO, obsahující tzv. G-pásmo lokalizované při  $1572\text{ cm}^{-1}$  pro hybridizaci  $sp^2$  a D-pás přítomný na  $1334\text{ cm}^{-1}$ . Mírný červený posun, cca  $5\text{ cm}^{-1}$ , odpovídá tvorbě  $sp^3$  hybridizace u kompozitu Au/rGO.<sup>211</sup> Tento posun značí úspěšnou depozici zlatých nanočástic a změnu funkcionalizace GO.



**Obr. 14:** Ramanovo spektrum připravených kompozitů a základních substrátů pro přípravu Au/rGO.

Charakterizace pomocí fotoelektronové spektroskopie ukázala funkční zastoupení připraveného kompozitu a přítomnost deponovaných nanočástic. Poloha Au  $4f_{7/2}$  a  $4f_{5/2}$  při 84,12 eV a 87,75 eV se shoduje s kovovým zlatem. V C1s zobrazení uhlíku a jeho D-pásmu došlo k rozšíření díky redukci  $sp^2$  uhlíku během oxidace ve srovnání

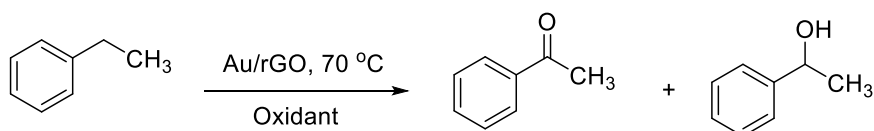
s grafitickými spektry z důvodu distorzí, vakancí a defektů ve struktuře GO. Zvýšení intenzity vazby C-C (284,78 eV) vzhledem k ostatním vazbám také ukazuje úspěšnou redukci GO na redukovaný GO. Píky při daných vazebných energiích (viz. obr. 15) jsou přiřazeny pro funkční skupiny s kyslíkem C-O, O-C=O, C=O. Výsledky také souhlasí s dostupnou literaturou a potvrdili získané charakteristiky.



**Obr. 15:** XPS charakterizace připraveného kompozitu Au/rGO se zaměřením na deponované Au nanočástice a úspěšnou redukci GO na rGO.

### 5.3. Katalytické využití kompozitu v aerobní esterifikaci

Katalytická aktivita kompozitu Au/rGO byla vyhodnocena pro dva systémy, oxidaci ethylbenzenu a aerobní oxidační esterifikaci (obr. 16 a 18). Oba zvolené reakční procesy byly optimalizovány a pro modelové reakce byl vždy zvolen základní substrát. Další odstavce již pojednávají o konkrétní katalytických reakcích pro určitý organický systém.

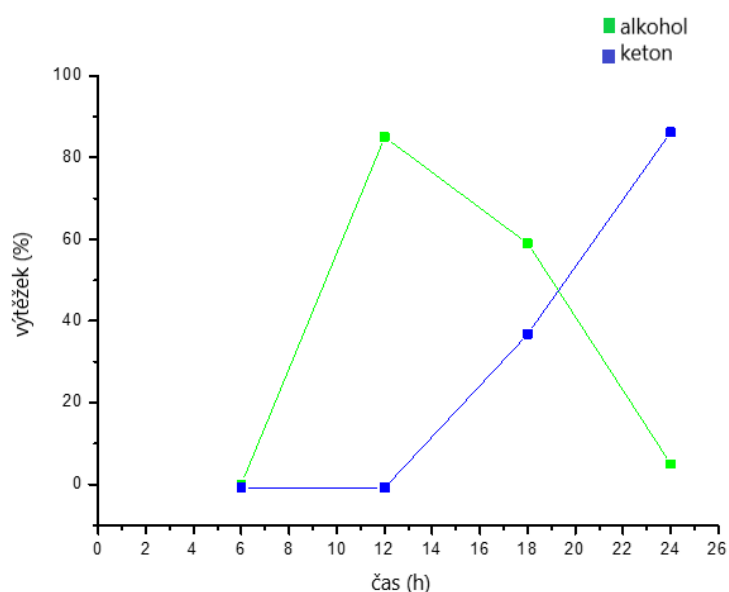


**Podmínky reakce:** ethylbenzen (0,5 mmol), TBHP (1 mmol), katalyzátor (30 mg), Acetonitril (5 ml), 24 h

**Obr. 16:** Schéma studované oxidační reakce ethylbenzenu a její podmínky.

**Tab. 5:** Optimalizace reakčních podmínek pro oxidaci ethylbenzenu.

	<i>Katalyzátor</i>	<i>Konverze (%)</i>
<b>1</b>	rGO	0
<b>2</b>	--	0
<b>3</b>	Au NPs (0,35 mol%)	70
<b>4</b>	Au/rGO (0,1 mol%)	35
<b>5</b>	Au/rGO (0,25 mol%)	75
<b>6</b>	Au/rGO (0,35 mol%)	100

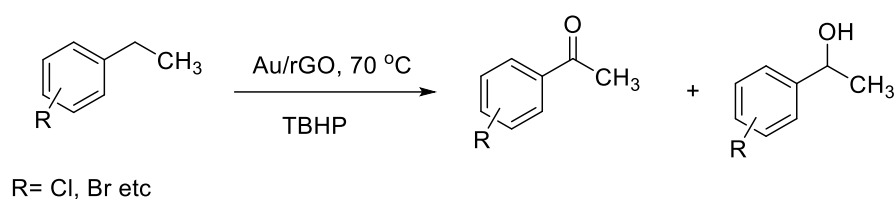


**Obr. 17:** Závislost vzniku reakčních produktů na probíhající oxidaci ethylbenzenu v čase..

**Oxidace ethylbenzenu** za přítomnosti připraveného katalyzátoru vedla k cílené syntéze dvou látek, příslušného alkoholu a ketonu se substitucí podle výchozího substrátu. Nejprve byl pro optimalizaci podmínek zvolen modelový substrát ethylbenzen a byla provedena řada experimentů s různým množstvím kompozitu v přítomnosti TBHP (tert-butyl hydroperoxidu) jako oxidantu, bez katalyzátoru či pouze s čistým kompozitním substrátem (bez Au NPs). Výsledky jsou shrnuty v tabulce 5 a ukázaly, že 0,35 mol% katalyzátoru (Au na rGO) je optimální množství pro kvantitativní konverzi ethylbenzenu. Reakce prováděná s ekvivalentním množstvím čistých nanočástic zlata nedosáhla tak výrazné konverze a poskytla mnohem nižší výtěžek. Kromě tohoto optimalizačního

postupu se také stanovovalo časové rozmezí reakce. Odběry byly prováděny po 6 h, 12, 18 a 24 h a též uvedeny na přiloženém grafu (obr.17).

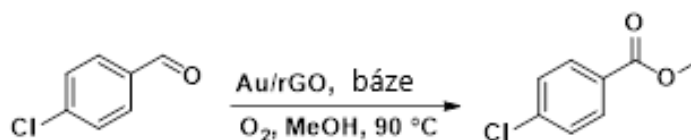
**Tab. 6:** Vyhodnocení katalytické aktivity kompozitu Au/rGO pro vybrané oxidační reakce ethylbenzenů.



	Výchozí substrát	Konverze reaktantu (%)	Výtěžek reakce (%)	
			Keton	Alkohol
1		100	95	5
2		100	82	18
3		100	85	15
4		96	75	13
5		98	55	27
6		99	94	4
7		100	94	6



Po rozsáhlé optimalizaci byly zvoleny různé substituované substráty ethylbenzenu v poloze para-, jako je 4-chloroethylbenzen, 4-nitroethylbenzen, 4-methylbenzen, 4-aminobenzen, 4-bromobenzen, pro studium interakce a vlivu skupiny na katalytickou oxidaci daného ethylbenzenu. Všechny požadované produkty byly získány v dobrých až vynikajících výtěžcích a také selektivě vůči ketonům. Experimentálně zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6 i s hodnotami daných výtěžků. Funkční skupiny přitahující elektrony, jako jsou chloro-, bromo- či nitro- skupiny poskytly nižší výsledky výtěžků (55-85%), zatímco ethylbenzen s amino- či propyl- skupinou ukázaly výsledky vynikající (>94 %). Jelikož stericita byla víceméně zachovaná, tak důvodem rozdílu v katalytické aktivitě je dáno rozložením skupin a také jejich schopností interakce (jako donor či akceptor) elektronů.<sup>213</sup>

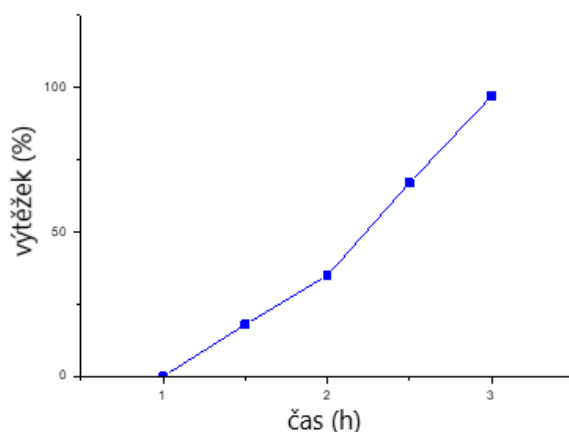


**Podmínky reakce:** 4-chlorobenzen (0,5 mmol), katalyzátor (30 mg), MeOH (2 ml), O<sub>2</sub>, 70°C.

**Obr. 18:** Schéma oxidační esterifikace s danými podmínkami reakce

**Tab. 7:** Optimalizace reakce oxidační esterifikace pro substrát 4-chlorobenzen s variací množství báze a katalyzátoru (NR-reakce neproběhla).

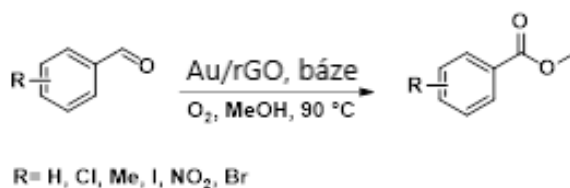
	<i>Katalyzátor</i>	<i>Báze</i>	<i>Čas (h)</i>	<i>Výtěžek reakce (%)</i>
<b>1</b>	---	---	12	NR
<b>2</b>	---	4 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	NR
<b>3</b>	Au/rGO	---	12	NR
<b>4</b>	Au/rGO	4 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	60
<b>5</b>	---	8 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	NR
<b>6</b>	Au NPs	8 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	28
<b>7</b>	Au/rGO	8 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	97
<b>8</b>	Au/rGO	8 mol% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	65
<b>9</b>	Au/rGO	8 mol% Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	40
<b>10</b>	Au/rGO	8 mol% K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8	35



*Obr. 19: Reakční závislost výtěžku reakce na čase (h) pro aerobní oxidační esterifikace.*

Jako další vhodná aplikace připraveného kompozitu Au/rGO se ukázala **aerobní oxidační esterifikace** konkrétně aldehydů za použití kyslíku jako oxidantu. Jako modelová reakce pro optimalizaci a vyladění podmínek byla zvolena esterifikace 4-chlorbenzaldehydu jako výchozího substrátu. Samotná reakce bez přítomnosti katalyzátoru či báze nevedla ke kladným výsledkům, ale ve správné kombinaci Au/rGO katalyzátoru a báze reakce začala probíhat a byla tedy na řadě optimalizace podmínek, tedy vliv množství báze na výslednou konverzi substrátu. Byly vybrány čtyři vhodné báze ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), které byly dříve publikovány jako optimální pro tento typ reakcí. Nejvyšší konverze byla získána při použití 8 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  za 3 hodiny. Katalytická účinnost samotných nanočástic Au NPs (bez rGO jako substrátu) vedla také ke konverzi, ale pouze s nízkým výtěžkem (28%). Jako reprezentativní substráty pro oxidační esterifikaci byly vybrány aldehydy s různou substitucí nesoucí skupiny donorového charakteru, tak i skupiny přitahující elektrony. Všechny reakce ukázaly vysokou míru konverze a vynikající výtěžky (73-97%) probíhající po dobu 3-8 hodin. V případě 3-brombenzaldehydu, který způsobuje deaktivaci a stericke bránění, bylo dosažen výtěžek 73% po osmihodinové reakci.

**Tab.8:** Shrnutí katalytické aktivity Au/rGO pro oxidační esterifikaci s modifikovanými substráty.



	Substrát	Produkt	Čas (h)	Výtěžek reakce (%)
1			3	97
2			3	91
3			3	95
4			5	85
5			5	82
6			8	73

- Recyklovatelnost kompozitu

Jeden z hlavních parametrů heterogenního katalyzátoru je jeho opětovné využití. Jedná se o nejdůležitější faktor z komerčního i ekonomického hlediska. Stabilita a jeho opakovatelná aktivita byla prověřena pomocí recyklačního experimentu pro oba studované katalytické systémy. V každém provedeném cyklu byl regenerovaný kompozit izolován centrifugací, promyt vodou a ethanolem a vysušen ve vakuové sušárně při 60°C. a použit pro další reakci. Pro obě reakce byl kompozit úspěšně recyklován minimálně

pětkrát bez výrazného ovlivnění jeho katalytické aktivity. Při podrobné zkoumání bylo zjištěno, že v posledním cyklu jsme pozorovali nepatrné množství rozpustných forem Au (0,13 % a 0,17 % pro oxidaci ethylbenzenu a oxidační esterifikaci). Pro ověření změny morfologie kompozitu byly pořízeny TEM snímky, které však nevykazovaly žádné změny od původního kompozitu.

**Tab. 9:** Shrnutí konverzí a výtěžků reakcí po pěti cyklech katalýzy.

<b>Oxidace ethylbenzenu</b>					
<i>reakce</i>	1	2	3	4	5
<i>konverze (%)</i>	100	100	99	99	97
<b>Oxidační esterifikace aldehydů</b>					
<i>reakce</i>	1	2	3	4	5
<i>výtěžek (%)</i>	97	97	96	95	94

Je třeba zmínit, že katalytická aktivita připraveného kompozitu pro vybrané oxidační reakce ukázala srovnatelná či mnohem lepší výsledky než v dříve publikovaných pracích i především z pohledu vysoké úrovně recyklovatelnosti kompozitu. Přestože námi připravený kompozit byl v těchto katalytických reakcích studován prvotně, další autoři se věnovali jiným substrátům ZnO<sup>214</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>215</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>215</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>216</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>216,217</sup> či bimetalickým kombinacím nanočástic Au-Fe<sup>217</sup>, Au-Pd<sup>218</sup>.

---

## 6. Depozice core@shell částic typu Pd@Pt na uhlíkový substrát grafen oxidu

Kromě depozice samotnými nanočásticemi byl studován efekt core@shell („jádro@obal“) nanočástic (CSN). Základním substrátem byl opět zvolen grafen oxid, který se ukázal jako vhodný nosič pro tento typ nanočástic. V rámci katalytické aplikace, studium redukce alkenů (olefinů) a dehalogenace, byly studovány core@shell nanočástice palladia @ platiny, jako zástupci z řady přechodných kovů. Níže uvedené podkapitoly jsou doplněny daty ze spoluautorské publikace Goswami, A., Rathi, A. K., Aparicio, C., Tomanec, O., Petr, M., Pocklanova, R.\*, ... & Zboril, R\*. (2017). In situ generation of Pd–Pt core–shell nanoparticles on reduced graphene oxide (Pd@ Pt/rGO) using microwaves: applications in dehalogenation reactions and reduction of olefins. *ACS applied materials & interfaces*, 9(3), 2815-2824.<sup>219</sup>

### 6.1. Core@shell typ nanočástic, úvod do problematiky a její cíle

V pokročilé chemii materiálů se do popředí dostávají tzv. kombinované typy nanomateriálů, mezi nichž patří také nanočástice s různým typem jádra a obalu. Nanočástice typu CSN vynikají zajímavými vlastnostmi, jako je monodisperzita, stabilita, laditelnost a schopnost samoseskupování. Obecné vlastnosti nanomateriálů, optické, katalytické, popřípadě chemické i biologické, jsou ve většině případů znásobeny při použití CNS. Samotná volba jádra a obalu těchto nanočástic je dána reaktivitou jednotlivých kovů.<sup>220</sup>

Bimetalické nanočástice s určitým tvarem a velikostí (také jádra a obalu) byly již publikovány a jedná se o nanočástice ušlechtilých kovů Au, Ag, Pd, Pt s využitím heteroepitaxního růstu jednoho kovu na povrchu toho druhého.<sup>221</sup> U katalytických reakcí se řada autorů věnuje kompozitních NPs typu CNS s kovy Au@Cu, Pd@Cu, a Au@Pd. Pd@Pt částice, kde Pt je okolní povrch a Pd jádro, vykazují vynikající katalytické účinky ve srovnání s čistým povrchem Pt, které jsou přisuzovány právě synergickému efektu jádra a obalu nanočástic. Příprava těchto částic je založena především na postupném růstu zárodku, koredukci a pomocí galvanické metody. Samotné rozhraní mezi jádrem a pláštěm poskytuje podmínky pro vznik hydridu daného kovu a díky tomu se jeví jako vysoce katalyticky aktivní. Tohoto systému se nejvíce využívá v elektrokatalýze, naproti

---

tom v oblasti recyklovatelných organických či organokovových transformací byl využití core@shell částic posunuto do pozadí především kvůli problematické výrobě ve vyšším měřítku.<sup>222,223</sup>

U heterogenní katalýzy, jak již bylo nastíněno v předcházejících kapitolách, hraje důležitou roli nosič (substrát), pro zvýšení plochy povrchu, oddělitelnosti, recyklovatelnosti, vysoké selektivity a stability materiálu. I v tomto případě mezi dostupnými možnostmi byl grafen, konkrétně grafen oxid, který svými vlastnostmi umožňuje také depozici core@shell nanočástic. V literatuře se tento typ nanočástic s uhlíkovým substrátem začal již dříve studovat, konkrétně využití Ru@Co<sup>224</sup> při tvorbě vodíku, oxidace methanolu katalyzované pomocí PdCu@PtRu<sup>225</sup> a při reakcích založených na peroxidáze s použitím Au@Pd<sup>226</sup>.

Obecně lze kompozity na bázi kov/GO (rGO) realizovat pomocí redukcí solí kovů na předem připraveném GO. Ale v případě vícemetalických redukcí, a i v přípravě core@shell nanočástic tento postup již má své mezery a není tak lehce proveditelný. Tyto metody jsou stále v oblasti výzkumu a jedním z možných přístupů je mikrovlnná syntéza. V kontextu alternativních energií se tato metoda dostává do popředí a splňuje podmínku rychlé přípravy s vysokou mírou opakovatelnosti a bývá v novější literatuře příprava kovových kompozitů často publikována.<sup>227</sup>

V rámci našeho výzkumu uhlíkových kompozitů byl zkoumána příprava core@shell nanočástic na grafenovém substrátu pomocí mikrovlnné syntézy. Nanočástice Pd@Pt s GO byly míchány v jedné nádobě v mikrovlnném reaktoru bez použití organických rozpouštědel. Během syntéz bylo zjištěno, že morfologie nanočástic je dána typem redukčních činidel a také reakčními podmínkami mikrovlnného reaktoru.

Katalytická aktivita připraveného katalyzátoru byla testována pro dva typy reakcí dehalogenaci arylhalogenidů a redukci alkenů. Tyto reakce jsou stěžejní pro přípravu řady léčiv. Zároveň, po rozsáhlé rešerši bylo zjištěno, že nebyl tento typ kompozitního materiálu (Pd@Pt/rGO) v této oblasti dosud zkoumán. Další cílem této práce bylo prozkoumat jednotlivé substráty na bázi uhlíku a vyhodnocení jejich vzájemné synergie.

---

## 6.2. Pd@Pt/rGO kompozit, jeho příprava a charakterizace

- Příprava Pd@Pt/rGO

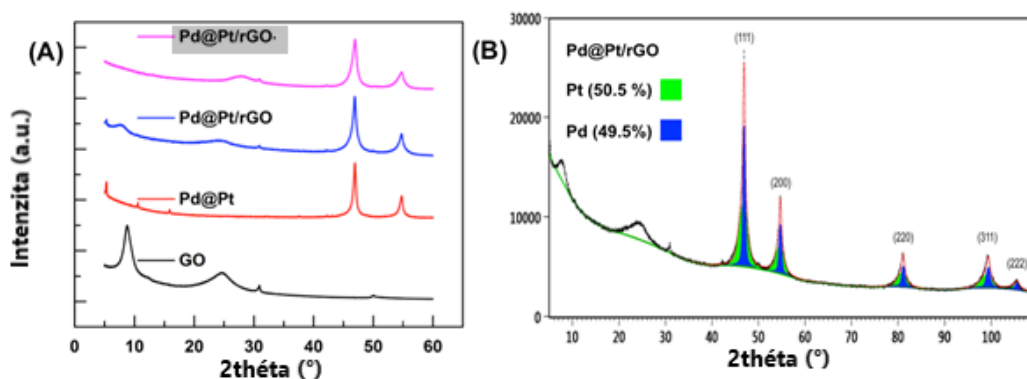
Pro přípravu kompozitu byly smíchány 3 ml roztoku  $K_2PtCl_6$  o koncentraci  $48 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 1 ml  $48 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  roztoku  $K_2PdCl_4$  s přidavkem hexadecyltrimethylammoniumbromidu (CTAB,  $20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 50 ml) a tato směs byla míchána pro dobu 10 minut. Poté byl přidáno 50 mg grafen oxidu, připraveného pod Hummerovy metody<sup>21</sup> (viz. kap. 5.2.). Tento roztok byl míchán dalších 10 minut a následně upraven na pH 9 pomocí 0,1 M NaOH. Pro redukci byla přidána kyselina askorbová (352 mg). Po důkladném promíchání vzorku byla směs přenesena do zkumavky pro mikrovlnnou syntézu a zahřívána při 250 W po dobu 3 minut. Změna barvy po reakci na hnědočernou ukazovala vznik požadovaného kompozitu, který byl centrifugován, promyt destilovanou vodou a sušen ve vakuové sušárně při  $60^\circ\text{C}$ .

- Příprava Pt/rGO a Pd/rGO

Pro katalytické reakce a ověření účinnosti připraveného kompozitu byly syntetizovány také vzorky s depozicí Pd a Pt nanočástic samostatně, tzn. kompozity Pt/rGO a Pd/rGO. Postup jejich syntézy je stejný jako v případě CSN na grafen oxidu lišící se pouze jedním vstupním prekurzorem nanočástic ( $K_2PtCl_6$  o koncentraci  $48 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  pro Pt/rGO nebo 1 ml  $48 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  roztoku  $K_2PdCl_4$  v případě Pd/rGO).

- Charakterizace připraveného CSN kompozitu

Připravený katalyzátor Pt@Pd/rGO a doplňující syntetizované materiály či prekurzory byly postupně charakterizovány pomocí několika technik, konkrétně pomocí XRD, XPS a transmisní elektronové mikroskopie.



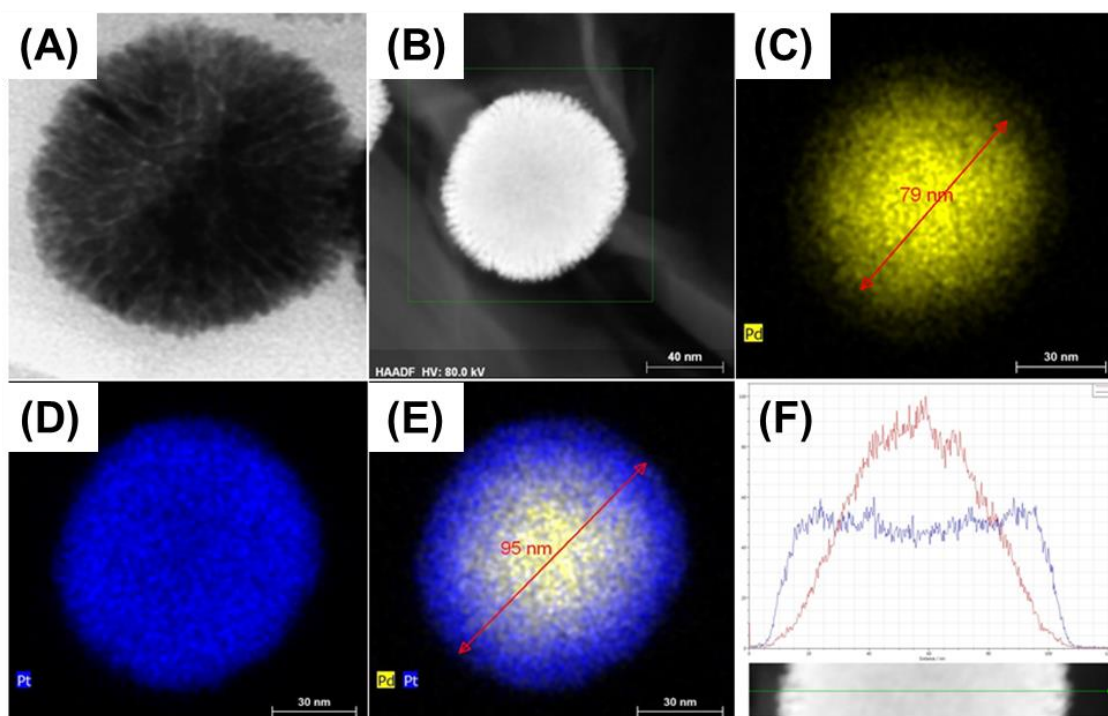
C)

	Mřížková konstanta (Å)		Velikost domény (nm)		Obsah prvku (%)	
	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
<b>Pd@Pt/rGO</b>	3.906	3.895	5.3	23.8	50.5	49.5

*Obr. 20: Prášková XRD (A) připravených kompozitů versus GO, porovnání teoretického spektra vs. naměřeného pro Pd a Pt zastoupení (B) s doplněním Rietveldova výpočtu z XRD záznamu (C)*

Potvrzení úspěšné oxidace grafitu na GO a jeho následné depoziční Pd a Pt nanočástice ve formě CSN byla definováno pomocí rentgenové difrakce. Pomocí naměřených píků u GO byla potvrzena přítomnost difrakční čáry při  $30,9^\circ$  grafitu s mezivrstvou vzdáleností 0,335 nm. Ve spektru GO se také nachází pík v oblasti  $8,8^\circ$ , který odpovídá větší vzdálenosti mezi vrstvami 1,17 nm, která může být způsobena defekty ve vrstvě či neúplnou oxidací grafitu, ale odpovídá charakteristickému pásu pro oxidaci grafenu s vyšší vrstevnatostí. Difrakční pík při  $24,7^\circ$  lze vysvětlit jako navrstvení několika plátů neúplně oxidovaného grafenu. U dalších spekter, samotných nanočástic či kompozitu, lze vidět, že pík při  $8,8^\circ$  klesá a ukazuje redukcí GO na rGO.<sup>228,229</sup> Zatímco ostatní píky odpovídají neoxidovaným formám. Palladium i platina krystalují obě v kubické struktuře a jejich mřížkové konstanty jsou si velmi blízké svojí hodnotou. Pro toto potvrzení bylo provedeno Rietveldovo stanovení krystalických fází, které ukázalo přítomnost obou prvků s výpočtem krystalické domény a její velikosti.<sup>230</sup>

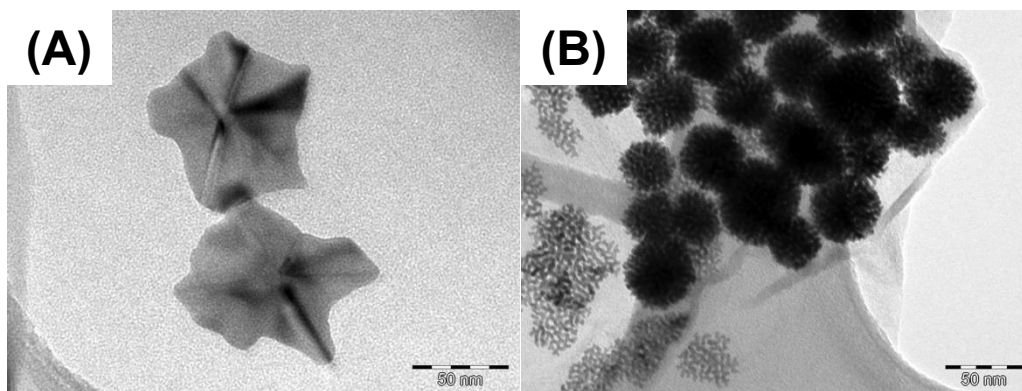




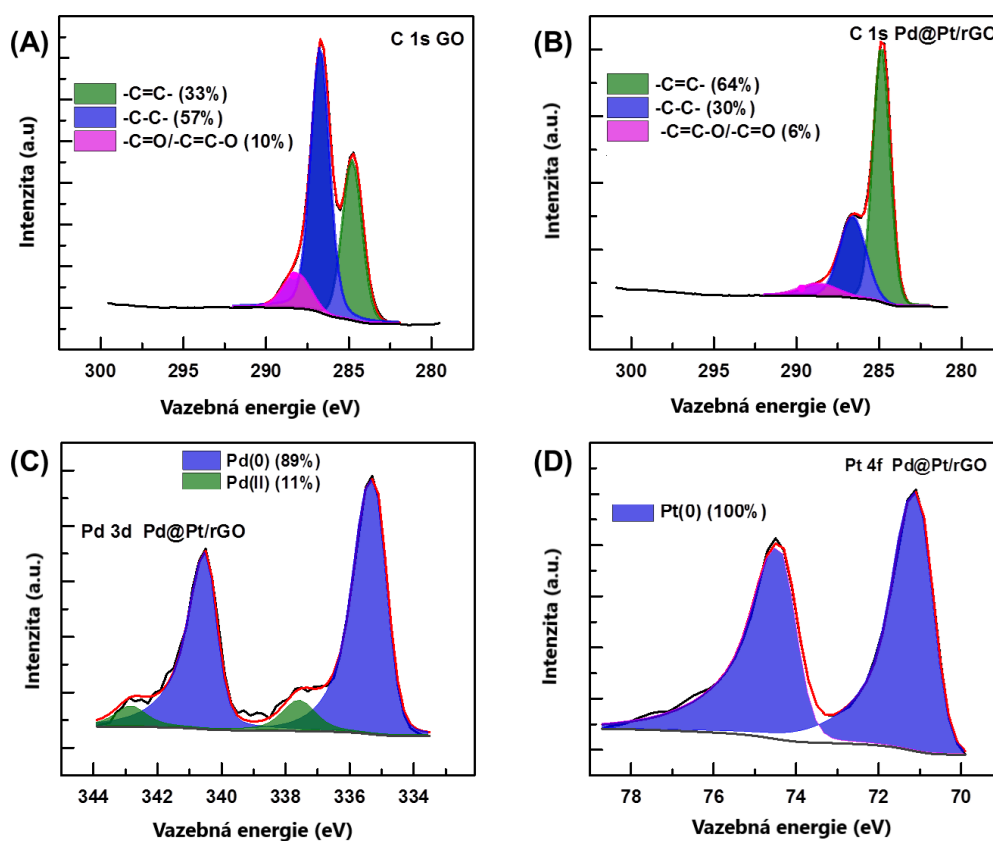
**Obr. 21:** HRTEM (A) a HAADF-STEM (B) snímky, prvkové mapování (C-E) s proložením prvků Pd a Pt (F) kompozitu Pd@Pt/rGO.

Potvrzení krystalických domén pomocí XRD je velice obtížné. Proto byly tyto výsledky v tomto směru podpořeny a byly pořízeny snímky pomocí HRTEM, které ukázaly přítomnost Pd uvnitř Pt obalu. Hmotnostní zastoupení Pd a Pt bylo stanoveno pomocí ICP-MS a potvrdilo přítomnost prvků Pd a Pt a také měření obsahu prvků pomocí XRD. ICP-MS analýza určila 16,8 mg Pd a 22,6 mg Pt v 1 g kompozitu.

Snímky z HRTEM a HAADF prokazatelně ukázaly, že částice mají sférický tvar o průměru cca 100 nm. Elementární mapování a analýza definovaly Pd jádro o velikosti  $\approx 80$  nm a obal Pt o průměru  $\approx 15$  nm (viz. obr. 21). Srovnávací TEM analýza samotných Pd a Pt na GO povrchu potvrdila vznik a morfologii výsledných CSN. Nanočástice Pd jsou tvořena pentagonálním jádrem, oproti tomu Pt nanočástice vytváří specifické sférické nanočástice, které jsou svojí strukturou zřejmé i v CSN (viz. obr. 22).



**Obr. 22:** Připravené Pd (A) a Pt (B) nanočástice na rGO povrchu a jejich morfologické změny.



**Obr. 23:** XPS analýza připraveného kompozitu Pd@Pt/rGO, porovnání C vazeb (B) se samotným substrátem GO (A) a oxidačních stavů Pd (C) a Pt (D).

Pro stanovení vazebných interakcí a oxidačních stavů kovových nanočástic a grafen oxidu byla provedena měření pomocí XPS. Kompozit byl porovnáván s výchozím substrátem GO. Výsledky jsou znázorněny v na obr. 23. U C1s spekter vzorků GO a

---

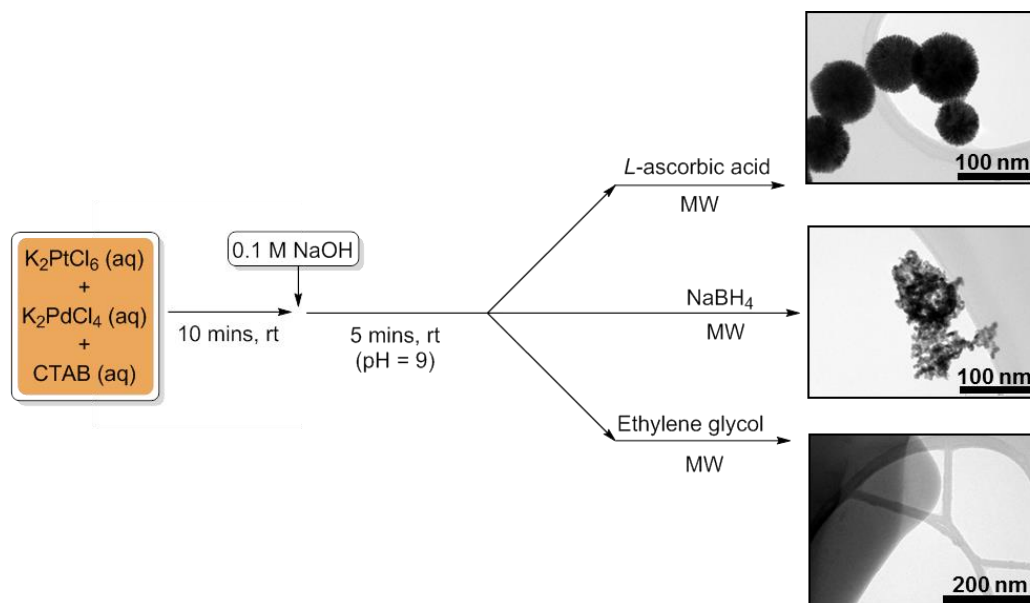
Pd@Pt/rGO byly stanoveny uhlíkové vazby  $-C=C-$  (284,8 eV, pro  $sp^2$  hybridizaci),  $-C-C-$  (286,5 eV,  $sp^3$ ) a  $-C=C-O/-C=O$  (287,8-288,1 eV). Podle očekávání, díky redukcí během syntézy, se množství uhlíku v  $sp^3$  formě snižuje oproti GO. Uhlík  $sp^2$  se zvyšuje, což ukazuje nárůst jeho grafitické povahy. Redukční proces syntézy potvrdil také úbytek kyslíkových funkčních skupin. Spektra Pd 3d a Pt 4f identifikovala dominantní přítomnost kovové formy (89 a 100 % pro Pd a Pt), zatímco oxidované částice jsou minoritní a to pouze pro Pd (11 %).

### 6.3. Studium přípravy core@shell nanočástic a jejich uplatnění v katalytických procesech

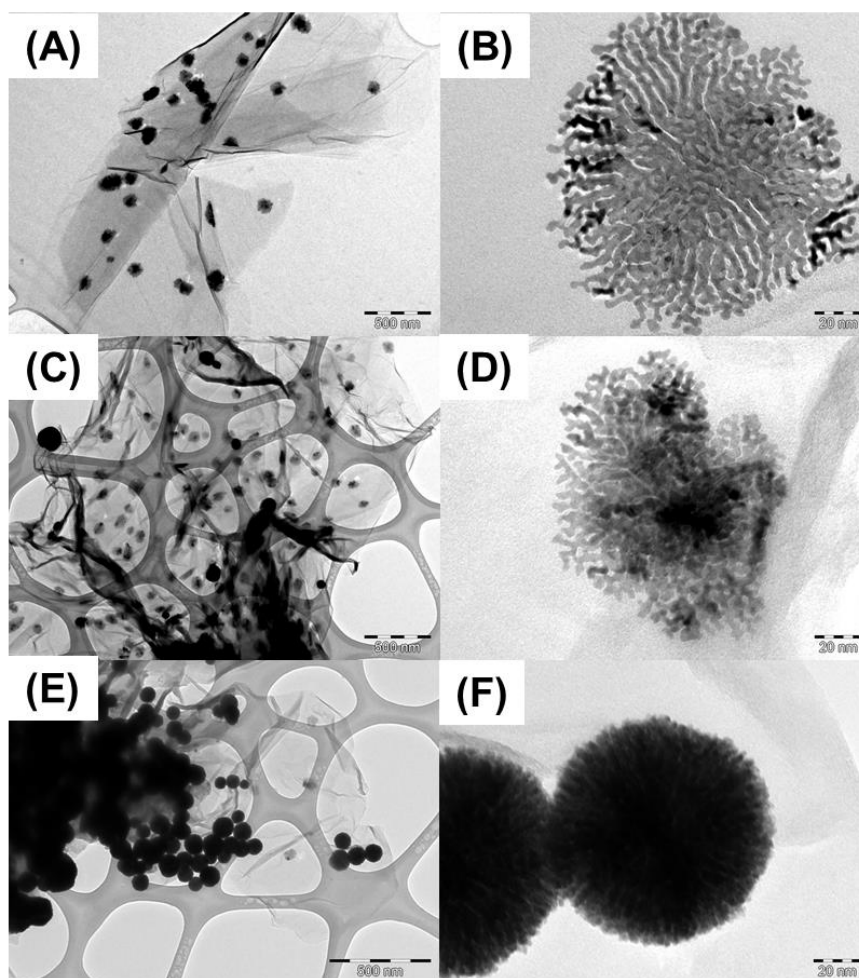
Jak již bylo zmíněno, existuje řada publikací studující problematika core@shell částic. Ovšem syntézy jsou často náročné, dlouhé a vyžadují specifické podmínky. V našem zájmu bylo vyvinout novou metodu pro přípravu CSN a jejich možné deposice na grafen oxid.

Příprava nanočástic byla zaměřena na mikrovlnnou syntézu, která nese v sobě řadu výhod - vysokou opakovatelnost, škálovatelnost a především rychlost reakce. Pro syntézu a redukcí prekurzoru nanočástic byly vybrány tři druhy redukčních činidel, kyselina L-askorbová, ethylenglykol a borohydrid sodný. Podmínky příprav jsou znázorněny graficky na obr. 24. V případě L-askorbové kyseliny jako redukční látky bylo zjištěno, že dochází ke tvorbě struktur popsanych jako core@shell nanočástice. Poté co byla zvolena vhodná metoda pro přípravu nanočástic, byl do systému vložen grafen oxid jako vhodný substrát (viz. popis syntéz 6.2.). Jakmile byly všechny reakční složky smíchány, směs byla vložena do reakční zkumavky a umístěna do mikrovlnného reaktoru. V rámci optimalizace byla studována především doba reakce. V průběhu syntézy bylo pozorováno, že u reakce kratší 3 minuty nedocházelo k úplnému vytvoření částic. A naopak prodloužení reakce neukazovala žádné zásadní změny. Růst struktury core@shell lze vysvětlit pomocí kinetiky reakce pro tvorbu Pd a Pt nanočástic. Na začátku se vlivem vyšší rychlosti tvoří Pd nanočástice (tvorba Pd jádra). Pt obal se začal tvořit po počáteční adsorpci Pt prekurzorů na jádro a jeho následné redukcí. Průběh reakce byl monitorován pomocí transmisní elektronové mikroskopie (viz. obr. 25). Tímto postupem byly připraveny uhlíkové kompozitní materiály typu core@shell (Pd@Pt/rGO) i samotné Pd a

Pt nanočástice na grafenu (Pd/rGO, Pt/rGO), který byl redukcí pomocí kyseliny L-askorbové převeden na redukováný grafen oxid.



**Obr. 24:** Variace redukční látky při přípravě kompozitu Pd@Pt/rGO.

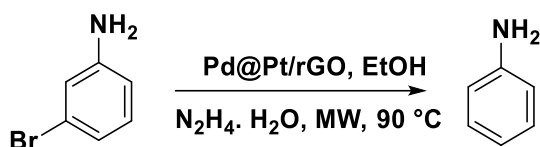


*Obr. 25: Monitorování formování Pd@Pt nanočástic na rGO povrchu pomocí transmisní elektronové mikroskopie.*

Katalytická aktivita připravených materiálů byla studována pro dva typy reakcí dehalogenační reakce a redukci alkenů.

- Dehalogenační reakce

Dehalogenační reakce mají širokou uplatnitelnost zejména ve výzkumu komplexů a jsou běžně katalyzovány pomocí komerčního kompozitu Pd-C s vodíkem a vyžadují bazickou aktivaci. V našem katalytickém systému byla snaha omezit přístup přídavných látek, tedy bez vodíku a anorganické báze. Jako modelová reakce byla dehalogenace 3-bromoanilinu s použitím hydrazinu jako redukčního činidla v prostředí ethanolu (viz. obr. 26 s podmínkami provedené reakce). Podmínky výsledné organické reakce byly optimalizovány a jsou shrnuty v tabulce tabulce 10.



**Podmínky reakce:** 3-bromoaniline (0,1 mmol), ethanol (1 mL), MW (60°C), 90 °C.

**Obr. 26:** Schéma dehalogenační reakce 3-bromoanilinu s použitím katalyzátoru Pd@Pt/rGO za daných podmínek.

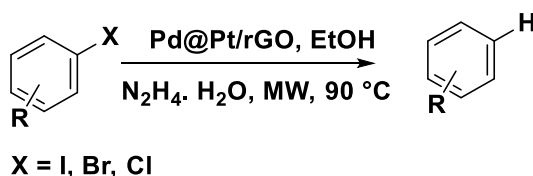
**Tab. 10:** Optimalizace reakčních podmínek pro dehalogenační reakce s katalyzátorem Pd@Pt/rGO při teplotě 90 °C v mikrovlnném reaktoru (\*60°C MW; \*\*90°C bez MW, NR-bez reakce)

<b>Katalyzátor (mg)</b>	<b>Čas (min)</b>	<b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (μL)</b>	<b>Konv. (%)</b>
Pd@Pt/rGO (8)	30	50	>99
"	30	30	>99
Pd@Pt/rGO (5)	30	30	>99
"	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>&gt;99</b>
"	5	30	25
"	15	20	>99
"	15	10	75
Pd@Pt/rGO (3)	15	20	90
*Pd@Pt/rGO (5)	15	20	25
**"	30	20	67
Pt/rGO (5)	15	20	20
Pd/rGO (5)	15	20	57
Pt/rGO (2,5) + Pd/rGO (2,5)	15	20	37
-	15	20	NR
rGO (5)	15	20	NR
Pd@Pt/rGO (5)	15	-	NR

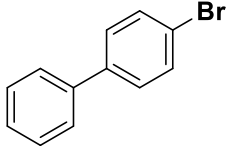
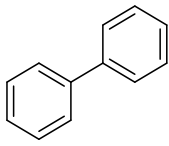
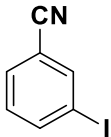
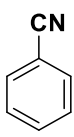
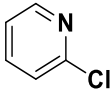

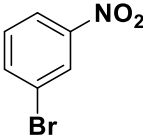
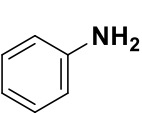
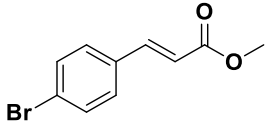
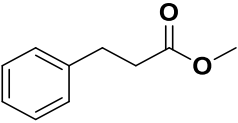
Byly studovány různé parametry, koncentrace redukční látky, množství a typ katalyzátoru, doba i teplota reakce. Nejvyšších konverzí docházelo při použití 5 mg

katalyzátoru v reakci s 20  $\mu$ l hydrazinu při MW ozáření po dobu 15-ti minut při teplotě 90°C. Zde je důležité uvést zásadní vliv mikrovlnného ozáření na reakci, kdy reakce může probíhat mnohem kratší dobu a při nižší teplotě než při klasické hydrotermální metodě. Katalýza bez přítomnosti katalyzátoru, či jen se substrátem rGO, či bez redukční složky neprobíhaly. Samotné Pt a Pd nanočástice na GO nevykazovaly výraznou míru konverze a ani jejich dodatečné smíchání nepomohlo ke zvýšení množství vznikajícího produktu. Všechny tyto reakční cesty ukazují na jedinečnost CNS nanočástic a jejich pravidelné rozložení na GO substrátu předchází aglomeraci a zvyšuje katalytickou aktivitu s organickými složkami. Byl zkoušen také alternativní donor vodíku, 2-propanolu (IPA), ovšem reakce za těchto podmínek neprobíhala.

**Tab. 11:** Vyhodnocení katalytické aktivity katalyzátoru Pd@Pt/rGO pro dehalogenační reakce různě substituovaných fenylových sloučenin..



	Substrát	Produkt	Konv. (%)	Sel. (%)
1			5	100
2			>99	100
3			>99	100
4			99	97
5			>99	100

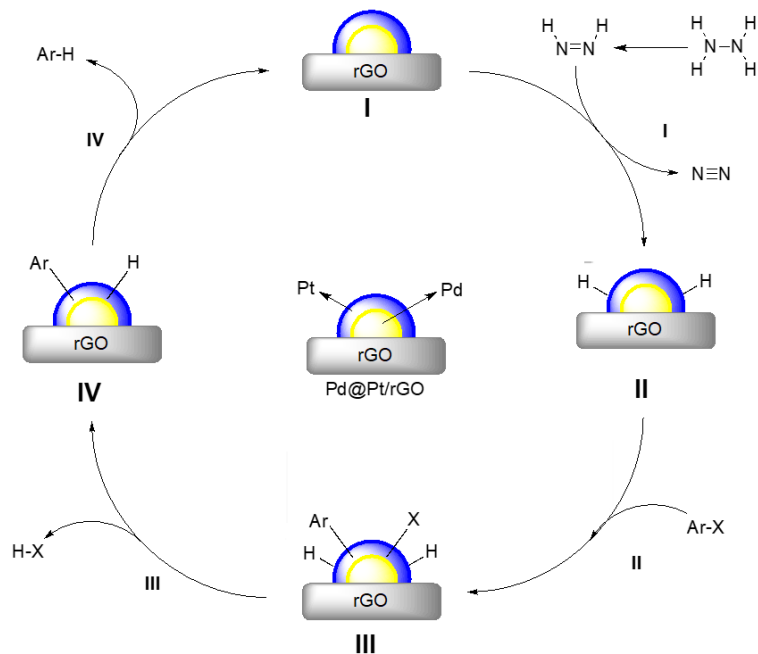
6			>99	100
7			>99	100
8			>99	100
9			>99	100
10			99	100

V rámci vyhodnocení katalytické aktivity připraveného CNS substrátu byly zkoumány různé substituce anilinů. Byla pozorována tendence k dehalogenaci, která s rostoucím protonovým číslem substituentů klesala (F→I). Inertnost fluorovaných substituentů lze vysvětlit výraznějším překryvem fenylového C a F a jejich silné vzájemné interakci. U sterického efektu kolem reakčního centra reakce potřebují delší čas (pro ty byla volena doba reakce 30 minut, tab. 11-2.,9.+10. reakce). Byl sledován také efekt změny substrátu z anilinu na substráty s funkcionalizací -CN, -Ph, -OCH<sub>3</sub>. I tyto látky poskytly výbornou konverzi substrátu.

V rámci studie jsme se snažili aktivitu katalyzátoru porovnat s dalšími studiemi, ale tyto specifické reakční podmínky, typ katalyzátoru a jeho modifikaci, ukazují jedinečné výsledky a v literatuře nebyly dosud pro aromatickou dehalogenaci publikovány. V závislosti na tom bylo nutné navrhnout mechanismus reakce (viz. obr. 27) pro katalytický systém Pd@Pt/rGO, který počítá s rozkladem hydrazinu a vzniku hydridu kovu (krok I). Jelikož reakce neprobíhá bez přítomnosti kovových nanočástic, redukováný grafen oxid zde plní funkci adsorpce, následného zakoncentrování a zvýšení rychlosti reakce. Dále dochází k adici a oxidaci arylhalogenidu na povrchu částice (krok II). Následuje přenos hydridu (krok III) a halogenvodíku (krok IV) s vytvořením

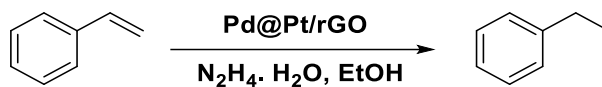


komplexu. Při odstranění halogenvodíku plní svoji dodatečnou funkci i báze, přebytek hydrazinu a povrch rGO.



**Obr. 27:** Mechanismus dehalogenační katalytické reakce s využitím Pd@Pt/rGO jako katalyzátoru.

- Katalytická redukce alkenů



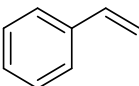
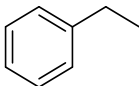
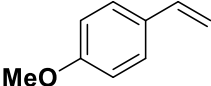
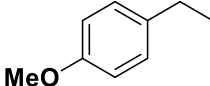
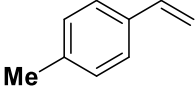
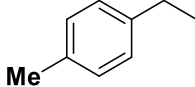
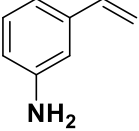
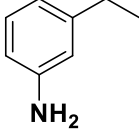
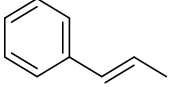
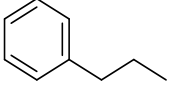
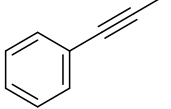
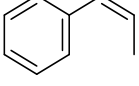
**Podmínky reakce:** 0,1 mmol styrenu, 30  $\mu\text{l}$  hydrazin hydrátu, 800  $\mu\text{l}$  ethanolu, 60  $^\circ\text{C}$ , 30 min.

**Obr. 28:** Schéma redukční reakce styrenu s použitím katalyzátoru Pd@Pt/rGO za daných podmínek.

**Tab. 12:** Optimalizace reakčních podmínek pro redukční reakce alkenů s katalyzátorem Pd@Pt/rGO (\*bez hydrazinu).

<b>Katalyzátor</b> <b>(mg)</b>	<b>Konv.</b> <b>(%)</b>
Pd@Pt/rGO (8)	NR*
rGO (8)	15
<b>Pd@Pt/rGO (8)</b>	<b>97</b>
Pd@Pt (0.5)	60
Pt/rGO (8)	28
Pd/rGO (8)	52
Pd/rGO (4) + Pt/rGO (4)	72
Bez kat.	3

**Tab. 13:** Vyhodnocení katalytické aktivity katalyzátoru Pd@Pt/rGO pro redukci alkenů s fenylovým jádrem.

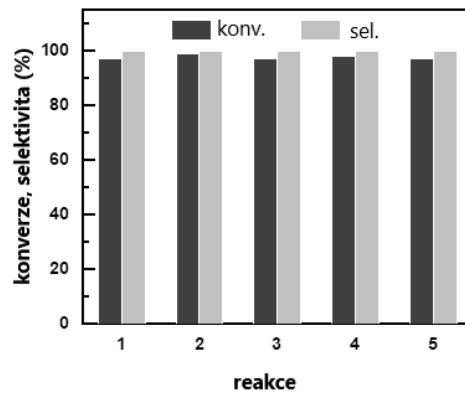
	<b>Substrát</b>	<b>Produkt</b>	<b>Čas</b> <b>(h)</b>	<b>Konv.</b> <b>(%)<sup>b</sup></b>	<b>Sel.</b> <b>(%)<sup>b</sup></b>
1.			0,5	97	100
2.			"	>99	"
3.			"	96	"
4.			1,5	>99	100
5.			1,5	90	100
6.			3	85	95

---

Podmínky optimalizace byly stanovovány i pro druhou katalytickou aplikaci CNS uhlíkového kompozitu. Redukce alkenů (olefinů) byla studována na základním substrátu styrenu s použitím hydrazin hydrátu jako redukčního činidla. Výsledky optimalizace jsou uvedeny v tabulce 12. Byla pozorována minimální konverze při reakci bez katalyzátoru. Je zajímavé, že samotný uhlíkový substrát (rGO) poskytoval 15% konverzi. Při studiu literatury týkající se bezkovové uhlíkové katalýzy a při porovnávání výsledků byla nalezena shoda s předpokladem, že funkční zastoupení na rGO a přítomnost nečistot může ovlivňovat tento typ reakcí.<sup>231,232</sup> Všechny kontrolní experimenty ukázaly, že interakce katalyzátoru Pd@Pt/rGO s hydrazinem vede k vynikající konverzi a vzniku produktu, ethylbenzenu, s konverzí 97 %. Všestrannost katalyzátoru byla ověřena pro různě substituované styreny. Sterický efekt je znatelný u tohoto typu reakcí. Substituce v para- poloze s donorem elektronů poskytují vynikající konverzi. Meta- substituce ukazuje také ještě střední konverzi, ovšem stericky výrazný *trans*- $\beta$ -methylstyren požadoval i delší dobu reakce, aby bylo dosaženo 90% konverze. U substrátu methylfenylacetyleny bylo dosaženo nižší konverze 85% s 95%-ní selektivitou vůči *cis*- $\beta$ -methylstyrenu díky hydrogenaci u diimidu/hydrazinu.

- *Recyklovatelnost kompozitu Pd@Pt/rGO*

Jeden z hlavních parametrů katalyzátorů je jejich opakovatelné použití, recyklovatelnost. U Pd či Pt materiálů je nutné dbát zvýšené opatrnosti během filtrace (separace), aby nedošlo k vznícení, tzn. nejlépe pracovat pod dusíkovou atmosférou. Tento jev byl pozorován u kompozitů Pt/C a Pd/C. Nami připravovaný kompozit však ukázal, že je jedná o velmi stabilní materiál a lze jej centrifugovat a dále zpracovávat bez ztráty aktivity. Recyklační studie byla provedena na substrátu pro dehalogenační reakci, 3-bromoanilin, při níž bylo pozorováno, že nedochází ke ztrátě aktivity připraveného kompozitu. Byla také provedena ověřovací analýza pomocí XRD, XPS a TEM, která potvrdila stabilní morfologii katalyzátoru. ICP-MS analýza ukázala silnou depozici nanočástic, kdy v reakční směsi bylo nalezeno pouze 0,001 mmol příslušného kovu.



*Obr. 29: Recyklovatelnost materiálu pro dehalogenační reakci 3-bromoanilinu s určením míry konverze a selektivity.*

---

## 7. Nanodiamanty a studium jejich katalytické aktivity

V rámci studia uhlíkových kompozitů byl zvolen materiál odlišný od samotného grafenu (grafen oxidu), nanodiamanty. Byla sledována jeho oxidace povrchu, interakce s nanočásticemi palladia a katalytická aktivita pro vybrané Suzuki-Miyaura „cross-couplingové“ reakce. Výsledky z této části výzkumu byly publikovány a vychází z publikace Pocklanová, R., Warkad, I. R., Pucek, R., Balzerová, A., Panáček, A., Kadam, R. G., ... & Gawande, M. B. (2024). Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catalysts*, 14(1), 53.<sup>233</sup>

### 7.1. Úvod do řešené problematiky nanodiamantů a jejich interakce s nanočásticemi

„Cross-couplingové“ reakce založené na katalytické aktivitě palladia v různých formách během posledních let prošly řadou optimalizací s cílem urychlit dané reakce a získat prekurzory pro další reakce či látky vysoké čistoty. Těchto podmínek lze dosáhnout lze dosáhnout s vybranými katalyzátory, především přechod z homogenního systému na heterogenní, a tím zamezit kontaminace reakce (přetrvávání Pd v reakční směsi a zajistit opakovatelnost použitého heterogenního katalyzátoru. Samotné reakce jsou vysoce adaptabilní, povětšinou nejsou závislé na funkčním zastoupení katalyzátoru, avšak prioritou je přítomnost přechodného kovu (nejlépe ušlechtilého), který usnadňuje reakce mezi uhlíkovými nukleofily a méně reaktivními organickými elektrofilými, např. arylhalogenidy. V této oblasti v posledních 50-ti letech dochází k rozsáhlému rozvoji vedle hydrogenace dvojných vazeb také v katalytické tvorbě C-C vazeb, kde Pd je preferovaným zástupcem kovů.<sup>234</sup>

Novým trendem je modifikace vhodného nosiče s katalyticky aktivním centrem. V této oblasti bylo studováno mimo jiné řada uhlíkových materiálů (fullereny, uhlíkové nanotrubičky, grafen a také nanodiamanty). Doposud byly provedeny studie s využitím nanokatalyzátorů na bázi polymerních nosičů, celulózy, anorganických oxidech, aktivním uhlím či zeolitech.<sup>235</sup>

---

Díky obrovskému měrnému povrchu, vysoké stabilitě, různým funkčním skupinám a vysoké tvrdosti představují diamantové nanočástice potenciální cestu pro modifikaci materiálu a jeho využití v různých odvětvích.<sup>176,193</sup> V nedávných letech vzbudily velkou pozornost i jako nadějný katalytický materiál. Nanodiamanty jsou shluky malých částic o průmětu 4-5 nm kulovitého („cibulovitého“) tvaru. V porovnání s ostatními materiály je využití nanodiamantů v oblasti katalýzy vzácné. Byly popsány kovové nanočástice (Pt, Ni, Pd, Cu, Fe, Au) nesené na nanodiamanty. Tyto katalyzátory vykazovaly vysokou katalytickou aktivitu redukci nitrobenzenu, při oxidativní dehydrogenaci, dehydratačních či hydrogenačních reakcích. Kombinace nanodiamantového materiálu a nanočástic palladia ukazuje slibnou katalytickou aktivitu v několika organických reakcích, hydrogenacích, hydroaminačních reakcích, vznik vazeb uhlík-uhlík (i násobné vazby) a NDs zde vytvářejí vhodný podklad pro nanočástice přechodných kovů. Mimoto NDs mají schopnost omezovat aglomeraci na téměř bezpórovitém povrchu a umožňují rovnoměrnou distribuci částic odolné i vysokoteplotním režimům (např. při redukci vodíku při 600°C).<sup>236,237</sup>

Z tohoto důvodu byl v rámci další studie uhlíkových materiálů zvolen nanodiamantový substrát jako nosič pro Pd. NPs. Nanodiamant se ukázal jako vynikající materiál, který ve své oxidované formě poskytuje funkční povrch pro depozici částic. Připravený kompozit byl aplikován v Suzuki-Miyara reakcích arylhalogenidu za mírných podmínek. Výsledky ukázaly, že katalyzátor vykazuje vysokou efektivitu a samotný systém se vyhýbá vícestupňovým procesům s toxickými či komplexními sloučeninami.

## 7.2. Syntéza materiálu a jeho charakterizace

- Příprava oxidované formy NDs

V základním systému bylo 45 mg diamantového prášku (komerční nanoprášek, 636444-1g; Sigma-Aldrich) dispergováno ve směsi kyselin (20 ml, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>, 4:1). Tato disperze byla sonikována po dobu 15-ti minut za průběžného chlazení. Poté byla míchána po dobu 24 hodin při 130 °C. Výsledný zoxidovaný produkt byl odstředěn ve skleněných zkumavkách a několikrát promýván destilovanou vodou pro ustálení pH. Dále byl produkt vysušen při 60°C ve vakuové sušárně. Tento postup byl škálovatelný a byla připravována i 20-ti násobná množství.

---

- Syntéza kompozitu Pd/rNDs

50 mg oxidované formy ND bylo smícháno s 20 ml destilované vody a sonikováno po dobu 20-ti minut. Poté bylo přidáno 1,5 ml roztoku PdCl<sub>2</sub> (10 ml·ml<sup>-1</sup>). Směs byla míchána 30 minut a následně zredukována 3 ml roztoku NaBH<sub>4</sub> (15 mg·ml<sup>-1</sup>). Výsledný práškový materiál byl centrifugován a vysušen ve vakuu při 60°C.

- Příprava Pd NPs

Nanočástice palladia byly syntetizovány pro porovnání katalytické aktivity připraveného kompozitu. Prekurzor Pd (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) byl připraven pomocí reakce 0,25 mmol PdCl<sub>2</sub>, 3 ml 0,2 mol HCl s 125 ml destilované vody.

4,2 ml 2 mmol H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> bylo zredukováno 9,6 ml 10 mmol hydrazin hydrátu v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP, 1 hm%; 1,2 ml). Výsledná disperze Pd NPs (15 ml) byla míchána po dobu 1 hodiny za vzniku stabilní disperze nanočástic Pd.

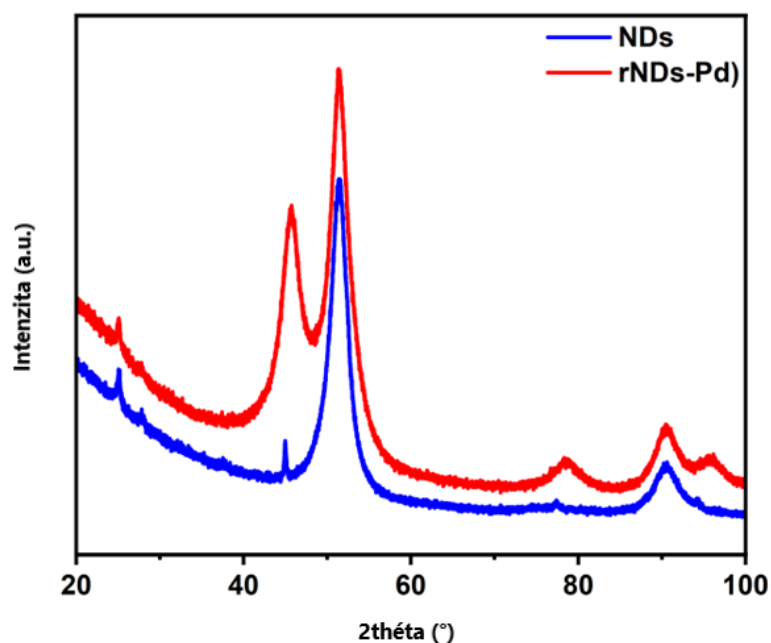
- Charakterizace připraveného kompozitu

Připravený kompozit Pd/rND pomocí redukce oxidovaných nanodiamantů a paladnaté soli byl charakterizován vybranými metodami pro definici strukturních a morfologických vlastností. Byly vybrány následující techniky: rentgenová difrakce (XRD), fotoelektronová spektroskopie (XPS) a mikroskopické techniky (SEM, TEM, HRTEM, HAADF-STEM). Pro stanovení kovu byly použity atomová absorpční spektroskopie (AAS) a hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

Záznam z rentgenové difrakce potvrdil modifikaci nanodiamantového substrátu s rovinami (111), (220), (331) palladnatými nanočásticemi, které definují krystalové roviny palladia (111), (200), (220), (311) ve spektru  $2\theta = 46,9^\circ, 54,8^\circ, 81,1^\circ, 99,4^\circ$ . Výsledky jsou porovnány na obr. 30.

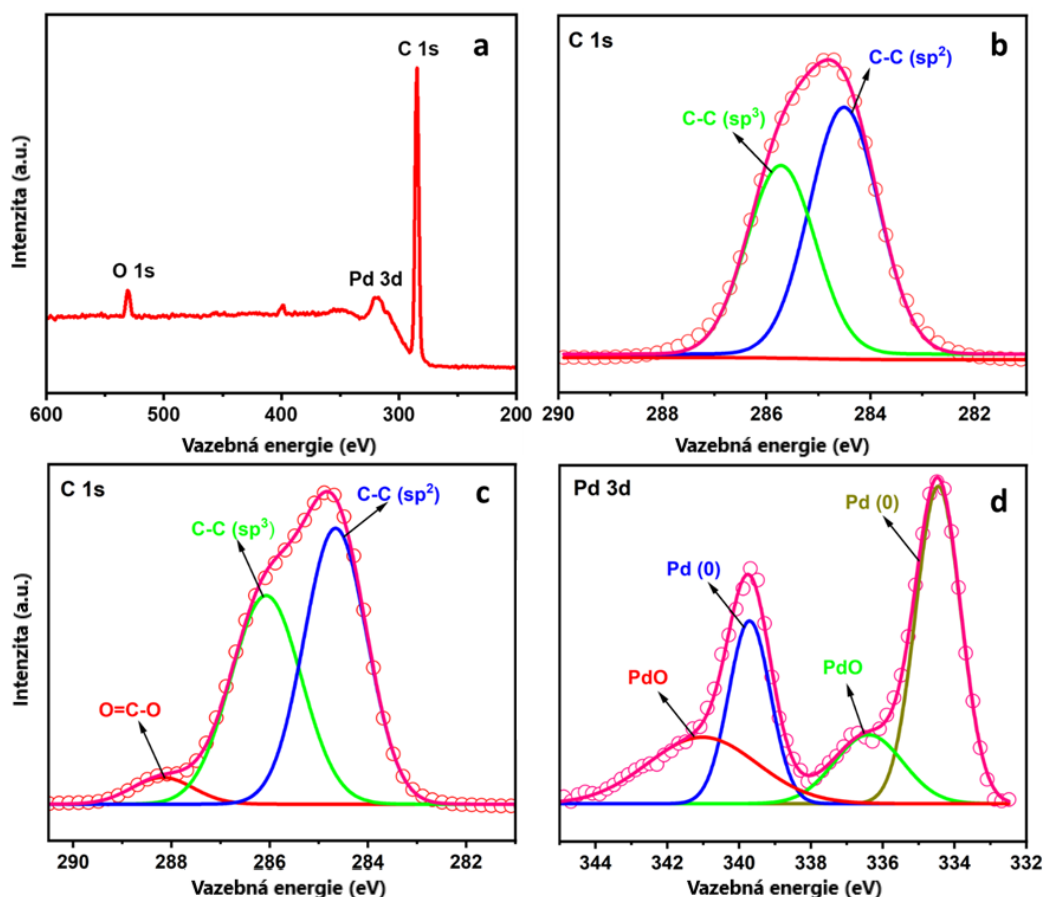
XPS charakterizace, při kterých byla porovnávány vlastnosti základního substrátu a kompozitu Pd/rNDs, ukázaly úspěšnou redukci a vznik kompozitního materiálu. Na obrázku 31 je uvedeno přehledové spektrum (31a), které bylo následně fitováno a zpracováno pro studované píky. Na snímku 31b je uvedeno XPS spektrum čistého NDs materiálu. Při pohledu na spektra 31c a 31d je vidět úspěšnou oxidaci substrátu, vznik kyslíkových vazeb s uhlíkem, a jeho modifikaci Pd nanočásticemi, které charakterizuje

Pd $3d$  spektrální čára. Přítomnost oxidované formy Pd, PdO, byla potvrzena píky při 334,42 eV a 339,69 eV. Pd(0) bylo přiřazeno k vazebné energii 336,37 eV a 341,93 eV. Při porovnání intenzit píků byly procentuálně určeny hodnoty 83 % Pd(0) a 17 % PdO. Byla také pozorována funkce redukčního činidla, borohydridu sodného, která potvrzuje úspěšnou redukci palladnaté soli a oxidovaného nanodiamantu na redukovaný za vzniku kompozitu Pd/rNDs.



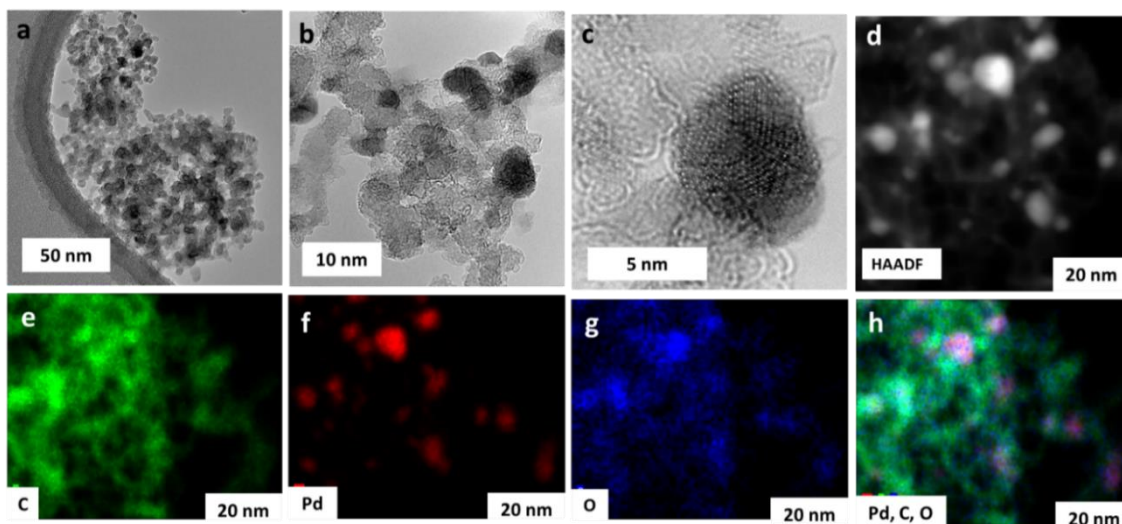
**Obr. 30:** Difrakční záznam kompozitu Pd/rND v porovnání se základním substrátem ND.





*Obr. 31: XPS charakterizace kompozitu (a-přehledové spektrum, b-substrát před modifikací, c+d-XPS kompozitu Pd/rNDs)*

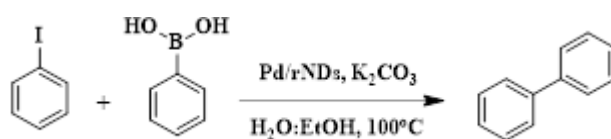
Mikroskopická analýza potvrdila rovnoměrné rozptýlení Pd NPs na povrchu nanodiamantů. Na obrázku 32 jsou v postupně se přibližujícím měřítku ukázány sférické nanočástice nanodiamantů o velikosti menší než 10 nm s depozicí Pd nanočástic o velikosti  $5,3 \pm 0,6$  nm. Částice jsou homogenně distribuovány na povrchu NDs bez viditelné aglomerace. Charakterizace pomocí TEM s vysokým rozlišením (32c) potvrdila krystalovou mřížku Pd. Přítomnost Pd, C a O je znázorněna na obrázcích 32d-32h pomocí HAADF-STEM. Tím se potvrdil soulad všech charakterizačních metod a dominantnost Pd(0) nanočástic na povrchu NDs. Pomocí AAS byl stanoven obsah Pd v kompozitu na 6,5 hm.%. Toto měření bylo potvrzeno technikou ICP-MS.



**Obr. 32:** Mikroskopická analýza připraveného kompozitu Pd/rNDs. TEM s vysokým rozlišením (a-c). HAADF-STEM (d-h)

### 7.3. Suzuki-Miyaura coupling reakce s využitím kompozitů nanodiamantu

Jak již bylo naznačeno v úvodu do dané problematiky, katalytická aktivita kompozitu Pd/rNDs byla stanovena pro Suzuki-Miyaura kopulační reakce. Jako modelová a zároveň optimalizační reakce byla zvolena katalýza 1-jodobenzenu a kyseliny fenyloboronové v přítomnosti  $K_2CO_3$  jako báze ve směsi rozpouštědel voda:ethanol (viz. obr. 33 a tab. 13).



**Podmínky reakce:** 1-jodobenzene (0,5 mmol), fenyloboronová kyselina (0,6 mmol),  $K_2CO_3$  (2 mmol), katalyzátor Pd/rNDs (10 mg),  $H_2O:EtOH$  (1:1,5 ml),  $100^\circ\text{C}$ , 1 h.

**Obr. 33:** Schéma katalytické Suzuki-Miyaura reakce s využitím kompozitu Pd/rNDs.

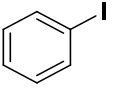
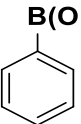
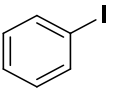
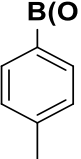
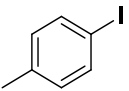
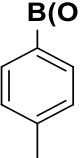
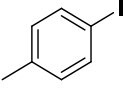
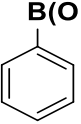
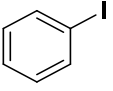
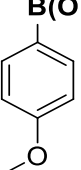
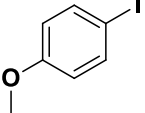
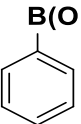
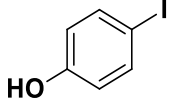
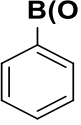
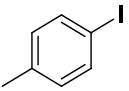
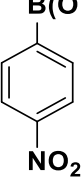
**Tab. 14:** Optimalizace reakčních podmínek vybrané katalytické reakce.

<i>Katalyzátor</i>	<i>Konverze (%)</i>
-	0
ND	0
oxND	0
PdCl <sub>2</sub> (0,02 mmol)	72
0,02 mmol Pd NPs	80
Pd/rND (0,01 mmol Pd)	65
<b>Pd/rND (0,025 mmol Pd)</b>	<b>≥99</b>
Pd/rND (0,05 mmol Pd)	≥99

Díky optimalizačním reakcím byly nastaveny výsledné reakční podmínky Suzuki-Miyaura reakcí pro připravený kompozit. S pohledem na předem realizované reakční systémy bylo zvoleno ideální množství 0,025 mmol Pd kompozitu Pd/rNDs. Bylo porovnáváno několik modifikací reakce, tzn. s využitím samotného substrátu, s Pd NPs, s variací množství Pd na substrátu NDs, pro které bylo ověřeno, že přítomnost nanodiamantového substrátu je důležitý pro depozici nanočástic a jejich katalytickou aktivitu.

Pro různě substituované výchozí látky, jodobenzen, fluorobenzen, bromobenzen, byla zkoumána katalytická aktivita kompozitu a také vliv substituentů i kyseliny fenyloboronové na výtěžky reakcí (viz. tab. 15). Všechny reakce probíhaly s vynikajícím výtěžkem, lze však pozorovat elektronový a sterický efekt vybraných substrátů. V případě methylových a methoxy- skupin se reakce zpomalila a i výtěžnost malinko klesla. Skupiny přitahující elektrony, jako jsou i hydroxy- a nitro- funkční deriváty ukázaly stejný efekt. Změna poloh v ortho- a para- poloze a studium elektron-donorových interakcí vykazovalo vynikající výsledky. Substituce CN-, F-, Br- skupinami v sobě skrývá řadu záhad a velice často se výsledky vymykají předchozím reakcím, což potvrzuje řada studií. V našem případě se výtěžek reakcí sice mírně snížil, ale v porovnání s dostupnou literaturou se jednalo o vynikající výsledky. Jelikož řada kompozitů v této katalytické aplikaci byla již dříve studována, bylo nutné provést rozsáhlou rešerši a podle toho vytyčit nejdůležitější poznatky (viz. tab. 16).

**Tab. 15:** Katalytická aktivita kompozitu Pd/rNDs s využitím Suzuki-Miyaura reakcí a různou substitucí výchozích látek.

	Arylhalogenid	Kyselina fenylboronová	Čas (h)	Výtěžek(%)
1			1	93
2			1	98
3			1	98
4			1	90
5			1	90
6			1,5	95
7			1,5	86
8			2	80

9			2	82
10			2	90
11			2	84
12			2	75
13			2,5	85

**Tab. 16:** Porovnání výsledků katalytické aktivity Pd NPs na uhlíkových materiálech s publikovanými studiemi.

	Katalyzátor	Podmínky reakce	Konverze/Výtěžek (%)	Ref.
1	Pd/rGO(org.mod.)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , r.t., H <sub>2</sub> O:EtOH (1:1), 2 min (MW)	8.4-100*	1
2	Pd/AAPT@GO	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90 °C, H <sub>2</sub> O, 25 min	32-98**	2
3	Pd/CNTs	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 90 °C, EtOH, 40 min.	90-100**	3
4	Pd@MC	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 80 °C, H <sub>2</sub> O:EtOH (1:1), 60 min.	97-100***	4
5	Pd NPs	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , r.t., H <sub>2</sub> O:EtOH (1:1), 35-240 min	82-95**	5
6	Pd-ECN	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 120 °C, H <sub>2</sub> O:DME (4.5:1.5), 10 min	24-73**	6
7	PdNP@PPh <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 60 °C, H <sub>2</sub> O:PrOH (1:1), 5-6 h	58-98**	7
8	Pd@MO <sub>x</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 75 °C, H <sub>2</sub> O:EtOH (1:1), 15-120 min	>99***	8
9	Pd@TMC-BpyCOP	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 90 °C, Ethyl lactate, 1.5-8 h	59-95**	9
10	Pd NPs	KF, r.t., DMF:H <sub>2</sub> O, 24 h	94**	10
11	Pd <sub>np</sub> -2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 110°C, DMF, 4h	94**	11
12	Pd/rNDs	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Water: EtOH (1:1.5 mL), Temp 100 °C), 1-2.5 h	75-98**	Tato práce

\*konverze, \*\*výtěžek, \*\*\*izolovaný výtěžek.

- Studium recyklovatelnosti připraveného kompozitu

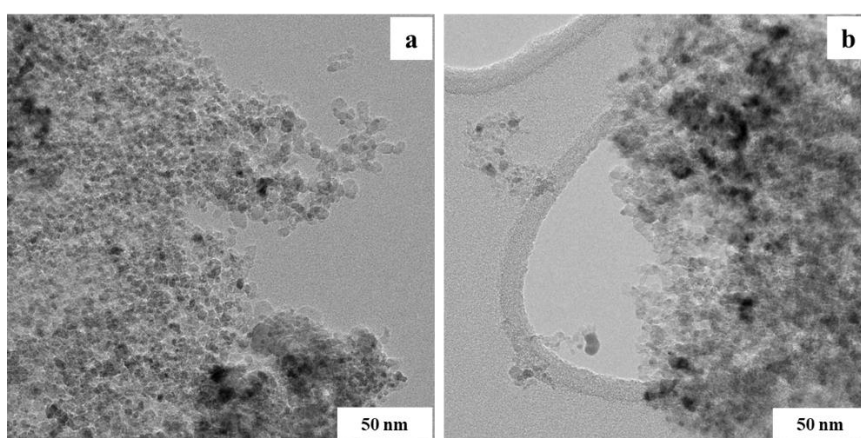
V případě aplikovatelnosti našeho syntetizovaného kompozitu Pd/rNDs se ukázalo, že proces je velice stabilní, nevyžaduje žádné speciální podmínky či atmosféry. Stanovení recyklovatelnosti bylo studováno na modelové reakci 1-jodobenzenu s kyselinou fenyloboronovou. Katalyzátor byl vždy po reakci zcentrifugován, promýván a následně vysušen ve vakuové sušárně. V tabulce 17 jsou shrnuty výsledky po pěti cyklech reakcí. Zachování struktury katalyzátoru bylo potvrzeno TEM snímky (viz. obr. 34). Stanovení

výluhu palladia bylo určeno pomocí AAS, a pro všechny cykly byly hodnoty pod mezí detekce.

**Tab. 17:** Stanovení konverze pro katalyzátor Pd/NDs v pěti po sobě jdoucích reakcích.

*Suzuki-Miyaura reakce, kat. Pd/NDs*

<i>reakce</i>	1	2	3	4	5
<i>konverze (%)</i>	99	99	99	99	99



**Obr. 34:** TEM snímek připraveného kompozitu (a) a recyklovaného po pěti cyklech reakcí(b).

---

## Závěr

Předložená disertační práce shrnuje výsledky výzkumné práce v rámci doktorského studia v oblasti vývoje nových syntetických metod depozice nanočástic na uhlíkové materiály. Připravené kompozity byly zcharakterizovány pomocí řady mikroskopických a spektroskopických technik a následně testovány v katalytických systémech heterogenních soustav.

Jako základní substráty z novějších typů uhlíkových nanomateriálů byly vybrány grafen oxid a nanodiamanty. Tyto materiály byly následně deponovány na grafen oxid různými typy nanočástic, a to částicemi zlata, core@shell nanočásticemi Pd@Pt a v oblasti nanodiamantové syntézy výzkum směřoval ke studiu interakce s palladnatými nanočásticemi.

Grafen oxid se svým funkčním zastoupením a možností modifikací ukázal jako vhodný substrát pro nanočástice zlata. Samotný grafen oxid byl připraven z grafitu podle modifikované Hummerovy metody a následně byl pomocí redukční reakce modifikován nanočásticemi zlata o velikosti cca 13 nm. Volbou vhodných podmínek byla syntéza vyladěna a nanočástice byly rovnoměrně distribuovány po grafenovém povrchu díky cílené redukci grafen oxidu na redukovaný grafen oxid. Kompozit byl podroben detailní analýze pomocí transmisní elektronové mikroskopie i ve vysokorozlišovací módu. Charakterizace funkční podstaty materiálu byla ověřena pomocí Ramanovy, XRD a XPS spektroskopie, které ukázaly úspěšnou redukci a depozici nanočástic se vzniklém kompozitu Au/rGO. Katalytická aktivita byla ověřena pro oxidaci ethylbenzenu s výtěžností 55 % až 95 % a pro katalytickou oxidaci aldehydů na estery v přítomnosti kyslíku s 73-97% výtěžkem reakce. Katalytická aktivita kompozitu byla prováděna několikakrokovou optimalizací, kde byla ověřen význam vzniklého kompozitního materiálu, jelikož samotné nanočástice či substrát vykazovaly mnohem nižší výtěžnost, případně minimální, v porovnání s Au/rGO katalyzátorem. Recyklovatelnost, jako jeden ze základních parametrů úspěšnosti katalýzy a konkurenceschopnosti, byl proveden i případně našeho připraveného kompozitu. Ukázal výborné výsledky a svůj potenciál v oxidaci alkanů a aerobních oxidačních esterifikacích.

Další krok a stupeň modifikace grafenového sustrátu byl cílen na přípravu core@shell nanočástic. Z hlediska publikovaných syntéz v této oblasti byla vyzkoušena dosud



---

minimálně prozkoumaná mikrovlnná příprava nanočástic typu core@shell. Jako zvolené prekurzory byly použity palladnaté a platité soli. Samotná syntéza nanočástic a jejich depozice na uhlíkový substrát byla v průběhu mikrovlnných reakcí optimalizována, podmínky doby reakce, redukčního činidla byly detailně studovány pomocí vybraných technik. Bylo ověřeno, že katalytická aktivita u vybraných reakcích nebyla dříve provedena a proto se dehalogenační reakce stala hlavním směrem ve studiu katalýzy připraveného MW-Pd@Pt/rGO kompozitu. V této oblasti bylo dosaženo vynikajících výsledků, což potvrzuje míra konverze >99 % s vysokou mírou selektivity. Komplexnost katalyzátoru byla testována pro více typů organických reakcích, z nichž nejvýznamnějších výsledků bylo dosaženo v redukčním systému alkenů, což potvrdilo domněnku o rozsáhlé využitelnosti připraveného kompozitu. Obecně lze říci, že katalýza s využitím tohoto kompozitu probíhala s vynikajícími výsledky, bez ztráty aktivity po minimálně pěti cyklech, ve srovnání s komerčními materiály Pd/C a Pt/C. V rámci této problematiky byl navržen také mechanismus dehalogenační katalytické reakce, zahrnující organické procesy jako jsou oxidační adice a redukční eliminace.

Nanodiamanty se v posledních letech ukázaly jako slibný biologický materiál, ovšem jeho vliv na katalytické reakce nebyl detailně studován. Až v roce 2017 byla publikována kniha autora Neeraje Gupty na téma katalytické reakce a nanodiamanty. Z tohoto pohledu byly nanodiamanty vybrány jako další studovaný uhlíkový materiál pro námi vybrané organické syntézy. Hlavní problematikou byla depozice nanočástic na nanodiamantový materiál. Naším cílem se stala úspěšná oxidace nanodiamantového prekurzoru a jeho následná komplexní redukce spolu s palladnatou solí pomocí tetrahydridoboritanu sodného na kompozit redukovaného nanodiamantu a nanočásticemi palladia Pd/rNDs. Syntéza byla doprovázena řadou optimalizací, především v oblasti oxidace nanodiamantového substrátu. Výsledný kompozit byl charakterizován především mikroskopickými technikami, které potvrdili interakci Pd NPs a NDs o velikosti částic cca 5 nm pro Pd a <10 nm pro ND částice. Oxidační stavy a funkční modifikace byla stanovena pomocí fotoelektronové spektroskopie. Ta ukázala přítomnost kyslíkových skupin a také formy palladia v Pd(0) a Pd(II). Ověření katalytické aktivity bylo realizováno pomocí základní Suzuki-Miyaura „cross-couplingových“ reakcí s výsledky 75-98% míry výtěžku reakce a i z pohledu recyklovatelnosti materiálu bylo dosaženo vysokých konverzí bez ztráty aktivity či vyluhování nanočástic v reakčním systému.

---

Využití uhlíkových materiálů v katalytických cestách ukazuje vysoké uplatnění především se zaměřením se jeho úspěšnou a vhodnou modifikací. Ovšem častým problémem se stává škálovatelnost a s tím spojená i opakovatelnost příprav nanokompozitů, která je stěžejní v průmyslové praxi. Přejít tedy ze základního do průmyslového měřítka je další cestou, která by měla být studována a doprovázena zvýšením spolupráce s aplikovaným výzkumem a průmyslovou společností.

---

## Summary

The submitted dissertation thesis summarizes the results of the research activity within the doctoral studies in the development field of new synthetic methods of nanoparticle deposition on carbon materials. The prepared composites were characterized by a number of microscopic and spectroscopic techniques and subsequently tested in catalytic systems of heterogeneous catalysis.

Graphene oxide and nanodiamonds were chosen as basic substrates as two of newer types of carbon nanomaterials. These materials were deposited with different types of nanoparticles, namely gold particles and core@shell Pd@Pt nanoparticles in graphene chemistry, and in the field of nanodiamond synthesis, the research was aimed at process of the interaction with palladium nanoparticles.

Graphene oxide, with its functional properties and the possibility of modifications, proved to be a suitable substrate for gold nanoparticles. Graphene oxide itself was prepared from graphite according to the modified Hummer method and was subsequently modified with gold nanoparticles about 13 nm in size using a reduction reaction. After optimization of appropriate conditions, the synthesis was tuned and the nanoparticles were evenly distributed over the graphene surface due to the targeted reduction of graphene oxide to reduced graphene oxide. The composite was subjected to detailed analysis by transmission electron microscopy, also in high-resolution mode. The characterization of the material functional nature was verified by Raman, XRD and XPS spectroscopy, which showed the successful reduction and deposition of nanoparticles with the formation of the Au/rGO composite. The catalytic activity was verified for the oxidation of ethylbenzene with a yield of 55 to 95% and for the catalytic oxidation of aldehydes to esters in the presence of oxygen with a reaction yield of 73-97%. The catalytic activity of the composite was accompanied by a multi-step optimization, where the importance of the resulting composite material was verified, as alone nanoparticles or the substrate itself showed a much lower yield, or minimal, compared to the Au/rGO catalyst. Recyclability, as one of the basic parameters of the success of catalysis and competitiveness, was also carried out in the case of our prepared composite. It showed excellent results and its potential in alkane oxidation and aerobic oxidative esterifications.

---

The next step and degree of modification of the graphene substrate was aimed at the preparation of core@shell nanoparticles. From the point of view of published syntheses in this area, the minimally investigated microwave preparation of core@shell type nanoparticles was tested. Palladium and platinum salts were used as selected precursors. The synthesis of nanoparticles and their deposition on the carbon substrate was optimized during microwave reactions, the conditions of the reaction time, the reducing agent were studied in detail characterized by selected techniques. It was verified that the catalytic activity in the selected reactions had not been performed before and therefore the dehalogenation reaction became the main direction in the study of the catalysis of the prepared MW-Pd@Pt/rGO composite. Excellent results have been achieved in this area, as confirmed by a conversion rate of >99% with a high degree of selectivity. The complexity of the catalyst was tested for several types of organic reactions, of which the most significant results were achieved in the reduction system of alkenes, which confirmed the assumption about the usability of the prepared composite. In general, catalysis using this composite performed with excellent results, with no loss of activity after at least five cycles compared to commercial Pd/C and Pt/C materials. Within this issue, the mechanism of the dehalogenation catalytic reaction was also proposed, including organic processes such as oxidative addition and reductive elimination.

In recent years, nanodiamonds have proven to be a promising biological material, but their influence on catalytic reactions has not been studied in detail. It was not until 2017 that a book by author Neeraj Gupta was published on the subject of nanodiamonds in catalytic reactions. From this point of view, nanodiamonds were chosen as another studied carbon material for our selected organic syntheses. The main issue was the deposition of nanoparticles on the nanodiamond material. Our goal was the successful oxidation of the nanodiamond precursor and its subsequent complex reduction together with palladium salt using sodium borohydride to produce a composite of reduced nanodiamond and palladium nanoparticles. The synthesis was accompanied by a number of optimizations, especially in the field of oxidation of the nanodiamond substrate. The resulting composite was mainly characterized by microscopic techniques, which confirmed the interaction of Pd NPs and NDs with a particle size of about 5 nm for Pd and <10 nm for ND particles. Oxidation states and functional modification were determined using X-ray photoelectron spectroscopy. Results confirmed the presence of oxygen groups and also palladium forms in Pd(0) and Pd(II). The verification of the

---

catalytic activity was carried out using basic Suzuki Miyaura "cross-coupling" reactions with results of 75-98% reaction yield rate and also from the point of view of recyclability of the material, high conversions were achieved without loss of activity or leaching of nanoparticles in the reaction system.

The use of carbon materials in catalytic pathways shows high value of application, especially with a focus on and its successful and appropriate modifications. However, scalability and the associated repeatability of nanocomposite preparations, which is crucial in industrial practice, become a frequent problem. Thus, the transition from basic to industrial scale is another path that should be studied and accompanied by increased collaboration with applied research and industrial society.

---

## Reference

1. Inagaki M, Kaneko K, Nishizawa T. Nanocarbons—recent research in Japan. *Carbon N Y.* 2004;42(8-9):1401-1417. doi:10.1016/j.carbon.2004.02.032
2. Inagaki M, Radovic LR. Nanocarbons. *Carbon N Y.* 2002;40(12):2279-2282. doi:10.1016/S0008-6223(02)00204-X
3. Bianco A, Cheng HM, Enoki T, et al. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon N Y.* 2013;65:1-6. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.038
4. Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem Rev.* 2006;106(3):1105-1136. doi:10.1021/cr050569o
5. Zhao G, Li X, Huang M, et al. The physics and chemistry of graphene-on-surfaces. *Chem Soc Rev.* 2017;46(15):4417-4449. doi:10.1039/C7CS00256D
6. Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 2007;46(12):4110-4115. doi:10.1021/ie061071v
7. Radovic LR. Active Sites in Graphene and the Mechanism of CO<sub>2</sub> Formation in Carbon Oxidation. *J Am Chem Soc.* 2009;131(47):17166-17175. doi:10.1021/ja904731q
8. Zhao Y, Li X, Jia X, Gao S. Why and how to tailor the vertical coordinate of pore size distribution to construct ORR-active carbon materials? *Nano Energy.* 2019;58:384-391. doi:10.1016/j.nanoen.2019.01.057
9. Brennan JK, Thomson KT, Gubbins KE. Adsorption of Water in Activated Carbons: Effects of Pore Blocking and Connectivity. *Langmuir.* 2002;18(14):5438-5447. doi:10.1021/la0118560
10. Steel KM, Dawson RE, Jenkins DR, Pearce R, Mahoney MR. Use of rheometry and micro-CT analysis to understand pore structure development in coke. *Fuel Processing Technology.* 2017;155:106-113. doi:10.1016/j.fuproc.2016.04.027
11. Nyathi MS, Mastalerz M, Kruse R. Influence of coke particle size on pore structural determination by optical microscopy. *Int J Coal Geol.* 2013;118:8-14. doi:10.1016/j.coal.2013.08.004
12. Lee CS, Hyun Y. Preparation and Characterization of Carbon Nanofibers and its Composites by Chemical Vapor Deposition. In: *Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices.* InTech; 2016. doi:10.5772/63755
13. Li YL, Kinloch IA, Windle AH. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis. *Science (1979).* 2004;304(5668):276-278. doi:10.1126/science.1094982
14. Guerrero-Pérez MO. Research Progress on the Applications of Electrospun Nanofibers in Catalysis. *Catalysts.* 2021;12(1):9. doi:10.3390/catal12010009

- 
15. Širc J, Hobzová R, Kostina N, et al. Morphological Characterization of Nanofibers: Methods and Application in Practice. *J Nanomater.* 2012;2012:1-14. doi:10.1155/2012/327369
  16. Kang I, Heung YY, Kim JH, et al. Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Compos B Eng.* 2006;37(6):382-394. doi:10.1016/j.compositesb.2006.02.011
  17. Xiao J, Liu B, Huang Y, Zuo J, Hwang KC, Yu MF. Collapse and stability of single- and multi-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology.* 2007;18(39):395703. doi:10.1088/0957-4484/18/39/395703
  18. Renhoffer H, Zanghellini B. Dispersion State and Damage of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers by Ultrasonic Dispersion: A Review. *Nanomaterials.* 2021;11(6):1469. doi:10.3390/nano11061469
  19. Compton OC, Nguyen ST. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small.* 2010;6(6):711-723. doi:10.1002/smll.200901934
  20. Notarianni M, Liu J, Vernon K, Motta N. Synthesis and applications of carbon nanomaterials for energy generation and storage. *Beilstein Journal of Nanotechnology.* 2016;7:149-196. doi:10.3762/bjnano.7.17
  21. Chen J, Yao B, Li C, Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon N Y.* 2013;64:225-229. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.055
  22. Tarcan R, Todor-Boer O, Petrovai I, Leordean C, Astilean S, Botiz I. Reduced graphene oxide today. *J Mater Chem C Mater.* 2020;8(4):1198-1224. doi:10.1039/C9TC04916A
  23. Schrand AM, Hens SAC, Shenderova OA. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 2009;34(1-2):18-74. doi:10.1080/10408430902831987
  24. Nunn N, Torelli M, McGuire G, Shenderova O. Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2017;21(1):1-9. doi:10.1016/j.cossms.2016.06.008
  25. Zou Q, Li YG, Zou LH, Wang MZ. Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation. *Mater Charact.* 2009;60(11):1257-1262. doi:10.1016/j.matchar.2009.05.008
  26. Wang H, Gao Q, Hu J. High Hydrogen Storage Capacity of Porous Carbons Prepared by Using Activated Carbon. *J Am Chem Soc.* 2009;131(20):7016-7022. doi:10.1021/ja8083225
  27. Matos I, Bernardo M, Fonseca I. Porous carbon: A versatile material for catalysis. *Catal Today.* 2017;285:194-203. doi:10.1016/j.cattod.2017.01.039
  28. Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials.* 2003;15(2):101-114. doi:10.1002/adma.200390020

- 
29. Job N, Pirard R, Marien J, Pirard JP. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. *Carbon N Y.* 2004;42(3):619-628. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.072
  30. Gizli N, Çok SS, Koç F. Aerogel, xerogel, and cryogel: Synthesis, surface chemistry, and properties—Practical environmental applications and the future developments. In: *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation.* Elsevier; 2022:195-229. doi:10.1016/B978-0-323-90485-8.00021-7
  31. Choi SH, Baucom J, Li X, et al. Porous carbon microspheres with highly graphitized structure for potassium-ion storage. *J Colloid Interface Sci.* 2020;577:48-53. doi:10.1016/j.jcis.2020.05.051
  32. Enterría M, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. One-pot endo/exotemplating of hierarchical micro-mesoporous carbons. *Carbon N Y.* 2013;54:365-377. doi:10.1016/j.carbon.2012.11.049
  33. Song X, Ren H, Ding J, Wang C, Yin X, Wang H. One-step nanocasting synthesis of sulfur and nitrogen co-doped ordered mesoporous carbons as efficient electrocatalysts for oxygen reduction. *Mater Lett.* 2015;159:280-283. doi:10.1016/j.matlet.2015.06.112
  34. Ryoo R, Joo SH, Jun S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J Phys Chem B.* 1999;103(37):7743-7746. doi:10.1021/jp991673a
  35. Jun S, Joo SH, Ryoo R, et al. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J Am Chem Soc.* 2000;122(43):10712-10713. doi:10.1021/ja002261e
  36. Zhang P, Zhu H, Dai S. Porous Carbon Supports: Recent Advances with Various Morphologies and Compositions. *ChemCatChem.* 2015;7(18):2788-2805. doi:10.1002/cctc.201500368
  37. Díez N, Sevilla M, Fuertes AB. Synthesis strategies of templated porous carbons beyond the silica nanocasting technique. *Carbon N Y.* 2021;178:451-476. doi:10.1016/j.carbon.2021.03.029
  38. Figueiredo JL, Pereira MFR. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catal Today.* 2010;150(1-2):2-7. doi:10.1016/j.cattod.2009.04.010
  39. Chouhan A, Mungse HP, Khatri OP. Surface chemistry of graphene and graphene oxide: A versatile route for their dispersion and tribological applications. *Adv Colloid Interface Sci.* 2020;283:102215. doi:10.1016/j.cis.2020.102215
  40. Araújo MP, Soares OSGP, Fernandes AJS, Pereira MFR, Freire C. Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. *RSC Adv.* 2017;7(23):14290-14301. doi:10.1039/C6RA28868E
  41. Qiu C, Jiang L, Gao Y, Sheng L. Effects of oxygen-containing functional groups on carbon materials in supercapacitors: A review. *Mater Des.* 2023;230:111952. doi:10.1016/j.matdes.2023.111952



- 
42. Víctor-Román S, García-Bordejé E, Hernández-Ferrer J, et al. Controlling the surface chemistry of graphene oxide: Key towards efficient ZnO-GO photocatalysts. *Catal Today*. 2020;357:350-360. doi:10.1016/j.cattod.2019.05.049
  43. Liu L, Liu Z, Liu A, et al. Engineering the TiO<sub>2</sub>-Graphene Interface to Enhance Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *ChemSusChem*. 2014;7(2):618-626. doi:10.1002/cssc.201300941
  44. Rocha RP, Silva AMT, Romero SMM, Pereira MFR, Figueiredo JL. The role of O- and S-containing surface groups on carbon nanotubes for the elimination of organic pollutants by catalytic wet air oxidation. *Appl Catal B*. 2014;147:314-321. doi:10.1016/j.apcatb.2013.09.009
  45. Serp P, Figueiredo JL, eds. *Carbon Materials for Catalysis*. Wiley; 2008. doi:10.1002/9780470403709
  46. Schlögl R. Carbon in Catalysis. In: ; 2013:103-185. doi:10.1016/B978-0-12-420173-6.00002-4
  47. Wang J, Duan X, Gao J, et al. Roles of structure defect, oxygen groups and heteroatom doping on carbon in nonradical oxidation of water contaminants. *Water Res*. 2020;185:116244. doi:10.1016/j.watres.2020.116244
  48. Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N Y*. 1999;37(9):1379-1389. doi:10.1016/S0008-6223(98)00333-9
  49. Samant P V., Gonçalves F, Freitas MMA, Pereira MFR, Figueiredo JL. Surface activation of a polymer based carbon. *Carbon N Y*. 2004;42(7):1321-1325. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.034
  50. Mohan R, Modak A, Schechter A. A Comparative Study of Plasma-Treated Oxygen-Doped Single-Walled and Multiwalled Carbon Nanotubes as Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction Reaction. *ACS Sustain Chem Eng*. 2019;7(13):11396-11406. doi:10.1021/acssuschemeng.9b01125
  51. Silva AMT, Machado BF, Figueiredo JL, Faria JL. Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO<sub>3</sub>-hydrothermal oxidation. *Carbon N Y*. 2009;47(7):1670-1679. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.022
  52. He Y, Zhang Y, Li X, et al. Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors. *Electrochim Acta*. 2018;282:618-625. doi:10.1016/j.electacta.2018.06.103
  53. Weisman RB, Bachilo SM. Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot. *Nano Lett*. 2003;3(9):1235-1238. doi:10.1021/nl034428i
  54. Inagaki M, Toyoda M, Soneda Y, Morishita T. Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon N Y*. 2018;132:104-140. doi:10.1016/j.carbon.2018.02.024
  55. Antonietti M, Fechner N, Feller TP. Carbon Aerogels and Monoliths: Control of Porosity and Nanoarchitecture via Sol-Gel routes. *Chemistry of Materials*. 2014;26(1):196-210. doi:10.1021/cm402239e

- 
56. Zhu J, Chen Z, Jia L, et al. Solvent-free nanocasting toward universal synthesis of ordered mesoporous transition metal sulfide@N-doped carbon composites for electrochemical applications. *Nano Res.* 2019;12(9):2250-2258. doi:10.1007/s12274-019-2299-8
  57. Liu G, Li X, Ganesan P, Popov BN. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon. *Appl Catal B.* 2009;93(1-2):156-165. doi:10.1016/j.apcatb.2009.09.025
  58. Soares OSGP, Rocha RP, Gonçalves AG, Figueiredo JL, Órfão JJM, Pereira MFR. Easy method to prepare N-doped carbon nanotubes by ball milling. *Carbon N Y.* 2015;91:114-121. doi:10.1016/j.carbon.2015.04.050
  59. Vesel A, Zaplotnik R, Primc G, Pirker L, Mozetič M. One-Step Plasma Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanomesh. *Nanomaterials.* 2021;11(4):837. doi:10.3390/nano11040837
  60. Zheng Y, Chen K, Jiang K, Zhang F, Zhu G, Xu H. Progress of synthetic strategies and properties of heteroatoms-doped (N, P, S, O) carbon materials for supercapacitors. *J Energy Storage.* 2022;56:105995. doi:10.1016/j.est.2022.105995
  61. Ma G, Ning G, Wei Q. S-doped carbon materials: Synthesis, properties and applications. *Carbon N Y.* 2022;195:328-340. doi:10.1016/j.carbon.2022.03.043
  62. Sarkar S, Bekyarova E, Niyogi S, Haddon RC. Diels–Alder Chemistry of Graphite and Graphene: Graphene as Diene and Dienophile. *J Am Chem Soc.* 2011;133(10):3324-3327. doi:10.1021/ja200118b
  63. W. John Thomas JMT. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis.*; 2014.
  64. SERP PFJL (ed. ). *Carbon Materials for Catalysis.* John Wiley & Sons; 2008.
  65. Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat Rev Mater.* 2016;1(11):16064. doi:10.1038/natrevmats.2016.64
  66. Lu A, Bao X. Carbon in the Catalysis Community. *ChemCatChem.* 2015;7(18):2724-2725. doi:10.1002/cctc.201500953
  67. Shoukat R, Khan MI. Carbon nanotubes/nanofibers (CNTs/CNFs): a review on state of the art synthesis methods. *Microsystem Technologies.* 2022;28(4):885-901. doi:10.1007/s00542-022-05263-2
  68. Feng L, Xie N, Zhong J. Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications. *Materials.* 2014;7(5):3919-3945. doi:10.3390/ma7053919
  69. Parveen S, Rana S, Fanguero R. A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites. *J Nanomater.* 2013;2013:1-19. doi:10.1155/2013/710175
  70. Keshavarz S, Okoro OV, Hamidi M, et al. Synthesis, surface modifications, and biomedical applications of carbon nanofibers: Electrospun vs vapor-grown carbon nanofibers. *Coord Chem Rev.* 2022;472:214770. doi:10.1016/j.ccr.2022.214770

- 
71. Atif M, Afzaal I, Naseer H, Abrar M, Bongiovanni R. Review—Surface Modification of Carbon Nanotubes: A Tool to Control Electrochemical Performance. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020;9(4):041009. doi:10.1149/2162-8777/ab8929
  72. Zhu J, Holmen A, Chen D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences. *ChemCatChem*. 2013;5(2):378-401. doi:10.1002/cctc.201200471
  73. Huang C, Li C, Shi G. Graphene based catalysts. *Energy Environ Sci*. 2012;5(10):8848. doi:10.1039/c2ee22238h
  74. Antolini E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B*. 2012;123-124:52-68. doi:10.1016/j.apcatb.2012.04.022
  75. Soo LT, Loh KS, Mohamad AB, Daud WRW, Wong WY. An overview of the electrochemical performance of modified graphene used as an electrocatalyst and as a catalyst support in fuel cells. *Appl Catal A Gen*. 2015;497:198-210. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.008
  76. Gupta N, Wang Q, Wen G, Su D. Nanodiamonds for catalytic reactions. In: *Nanodiamonds*. Elsevier; 2017:439-463. doi:10.1016/B978-0-32-343029-6.00019-2
  77. Basso L, Cazzanelli M, Orlandi M, Miotello A. Nanodiamonds: Synthesis and Application in Sensing, Catalysis, and the Possible Connection with Some Processes Occurring in Space. *Applied Sciences*. 2020;10(12):4094. doi:10.3390/app10124094
  78. Moosa B, Fhayli K, Li S, Julfakyan K, Ezzeddine A, Khashab NM. Applications of Nanodiamonds in Drug Delivery and Catalysis. *J Nanosci Nanotechnol*. 2014;14(1):332-343. doi:10.1166/jnn.2014.9141
  79. Zhang L, Liu H, Huang X, et al. Stabilization of Palladium Nanoparticles on Nanodiamond–Graphene Core–Shell Supports for CO Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(52):15823-15826. doi:10.1002/anie.201507821
  80. Carabineiro SAC, Martins LMDRS, Avalos-Borja M, Buijnsters JG, Pombeiro AJL, Figueiredo JL. Gold nanoparticles supported on carbon materials for cyclohexane oxidation with hydrogen peroxide. *Appl Catal A Gen*. 2013;467:279-290. doi:10.1016/j.apcata.2013.07.035
  81. Zhang L, Liu H, Huang X, et al. Stabilization of Palladium Nanoparticles on Nanodiamond–Graphene Core–Shell Supports for CO Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(52):15823-15826. doi:10.1002/anie.201507821
  82. Rahman MdM, Ara MG, Alim MA, et al. Mesoporous Carbon: A Versatile Material for Scientific Applications. *Int J Mol Sci*. 2021;22(9):4498. doi:10.3390/ijms22094498
  83. Maldonado-Hódar FJ. Advances in the development of nanostructured catalysts based on carbon gels. *Catal Today*. 2013;218-219:43-50. doi:10.1016/j.cattod.2013.06.005
  84. Xin W, Song Y. Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. *RSC Adv*. 2015;5(101):83239-83285. doi:10.1039/C5RA16864C
  85. Azhar MR, Arafat Y, Zhong Y, et al. An Adsorption–Catalysis Pathway toward Sustainable Application of Mesoporous Carbon Nanospheres for Efficient Environmental Remediation. *ACS ES&T Water*. 2021;1(1):145-156. doi:10.1021/acsestwater.0c00026

- 
86. Figueiredo JL, Pereira MFR. Synthesis and functionalization of carbon xerogels to be used as supports for fuel cell catalysts. *Journal of Energy Chemistry*. 2013;22(2):195-201. doi:10.1016/S2095-4956(13)60025-X
  87. Rodrigues EG, Pereira MFR, Órfão JJM. Glycerol oxidation with gold supported on carbon xerogels: Tuning selectivities by varying mesopore sizes. *Appl Catal B*. 2012;115-116:1-6. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.008
  88. Arenillas A, Menéndez JA, Reichenauer G, et al. Carbon Gels for Electrochemical Applications. In ; 2019:149-189. doi:10.1007/978-3-030-13897-4\_5
  89. Axet MR, Dechy-Cabaret O, Durand J, Gouygou M, Serp P. Coordination chemistry on carbon surfaces. *Coord Chem Rev*. 2016;308:236-345. doi:10.1016/j.ccr.2015.06.005
  90. Martins LMDRS, de Almeida MP, Carabineiro SAC, Figueiredo JL, Pombeiro AJL. Heterogenisation of a C-Scorpionate Fe<sup>II</sup> Complex on Carbon Materials for Cyclohexane Oxidation with Hydrogen Peroxide. *ChemCatChem*. 2013;5(12):3847-3856. doi:10.1002/cctc.201300432
  91. Maia F, Mahata N, Jarrais B, et al. Jacobsen catalyst anchored onto modified carbon xerogel as enantioselective heterogeneous catalyst for alkene epoxidation. *J Mol Catal A Chem*. 2009;305(1-2):135-141. doi:10.1016/j.molcata.2008.10.045
  92. Donar YO, Bilge S, Sinağ A, Pliexhov O. TiO<sub>2</sub>/Carbon Materials Derived from Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Highly Efficient, Low-Cost Visible-Light-Driven Photocatalyst. *ChemCatChem*. 2018;10(5):1134-1139. doi:10.1002/cctc.201701405
  93. Wang W, Serp P, Kalck P, Faria JL. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J Mol Catal A Chem*. 2005;235(1-2):194-199. doi:10.1016/j.molcata.2005.02.027
  94. Pastrana-Martínez LM, Morales-Torres S, Likodimos V, et al. Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene-TiO<sub>2</sub> composites. *Appl Catal B*. 2014;158-159:329-340. doi:10.1016/j.apcatb.2014.04.024
  95. Pastrana-Martínez LM, Morales-Torres S, Likodimos V, et al. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Appl Catal B*. 2012;123-124:241-256. doi:10.1016/j.apcatb.2012.04.045
  96. Ahmad M, Ahmed E, Hong ZL, Ahmed W, Elhissi A, Khalid NR. Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using ZnO/CNTs composites photocatalysts. *Ultrason Sonochem*. 2014;21(2):761-773. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.08.014
  97. Sampaio MJ, Benyounes A, Serp P, Faria JL, Silva CG. Photocatalytic synthesis of vanillin using N-doped carbon nanotubes/ZnO catalysts under UV-LED irradiation. *Appl Catal A Gen*. 2018;551:71-78. doi:10.1016/j.apcata.2017.12.002
  98. Fagiolari L, Bella F. Carbon-based materials for stable, cheaper and large-scale processable perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*. 2019;12(12):3437-3472. doi:10.1039/C9EE02115A

- 
99. Mohan M, Sharma VK, Kumar EA, Gayathri V. Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage*. 2019;1(2). doi:10.1002/est2.35
  100. Choi MJ, Yang E, Yu HW, Kim IS, Oh SE, Chae KJ. Transition metal/carbon nanoparticle composite catalysts as platinum substitutes for bioelectrochemical hydrogen production using microbial electrolysis cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(4):2258-2265. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.07.020
  101. Sundar D, Liu CH, Anandan S, Wu JJ. Photocatalytic CO<sub>2</sub> Conversion into Solar Fuels Using Carbon-Based Materials—A Review. *Molecules*. 2023;28(14):5383. doi:10.3390/molecules28145383
  102. Figueiredo JL. Application of Nanocarbon Materials to Catalysis. In: *Nanotechnology in Catalysis*. Wiley; 2017:37-56. doi:10.1002/9783527699827.ch3
  103. Rocha RP, Pereira MFR, Figueiredo JL. Carbon as a catalyst: Esterification of acetic acid with ethanol. *Catal Today*. 2013;218-219:51-56. doi:10.1016/j.cattod.2013.09.049
  104. Krzyżyńska B, Malaika A, Ptaszyńska K, Tolińska A, Kirszensztejn P, Kozłowski M. Modified activated carbons for esterification of acetic acid with ethanol. *Diam Relat Mater*. 2020;101:107608. doi:10.1016/j.diamond.2019.107608
  105. Geng L, Yu G, Wang Y, Zhu Y. Ph-SO<sub>3</sub>H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic acid. *Appl Catal A Gen*. 2012;427-428:137-144. doi:10.1016/j.apcata.2012.03.044
  106. Zarubina V, Nederlof C, van der Linden B, et al. Making coke a more efficient catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene using wide-pore transitional aluminas. *J Mol Catal A Chem*. 2014;381:179-187. doi:10.1016/j.molcata.2013.10.010
  107. Su C, Loh KP. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Acc Chem Res*. 2013;46(10):2275-2285. doi:10.1021/ar300118v
  108. Kadam SA, Sandoval S, Bastl Z, et al. Cyclohexane Oxidative Dehydrogenation on Graphene-Oxide-Supported Cobalt Ferrite Nanohybrids: Effect of Dynamic Nature of Active Sites on Reaction Selectivity. *ACS Catal*. 2023;13(20):13484-13505. doi:10.1021/acscatal.3c02592
  109. Liu W, Cao T, Dai X, et al. Nitrogen-Doped Graphene Monolith Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Front Chem*. 2021;9. doi:10.3389/fchem.2021.759936
  110. Mao S, Li B, Su D. The first principles studies on the reaction pathway of the oxidative dehydrogenation of ethane on the undoped and doped carbon catalyst. *J Mater Chem A Mater*. 2014;2(15):5287. doi:10.1039/c3ta14837h
  111. Martin-Sanchez N, Soares OSGP, Pereira MFR, Sanchez-Montero MJ, Figueiredo JL, Salvador F. Oxidative dehydrogenation of isobutane catalyzed by an activated carbon fiber cloth exposed to supercritical fluids. *Appl Catal A Gen*. 2015;502:71-77. doi:10.1016/j.apcata.2015.05.037
  112. Luo H, Fu H, Yin H, Lin Q. Carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: The roles and construction of active sites. *J Hazard Mater*. 2022;426:128044. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.128044

- 
113. Yang Y, Li X, Zhou C, et al. Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review. *Water Res.* 2020;184:116200. doi:10.1016/j.watres.2020.116200
  114. Zhao Q, Mao Q, Zhou Y, et al. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Chemosphere.* 2017;189:224-238. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.09.042
  115. Silva AMT, Machado BF, Figueiredo JL, Faria JL. Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO<sub>3</sub>-hydrothermal oxidation. *Carbon N Y.* 2009;47(7):1670-1679. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.022
  116. Zeng Y, Almatrafi E, Xia W, et al. Nitrogen-doped carbon-based single-atom Fe catalysts: Synthesis, properties, and applications in advanced oxidation processes. *Coord Chem Rev.* 2023;475:214874. doi:10.1016/j.ccr.2022.214874
  117. Wang X, Shi G. An introduction to the chemistry of graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2015;17(43):28484-28504. doi:10.1039/C5CP05212B
  118. Torres T. Graphene chemistry. *Chem Soc Rev.* 2017;46(15):4385-4386. doi:10.1039/C7CS90061A
  119. Julkapli NM, Bagheri S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *Int J Hydrogen Energy.* 2015;40(2):948-979. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.129
  120. Shemella P, Nayak SK. Electronic structure and band-gap modulation of graphene via substrate surface chemistry. *Appl Phys Lett.* 2009;94(3). doi:10.1063/1.3070238
  121. Bie C, Yu H, Cheng B, Ho W, Fan J, Yu J. Design, Fabrication, and Mechanism of Nitrogen-Doped Graphene-Based Photocatalyst. *Advanced Materials.* 2021;33(9). doi:10.1002/adma.202003521
  122. Araújo MP, Soares OSGP, Fernandes AJS, Pereira MFR, Freire C. Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. *RSC Adv.* 2017;7(23):14290-14301. doi:10.1039/C6RA28868E
  123. Yam K, Guo N, Jiang Z, Li S, Zhang C. Graphene-Based Heterogeneous Catalysis: Role of Graphene. *Catalysts.* 2020;10(1):53. doi:10.3390/catal10010053
  124. Hu M, Yao Z, Wang X. Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. *Ind Eng Chem Res.* 2017;56(13):3477-3502. doi:10.1021/acs.iecr.6b05048
  125. Layek RK, Samanta S, Nandi AK. The physical properties of sulfonated graphene/poly(vinyl alcohol) composites. *Carbon N Y.* 2012;50(3):815-827. doi:10.1016/j.carbon.2011.09.039
  126. Cao N, Hu K, Luo W, Cheng G. RuCu nanoparticles supported on graphene: A highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *J Alloys Compd.* 2014;590:241-246. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.134
  127. Zhang M, Lei D, Du Z, et al. Fast synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene composites by reducing graphene oxide with stannous ions. *J Mater Chem.* 2011;21(6):1673-1676. doi:10.1039/C0JM03410J

- 
128. Kou R, Shao Y, Mei D, et al. Stabilization of Electrocatalytic Metal Nanoparticles at Metal–Metal Oxide–Graphene Triple Junction Points. *J Am Chem Soc.* 2011;133(8):2541-2547. doi:10.1021/ja107719u
129. Obodo RM, Onah EO, Nsude HE, et al. Performance Evaluation of Graphene Oxide Based  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @GO,  $\text{MnO}_2$ @GO and  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ @GO Electrodes for Supercapacitors. *Electroanalysis.* 2020;32(12):2786-2794. doi:10.1002/elan.202060262
130. Lugo-Solis A, Vasiliev I. *Ab initio* study of K adsorption on graphene and carbon nanotubes: Role of long-range ionic forces. *Phys Rev B.* 2007;76(23):235431. doi:10.1103/PhysRevB.76.235431
131. Sevinçli H, Topsakal M, Durgun E, Ciraci S. Electronic and magnetic properties of  $\langle \text{mrow} \langle \text{mn} \rangle 3 \langle \text{mn} \rangle \langle \text{mi} \rangle \text{d} \langle \text{mi} \rangle \langle \text{mrow} \rangle \langle \text{mi} \rangle$  transition-metal atom adsorbed graphene and graphene nanoribbons. *Phys Rev B.* 2008;77(19):195434. doi:10.1103/PhysRevB.77.195434
132. Yu W, Sisi L, Haiyan Y, Jie L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Adv.* 2020;10(26):15328-15345. doi:10.1039/D0RA01068E
133. Mao Y, Yuan J, Zhong J. Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2008;20(11):115209. doi:10.1088/0953-8984/20/11/115209
134. Sun Q, Wang Q, Jena P, Kawazoe Y. Clustering of Ti on a  $\text{C}_{60}$  Surface and Its Effect on Hydrogen Storage. *J Am Chem Soc.* 2005;127(42):14582-14583. doi:10.1021/ja0550125
135. Nigar S, Zhou Z, Wang H, Imtiaz M. Modulating the electronic and magnetic properties of graphene. *RSC Adv.* 2017;7(81):51546-51580. doi:10.1039/C7RA08917A
136. Liu X, Wang CZ, Yao YX, et al. Bonding and charge transfer by metal adatom adsorption on graphene. *Phys Rev B.* 2011;83(23):235411. doi:10.1103/PhysRevB.83.235411
137. Nakada K, Ishii A. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation. *Solid State Commun.* 2011;151(1):13-16. doi:10.1016/j.ssc.2010.10.036
138. Lee H, Paeng K, Kim IS. A review of doping modulation in graphene. *Synth Met.* 2018;244:36-47. doi:10.1016/j.synthmet.2018.07.001
139. Tison Y, Lagoute J, Repain V, et al. Electronic Interaction between Nitrogen Atoms in Doped Graphene. *ACS Nano.* 2015;9(1):670-678. doi:10.1021/nn506074u
140. Zhu X, Liu K, Lu Z, Xu Y, Qi S, Zhang G. Effect of oxygen atoms on graphene: Adsorption and doping. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct.* 2020;117:113827. doi:10.1016/j.physe.2019.113827
141. Kim G, Jhi SH, Park N. Effective metal dispersion in pyridineline nitrogen doped graphenes for hydrogen storage. *Appl Phys Lett.* 2008;92(1). doi:10.1063/1.2828976
142. Vilé G, Albani D, Nachtegaal M, et al. A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations. *Angewandte Chemie International Edition.* 2015;54(38):11265-11269. doi:10.1002/anie.201505073

- 
143. Vilé G, Albani D, Nachtegaal M, et al. A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(38):11265-11269. doi:10.1002/anie.201505073
  144. Thomas JM. Tens of thousands of atoms replaced by one. *Nature*. 2015;525(7569):325-326. doi:10.1038/525325a
  145. Li XF, Li QK, Cheng J, et al. Conversion of Dinitrogen to Ammonia by FeN<sub>3</sub>-Embedded Graphene. *J Am Chem Soc*. 2016;138(28):8706-8709. doi:10.1021/jacs.6b04778
  146. Deng D, Chen X, Yu L, et al. A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature. *Sci Adv*. 2015;1(11). doi:10.1126/sciadv.1500462
  147. Tang Y, Chen W, Shen Z, Chang S, Zhao M, Dai X. Nitrogen coordinated silicon-doped graphene as a potential alternative metal-free catalyst for CO oxidation. *Carbon N Y*. 2017;111:448-458. doi:10.1016/j.carbon.2016.10.028
  148. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (1979)*. 2004;306(5696):666-669. doi:10.1126/science.1102896
  149. Ambrosi A, Chua CK, Latiff NM, et al. Graphene and its electrochemistry – an update. *Chem Soc Rev*. 2016;45(9):2458-2493. doi:10.1039/C6CS00136J
  150. Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Adv Phys*. 2002;51(1):1-186. doi:10.1080/00018730110113644
  151. Lueking AD, Gutierrez HR, Fonseca DA, et al. Combined Hydrogen Production and Storage with Subsequent Carbon Crystallization. *J Am Chem Soc*. 2006;128(24):7758-7760. doi:10.1021/ja0604818
  152. Fan X, Zhang G, Zhang F. Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis. *Chem Soc Rev*. 2015;44(10):3023-3035. doi:10.1039/C5CS00094G
  153. Wang H, Hu YH. Effect of Oxygen Content on Structures of Graphite Oxides. *Ind Eng Chem Res*. 2011;50(10):6132-6137. doi:10.1021/ie102572q
  154. Bai H, Li C, Shi G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Advanced Materials*. 2011;23(9):1089-1115. doi:10.1002/adma.201003753
  155. Lee I, Joo JB, Shokouhimehr M. Graphene derivatives supported nanocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis*. 2015;36(11):1799-1810. doi:10.1016/S1872-2067(15)60971-8
  156. Julkapli NM, Bagheri S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(2):948-979. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.129
  157. Sellappan R, Sun J, Galeckas A, et al. Influence of graphene synthesizing techniques on the photocatalytic performance of graphene–TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Phys Chem Chem Phys*. 2013;15(37):15528-15537. doi:10.1039/C3CP52457D
  158. Luo J, Kim J, Huang J. Material Processing of Chemically Modified Graphene: Some Challenges and Solutions. *Acc Chem Res*. 2013;46(10):2225-2234. doi:10.1021/ar300180n



- 
159. Men B, Sun Y, Tang Y, et al. Highly Dispersed Ag-Functionalized Graphene Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Energy-Saving Electrolysis of Sodium Carbonate. *Ind Eng Chem Res.* 2015;54(30):7415-7422. doi:10.1021/acs.iecr.5b01577
  160. Wang L, Ambrosi A, Pumera M. "Metal-Free" Catalytic Oxygen Reduction Reaction on Heteroatom-Doped Graphene is Caused by Trace Metal Impurities. *Angewandte Chemie.* 2013;125(51):14063-14066. doi:10.1002/ange.201309171
  161. Chen J, Yao B, Li C, Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon N Y.* 2013;64:225-229. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.055
  162. Obraztsov AN. Making graphene on a large scale. *Nat Nanotechnol.* 2009;4(4):212-213. doi:10.1038/nnano.2009.67
  163. Hofmann S, Braeuninger-Weimer P, Weatherup RS. CVD-Enabled Graphene Manufacture and Technology. *J Phys Chem Lett.* 2015;6(14):2714-2721. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b01052
  164. Xu X, Zhang Z, Qiu L, et al. Ultrafast growth of single-crystal graphene assisted by a continuous oxygen supply. *Nat Nanotechnol.* 2016;11(11):930-935. doi:10.1038/nnano.2016.132
  165. He L, Weniger F, Neumann H, Beller M. Synthesis, Characterization, and Application of Metal Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon: Catalysis beyond Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition.* 2016;55(41):12582-12594. doi:10.1002/anie.201603198
  166. Ito Y, Cong W, Fujita T, Tang Z, Chen M. High Catalytic Activity of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene in the Hydrogen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition.* 2015;54(7):2131-2136. doi:10.1002/anie.201410050
  167. Majumdar B, Sarma D, Sarma TK. Carbocatalytic Activity of Graphene Oxide in Organic Synthesis. In: *Graphene Oxide - Applications and Opportunities.* InTech; 2018. doi:10.5772/intechopen.77361
  168. Hao Y, Bharathi MS, Wang L, et al. The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper. *Science (1979).* 2013;342(6159):720-723. doi:10.1126/science.1243879
  169. Lupina G, Kitzmann J, Costina I, et al. Residual Metallic Contamination of Transferred Chemical Vapor Deposited Graphene. *ACS Nano.* 2015;9(5):4776-4785. doi:10.1021/acsnano.5b01261
  170. Zangwill A, Vvedensky DD. Novel Growth Mechanism of Epitaxial Graphene on Metals. *Nano Lett.* 2011;11(5):2092-2095. doi:10.1021/nl2006005
  171. Jeong HJ, Kim HY, Jeong H, et al. One-Step Transfer and Integration of Multifunctionality in CVD Graphene by TiO<sub>2</sub>/Graphene Oxide Hybrid Layer. *Small.* 2014;10(10):2057-2066. doi:10.1002/sml.201303541
  172. Danilenko V V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State.* 2004;46(4):595-599. doi:10.1134/1.1711431

- 
173. Greiner NR, Phillips DS, Johnson JD, Volk F. Diamonds in detonation soot. *Nature*. 1988;333(6172):440-442. doi:10.1038/333440a0
  174. Maze JR, Stanwix PL, Hodges JS, et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*. 2008;455(7213):644-647. doi:10.1038/nature07279
  175. Turcheniuk K, Mochalin VN. Biomedical applications of nanodiamond (Review). *Nanotechnology*. 2017;28(25):252001. doi:10.1088/1361-6528/aa6ae4
  176. Schrand AM, Hens SAC, Shenderova OA. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2009;34(1-2):18-74. doi:10.1080/10408430902831987
  177. Passeri D, Rinaldi F, Ingallina C, et al. Biomedical Applications of Nanodiamonds: An Overview. *J Nanosci Nanotechnol*. 2015;15(2):972-988. doi:10.1166/jnn.2015.9734
  178. Badea I, Kaur R. Nanodiamonds as novel nanomaterials for biomedical applications: drug delivery and imaging systems. *Int J Nanomedicine*. Published online January 2013:203. doi:10.2147/IJN.S37348
  179. Mochalin VN, Gogotsi Y. Wet Chemistry Route to Hydrophobic Blue Fluorescent Nanodiamond. *J Am Chem Soc*. 2009;131(13):4594-4595. doi:10.1021/ja9004514
  180. WILLIAMS OA (ed. ). Nanodiamond. *Royal Society of Chemistry*. Published online 2014.
  181. Amans D, Chenu AC, Ledoux G, et al. Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids. *Diam Relat Mater*. 2009;18(2-3):177-180. doi:10.1016/j.diamond.2008.10.035
  182. Zheng WW, Hsieh YH, Chiu YC, Cai SJ, Cheng CL, Chen C. Organic functionalization of ultradispersed nanodiamond: synthesis and applications. *J Mater Chem*. 2009;19(44):8432. doi:10.1039/b904302k
  183. Butler JE, Sumant A V. The CVD of Nanodiamond Materials. *Chemical Vapor Deposition*. 2008;14(7-8):145-160. doi:10.1002/cvde.200700037
  184. Fendrych F, Taylor A, Peksa L, et al. Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system. *J Phys D Appl Phys*. 2010;43(37):374018. doi:10.1088/0022-3727/43/37/374018
  185. Bernat-Quesada F, Vallés-García C, Montero-Lanzuela E, et al. Hybrid sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> nanodiamonds as heterogeneous metal-free ozonation catalysts in water. *Appl Catal B*. 2021;299:120673. doi:10.1016/j.apcatb.2021.120673
  186. Slocombe D, Porch A, Bustarret E, Williams OA. Microwave properties of nanodiamond particles. *Appl Phys Lett*. 2013;102(24). doi:10.1063/1.4809823
  187. Girard HA, Petit T, Perruchas S, et al. Surface properties of hydrogenated nanodiamonds: a chemical investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(24):11517. doi:10.1039/c1cp20424f
  188. Dementjev A, Maslakov K, Kulakova I, Korolkov V, Dolmatov V. State of C-atoms on the modified nanodiamond surface. *Diam Relat Mater*. 2007;16(12):2083-2086. doi:10.1016/j.diamond.2007.07.011

- 
189. Reina G, Zhao L, Bianco A, Komatsu N. Chemical Functionalization of Nanodiamonds: Opportunities and Challenges Ahead. *Angewandte Chemie International Edition*. 2019;58(50):17918-17929. doi:10.1002/anie.201905997
190. Jariwala DH, Patel D, Wairkar S. Surface functionalization of nanodiamonds for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;113:110996. doi:10.1016/j.msec.2020.110996
191. Williams OA, Nesladek M, Daenen M, et al. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. *Diam Relat Mater*. 2008;17(7-10):1080-1088. doi:10.1016/j.diamond.2008.01.103
192. Crane MJ, Petrone A, Beck RA, et al. High-pressure, high-temperature molecular doping of nanodiamond. *Sci Adv*. 2019;5(5). doi:10.1126/sciadv.aau6073
193. Nunn N, Torelli M, McGuire G, Shenderova O. Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Curr Opin Solid State Mater Sci*. 2017;21(1):1-9. doi:10.1016/j.cossms.2016.06.008
194. Wąsowicz M, Ficek M, Wróbel M, et al. Haemocompatibility of Modified Nanodiamonds. *Materials*. 2017;10(4):352. doi:10.3390/ma10040352
195. Wu S, Wen G, Zhong B, et al. Reduction of nitrobenzene catalyzed by carbon materials. *Chinese Journal of Catalysis*. 2014;35(6):914-921. doi:10.1016/S1872-2067(14)60102-9
196. Mironova EYu, Ermilova MM, Efimov MN, et al. Detonation nanodiamonds as catalysts of steam reforming of ethanol. *Russian Chemical Bulletin*. 2013;62(11):2317-2321. doi:10.1007/s11172-013-0336-2
197. Zhang J, Su DS, Blume R, et al. Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Angewandte Chemie*. 2010;122(46):8822-8826. doi:10.1002/ange.201002869
198. Carabineiro SAC, Martins LMDRS, Avalos-Borja M, Buijnsters JG, Pombeiro AJL, Figueiredo JL. Gold nanoparticles supported on carbon materials for cyclohexane oxidation with hydrogen peroxide. *Appl Catal A Gen*. 2013;467:279-290. doi:10.1016/j.apcata.2013.07.035
199. Matassa R, Orlanducci S, Reina G, et al. Structural and morphological peculiarities of hybrid Au/nanodiamond engineered nanostructures. *Sci Rep*. 2016;6(1):31163. doi:10.1038/srep31163
200. Tveritina EA, Kulakova II, Zhitnev YuN, et al. Effect of the detonation nanodiamond surface on the catalytic activity of deposited nickel catalysts in the hydrogenation of acetylene. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2013;87(7):1114-1120. doi:10.1134/S0036024413070352
201. Huang F, Deng Y, Chen Y, et al. Atomically Dispersed Pd on Nanodiamond/Graphene Hybrid for Selective Hydrogenation of Acetylene. *J Am Chem Soc*. 2018;140(41):13142-13146. doi:10.1021/jacs.8b07476
202. Gupta N, Ding Y, Feng Z, Su D. Palladium Supported on Nanodiamonds as an Efficient Catalyst for the Hydrogenating Deamination of Benzonitrile and Related Compounds. *ChemCatChem*. 2016;8(5):922-928. doi:10.1002/cctc.201501243

- 
203. Golubina EV, Lokteva ES, Erokhin AV, et al. The role of metal–support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation. *J Catal.* 2016;344:90-99. doi:10.1016/j.jcat.2016.08.017
204. Pocklanova R, Rathi AK, Gawande MB, et al. Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *J Mol Catal A Chem.* 2016;424:121-127. doi:10.1016/j.molcata.2016.07.047
205. Maity A, Sulicz AN, Deligonul N, Zeller M, Hunter AD, Gray TG. Suzuki–Miyaura coupling of arylboronic acids to gold(III). *Chem Sci.* 2015;6(2):981-986. doi:10.1039/C4SC02148G
206. Kadu BS. Suzuki–Miyaura cross coupling reaction: recent advancements in catalysis and organic synthesis. *Catal Sci Technol.* 2021;11(4):1186-1221. doi:10.1039/D0CY02059A
207. Gooßen LJ, Rodríguez N, Gooßen K. Carboxylic Acids as Substrates in Homogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition.* 2008;47(17):3100-3120. doi:10.1002/anie.200704782
208. Nura Suleiman Gwaram. Synthesis, characterization, and biological applications of some 2-acetylpyridine and acetophenone derivatives. *J Appl Pharm Sci.* Published online December 29, 2012. doi:10.7324/JAPS.2012.21206
209. Raja EK, DeSchepper DJ, Nilsson Lill SO, Klumpp DA. Friedel–Crafts Acylation with Amides. *J Org Chem.* 2012;77(13):5788-5793. doi:10.1021/jo300922p
210. Wang L, Li J, Dai W, Lv Y, Zhang Y, Gao S. Facile and efficient gold-catalyzed aerobic oxidative esterification of activated alcohols. *Green Chemistry.* 2014;16(4):2164. doi:10.1039/c3gc42075b
211. Abdullah MM, Pal K, Singh P, et al. In-situ growth, and potent photocatalytic performance of gold-decorated reduced graphene oxide (Au/rGO): A soft nanocomposite material. *J Mol Liq.* 2024;406:125096. doi:10.1016/j.molliq.2024.125096
212. Crasto D, Malola S, Brososky G, Dass A, Häkkinen H. Single Crystal XRD Structure and Theoretical Analysis of the Chiral Au<sub>30</sub>S(S-*t*-Bu)<sub>18</sub> Cluster. *J Am Chem Soc.* 2014;136(13):5000-5005. doi:10.1021/ja412141j
213. Khoshsefat M, Dechal A, Ahmadjo S, Mortazavi SMM, Zohuri G, Soares JBP. Cooperative effect through different bridges in nickel catalysts for polymerization of ethylene. *Appl Organomet Chem.* 2019;33(6). doi:10.1002/aoc.4929
214. Ke YH, Qin XX, Liu CL, Yang RZ, Dong WS. Oxidative esterification of ethylene glycol in methanol to form methyl glycolate over supported Au catalysts. *Catal Sci Technol.* 2014;4(9):3141-3150. doi:10.1039/C4CY00556B
215. Wei H, Li J, Yu J, Zheng J, Su H, Wang X. Gold nanoparticles supported on metal oxides as catalysts for the direct oxidative esterification of alcohols under mild conditions. *Inorganica Chim Acta.* 2015;427:33-40. doi:10.1016/j.ica.2014.11.024
216. An H, He X, Li J, et al. Design, synthesis of uniform Au nanoparticles modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> coaxial nanotubes and their enhanced thermal stability and photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry.* 2015;39(6):4611-4623. doi:10.1039/C5NJ00239G

- 
217. Gawande MB, Rathi AK, Tucek J, et al. Magnetic gold nanocatalyst (nanocat-Fe–Au): catalytic applications for the oxidative esterification and hydrogen transfer reactions. *Green Chem.* 2014;16(9):4137-4143. doi:10.1039/C4GC00774C
218. Kotionova T, Lee C, Miedziak PJ, et al. Oxidative Esterification of Homologous 1,3-Propanediols. *Catal Letters.* 2012;142(9):1114-1120. doi:10.1007/s10562-012-0872-7
219. Goswami A, Rathi AK, Aparicio C, et al. In Situ Generation of Pd–Pt Core–Shell Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide (Pd@Pt/rGO) Using Microwaves: Applications in Dehalogenation Reactions and Reduction of Olefins. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017;9(3):2815-2824. doi:10.1021/acsami.6b13138
220. Ghosh Chaudhuri R, Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem Rev.* 2012;112(4):2373-2433. doi:10.1021/cr100449n
221. Li Y, Qi W, Huang B, Ji W, Wang M. Size- and Composition-Dependent Structural Stability of Core–Shell and Alloy Pd–Pt and Au–Ag Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2013;117(29):15394-15401. doi:10.1021/jp404422y
222. Zhang Q, Lee I, Joo JB, Zaera F, Yin Y. Core–Shell Nanostructured Catalysts. *Acc Chem Res.* 2013;46(8):1816-1824. doi:10.1021/ar300230s
223. Gawande MB, Goswami A, Asefa T, et al. Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chem Soc Rev.* 2015;44(21):7540-7590. doi:10.1039/C5CS00343A
224. Cao N, Su J, Luo W, Cheng G. Graphene supported Ru@Co core–shell nanoparticles as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. *Catal Commun.* 2014;43:47-51. doi:10.1016/j.catcom.2013.09.003
225. Wang R, Li H, Feng H, Wang H, Lei Z. Preparation of carbon-supported core@shell PdCu@PtRu nanoparticles for methanol oxidation. *J Power Sources.* 2010;195(4):1099-1102. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.055
226. Chen H, Li Y, Zhang F, Zhang G, Fan X. Graphene supported Au-Pd bimetallic nanoparticles with core-shell structures and superior peroxidase-like activities. *J Mater Chem.* 2011;21(44):17658. doi:10.1039/c1jm13356j
227. Womiloju AA, Höppener C, Schubert US, Hoepfener S. Microwave-Assisted Synthesis of Core–Shell Nanoparticles—Insights into the Growth of Different Geometries. *Particle & Particle Systems Characterization.* 2020;37(7). doi:10.1002/ppsc.202000019
228. Song J, Wang X, Chang CT. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *J Nanomater.* 2014;2014:1-6. doi:10.1155/2014/276143
229. Surekha G, Krishnaiah KV, Ravi N, Padma Suvarna R. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *J Phys Conf Ser.* 2020;1495(1):012012. doi:10.1088/1742-6596/1495/1/012012
230. Ramos-Guivar JA, Gonzalez-Gonzalez JC, Litterst FJ, Passamani EC. Rietveld Refinement,  $\mu$ -Raman, X-ray Photoelectron, and Mössbauer Studies of Metal Oxide-Nanoparticles Growth on Multiwall Carbon Nanotubes and Graphene Oxide. *Cryst Growth Des.* 2021;21(4):2128-2141. doi:10.1021/acs.cgd.0c01551

- 
231. Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem Rev.* 2014;114(12):6179-6212. doi:10.1021/cr4007347
232. Primo A, Neatu F, Florea M, Parvulescu V, Garcia H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nat Commun.* 2014;5(1):5291. doi:10.1038/ncomms6291
233. Pocklanová R, Warkad IR, Prucek R, et al. Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catalysts.* 2024;14(1):53. doi:10.3390/catal14010053
234. Han FS. Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts. *Chem Soc Rev.* 2013;42(12):5270. doi:10.1039/c3cs35521g
235. Lam E, Luong JHT. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catal.* 2014;4(10):3393-3410. doi:10.1021/cs5008393
236. Costa GCC, Shenderova O, Mochalin V, Gogotsi Y, Navrotsky A. Thermochemistry of nanodiamond terminated by oxygen containing functional groups. *Carbon N Y.* 2014;80:544-550. doi:10.1016/j.carbon.2014.08.094
237. Ekimov E, Shiryaev AA, Grigoriev Y, et al. Size-Dependent Thermal Stability and Optical Properties of Ultra-Small Nanodiamonds Synthesized under High Pressure. *Nanomaterials.* 2022;12(3):351. doi:10.3390/nano12030351

---

Reference k Tab. 16:

1. Ibrahim, A. A.; Lin, A.; Adly, M. S.; El-Shall, M. S., Enhancement of the catalytic activity of Pd nanoparticles in Suzuki coupling by partial functionalization of the reduced graphene oxide support with p-phenylenediamine and benzidine. *J. Catal.* **2020**, *385*, 194-203.
2. Rana, S.; Maddila, S.; Yalagala, K.; Jonnalagadda, S. B., Organo functionalized graphene with Pd nanoparticles and its excellent catalytic activity for Suzuki coupling reaction. *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, *505*, 539-547.
3. Chen, X.; Hou, Y.; Wang, H.; Cao, Y.; He, J., Facile deposition of Pd nanoparticles on carbon nanotube microparticles and their catalytic activity for suzuki coupling reactions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (22), 8172-8176.
4. Zhong, L.; Chokkalingam, A.; Cha, W. S.; Lakhi, K. S.; Su, X.; Lawrence, G.; Vinu, A., Pd nanoparticles embedded in mesoporous carbon: A highly efficient catalyst for Suzuki-Miyaura reaction. *Catal. Today*, **2015**, *243*, 195-198.
5. Phukan, S.; Mahanta, A.; Kakati, D.; Rashid, M. H., Green chemical synthesis of Pd nanoparticles for use as efficient catalyst in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33* (3), e4758.
6. Chen, Z.; Vorobyeva, E.; Mitchell, S.; Fako, E.; Ortuño, M. A.; López, N.; Collins, S. M.; Midgley, P. A.; Richard, S.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J., A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous systems for Suzuki coupling. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13* (8), 702-707.
7. Sahu, D.; Das, P., Phosphine-stabilized Pd nanoparticles supported on silica as a highly active catalyst for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *RSC Adv.* **2015**, *5* (5), 3512-3520.
8. Lichtenegger, G. J.; Maier, M.; Hackl, M.; Khinast, J. G.; Gössler, W.; Griesser, T.; Kumar, V. S. P.; Gruber-Woelfler, H.; Deshpande, P. A., Suzuki-Miyaura coupling reactions using novel metal oxide supported ionic palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2017**, *426*, 39-51.

- 
9. Han, Y.; Di, J.-Q.; Zhao, A.-D.; Zhang, Z.-H., Synthesis, characterization and catalytic performance of palladium supported on pyridine-based covalent organic polymer for Suzuki-Miyaura reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33* (10), e5172.
10. Ganapathy, D.; Sekar, G., Palladium nanoparticles stabilized by metal–carbon covalent bond: An efficient and reusable nanocatalyst in cross-coupling reactions. *Catal. Commun.* **2013**, *39*, 50-54.
11. Dutta, P.; Sarkar, A., Palladium Nanoparticles Immobilized on Chemically Modified Silica Gel: Efficient Heterogeneous Catalyst for Suzuki, Stille and Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353* (14-15), 2814-2822.



---

## ANOTACE

Předložená disertační práce je zaměřena na výzkum v oblasti syntéz uhlíkových materiálů, jejich interakci s nanočásticemi přechodných kovů, a jejich potenciální využití v katalytických systémech. Studium heterogenní katalýzy v dnešní době představuje vhodnou alternativu, posun, v řadě reakcí realizovaných v odvětvích chemického průmyslu. Proto v rámci doktorského studia je výzkumná aktivita směřována na tuto problematiku, je soustředěna nejen na jeden uhlíkový substrát či jeden typ nanočástic, ale na jejich komplexní řešení, tzn. najít vhodný katalyzátor pro vybrané katalytické reakce s cílem dosáhnout vysokých konverzí či výtěžků reakcí, a především recyklovatelnosti katalytického materiálu. V rámci syntetické části práce jsou studovány dva reprezentativní materiály na bázi uhlíku, grafen oxid a nanodiamanty, které jsou následně deponovány nanočásticemi ušlechtilých kovů (zlata, palladia), nebo interagují s nanočásticemi typu core@shell (palladium@platina) za vzniku uhlíkových kompozitů. Významná role uhlíkového substrátu jako nosiče ovlivňuje průběh a rychlost reakce. Jeho nezanedbatelnou úlohou je také možnost separace kompozitu z reakčního systému a opětovné použití v jakémkoliv dalším procesu. Kromě přípravy materiálů a jejich podrobné charakterizace vybranými technikami (XRD, XPS, TEM, HRTEM, Raman) je využíváno jejich významné katalytické aktivity. Vedle studia oxidačních a redukčních procesů jsou experimenty soustředěny na konkrétní organické reakce, dehalogenace a esterifikace, případně využity v kopulačních Suzuki-Miyaura reakcích. V rámci tohoto zaměření je ověřován vliv uhlíkového substrátu na organické reakce, efekt právě deponovaných nanočástic a v závislosti na tom jsou optimalizovány podmínky katalýz vedoucí k nejvyšším výtěžkům reakcí.

---

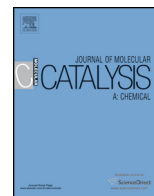
## ANNOTATION

The submitted dissertation thesis is focused on research in the field of synthesis of carbon materials, their interaction with transition metalnanoparticles, and their potential application in catalytic systems. Nowadays, the study of heterogeneous catalysis represents a suitable alternative, a progress, in a number of reactions realized in the branches of the chemical industry. Therefore, as part of the doctoral studies, the research activity is directed to this issue, it is focused not only on one carbon substrate or one type of nanoparticles, but on their complex solution, i.e. find a suitable catalyst for selected catalytic reactions with the aim of achieving high conversions or reaction yields and, above all, the recyclability of the catalytic material. Within the synthetic part of the work, two representative carbon-based materials, graphene oxide and nanodiamonds, are studied, which are subsequently deposited with nanoparticles of noble metals (gold, palladium), or interact with nanoparticles of the core@shell type (palladium@platinum) to form carbon composites. The significant role of the carbon substrate as a carrier affects the course and speed of the reaction. Its non-negligible role is also the possibility of separating the composite from the reaction system and reusing it in any other process. In addition to the preparation of materials and their detailed characterization by selected techniques (XRD, XPS, TEM, HRTEM, Raman), their significant catalytic activity is studied. Next to the oxidation and reduction study, the experiments are focused on specific organic reactions, dehalogenation and esterification, possibly used in Suzuki Miyaura coupling reactions. As part of this focus, the influence of the carbon substrate on organic reactions, the effect of deposited nanoparticles is verified and, depending on this, the catalysis conditions leading to the highest reaction yields are optimized.

---

## Přílohy

- 
1. Pocklanova, R., Rathi, A. K., Gawande, M. B., Datta, K. K. R., Ranc, V., Cepe, K., ... & Zboril, R. (2016). Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 121-127.
  2. Goswami, A., Rathi, A. K., Aparicio, C., Tomanec, O., Petr, M., Pocklanova, R., ... & Zboril, R. (2017). In situ generation of Pd–Pt core–shell nanoparticles on reduced graphene oxide (Pd@ Pt/rGO) using microwaves: applications in dehalogenation reactions and reduction of olefins. *ACS applied materials & interfaces*, 9(3), 2815-2824.
  3. Pocklanová, R., Warkad, I. R., Pucek, R., Balzerová, A., Panáček, A., Kadam, R. G., ... & Gawande, M. B. (2024). Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catalysts*, 14(1), 53.



# Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions



Radka Pocklanova, Anuj K. Rathi, Manoj B. Gawande\*, Kasibhatta Kumara Ramanatha Datta<sup>1</sup>, Vaclav Ranc, Klara Cepe, Martin Petr, Rajender S. Varma, Libor Kvitek, Radek Zboril\*

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Department of Physical Chemistry, Palacky University, Štechtitelů 27, 783 71, Olomouc, Czech Republic

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 24 May 2016

Received in revised form 25 July 2016

Accepted 26 July 2016

Available online 26 July 2016

### Keywords:

Reduced graphene oxide

Gold nanocomposite

Recyclable catalysts

Oxidation reactions

Sustainable protocol

Heterogeneous catalysis

## ABSTRACT

Gold nanoparticles (~13 nm, 4 wt% Au) dispersed on reduced graphene oxide (Au/rGO) surface were prepared via the reduction of gold (III) chloride using sodium citrate on reduced graphene oxide support. The chemical, morphological, and size analyses of Au/rGO by XRD, XPS, TEM, HR-TEM/EDS, AAS, and Raman spectroscopy revealed that the hybrid material comprised of a well-defined rGO support decorated with gold nanoparticles. The ensuing catalyst was evaluated for the oxidation of ethyl benzenes (yields up to 95%) and oxidative esterification of aldehydes (73–97%) using oxygen as an environmentally friendly oxidant in good to excellent yields; reusable and recyclable catalyst displayed high activity without the use of toxic organic solvents.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Graphene oxide (GO) is a hydrophilic 2D carbon material containing important oxygen bearing functional groups (e.g. hydroxyl, carboxyl, carbonyls or epoxides) and is generally prepared via chemical functionalization of graphene [1,2]. The presence of functional oxygen groups on the GO surface provide reactive sites for the immobilization of metals via carbon surface chemistry and facilitate the dispersion in water [3–5].

This abundance of functionalities on GO surface has been used for the post-synthetic modifications via the dispersion of metal nanoparticles [6–8]. The ensuing composites have potential applications in chemical sensing, hydrogen energy storage, biomedicine, environmental remediation, catalysis to name a few [9–18]. Importantly, metalnanoparticles (NPs) on graphene support increase the catalytic activity of nanoparticles due to their spatial distribution which decreases their aggregation and facilitate to increase more

surface active sites [19,20]. The surface chemistry of carbon materials and their modification with metal nanoparticles is the key factor for catalytic performance based on the amount of O- containing functional groups, which have strong catalytic effect and generate possible adsorbing sites for metal nanoparticles [21,22].

The syntheses of metal NPs/graphene nanocomposites have been investigated using various protocols including chemical reduction [23], microwave irradiation [24,25], sonolysis [26,27], thermal exfoliation [28], or impregnation using hydrogen gas reduction hydrothermal method [29]. Some of them are plagued by complicated protocols, which include the usage of elevated temperatures, organic solvents, and H<sub>2</sub> atmosphere [29,30].

In recent years, Au NPs themselves and their supported composite forms have proven their prowess as active catalysts for a variety of heterogeneous organic transformations [31–35]. The design and progress of new catalytic protocols for the selective oxidation of hydrocarbons into the analogous oxygen containing desired products namely aldehydes, ketones, alcohols, epoxides, and carboxylic acids is vital imperative to reactions in the pharmaceutical industry. Lately, synthesis of acetophenone from ethylbenzene via the selective oxidation process has become a topic of specific interest because acetophenone is essential used as an raw material for the production of pharmaceuticals, perfumes, alcohol, esters, and aldehydes. In general, such carbonyl compounds have been con-

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [manoj.gawande@upol.cz](mailto:manoj.gawande@upol.cz) (M.B. Gawande), [radek.zboril@upol.cz](mailto:radek.zboril@upol.cz) (R. Zboril).

<sup>1</sup> Present Address - Research Institute and Chemistry Department, SRM University, Kattankulathur-603203, India.

ventionally obtained via Friedel-Crafts acylation of benzene with an acyl halide or acid anhydride in the attendance of stoichiometric amounts of homogeneous Lewis acids (e.g.,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) or strong protic acids (e.g.  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); this reaction pathway generates a large volume of toxic and corrosive waste [36]. Though homogeneous catalysts display good performance and selectivity, the practical problems encountered in their use entail difficulty in product separation, and aggregation of active catalytic sites, which have curtailed their industrial applications. Heterogeneous catalysts have an advantage as they can be separated at the end of the reaction by simple filtration; efforts are afoot to make use of some heterogeneous catalysts for the oxidation of hydrocarbons [37–40].

Carboxylic acid derivatives are important building blocks and are widely used in pharmaceuticals, polymers, agrochemicals and natural products synthesis [41–43]. Among the available synthetic methods, effective routes have been developed via oxidative esterification of the readily available aldehydes or alcohols [44,45]. However, some of these procedures require the use of stoichiometric amounts of heavy-metal oxidants [46]. Consequently, it is important to find sustainable benign reaction conditions for the oxidative esterification of aldehydes.

There are some reports on Au nanoparticles supported graphene/reduced graphene oxide via synthetic procedures namely surfactant-free synthesis of Au-graphene hybrids for high-performance oxygen reduction reaction [47], in-situ synthesis of reduced graphene oxide and gold [48], one-step synthesis of hybrid gold nanoparticle-graphene oxide nanosheets through electrostatic self-assembly [49], one-pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent [50] and Au nanoparticles decorated on the surface of the rGO via spontaneous chemical reduction of  $\text{HAuCl}_4$  by RGO [51].

In continuation of our research work on the design and development of nanocatalysts and their 'greener' applications, [1,52–55] herein, we report the synthesis of Au/rGO nanocomposites for oxidation of various substituted ethyl benzenes and aerobic oxidation of aldehydes to the corresponding desired products. Synthesis of Au/rGO composite by using sodium citrate, which serves both as reducing and stabilizing agent, produced nm-sized Au particles that are well-dispersed on rGO support (Scheme 1).

## 2. Experimental section

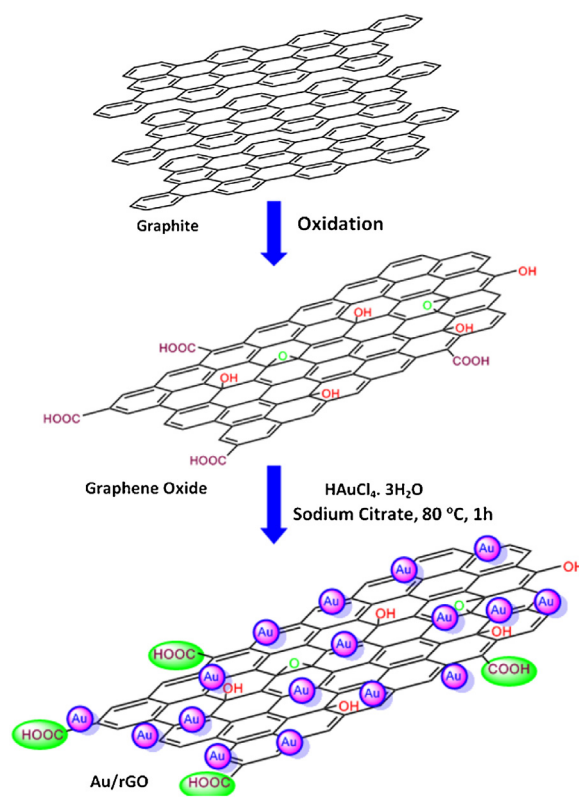
### 2.1. Catalysts preparation

#### 2.1.1. Synthesis of graphene oxide (GO)

Graphite powder was prepared using Hummer's method [56]. Typically, graphite (1 g) and sodium nitrite (0.5 g) were stirred in concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (23 mL) at  $0^\circ\text{C}$  and then  $\text{KMnO}_4$  (3.0 g) was added to this solution within 15 min, while maintaining the temperature below  $20^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was allowed to reach  $35^\circ\text{C}$  and stirred for additional 30 min. Distilled water (46 mL) was then added slowly (exothermic process) and the resulting mixture was stirred at  $98^\circ\text{C}$  for 15 min, then cooled to room temperature. 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 mL) was then added to it followed by 140 mL distilled water. The resulting material was intensively washed several times with distilled water followed by centrifugation at 6000 rpm to remove any residual impurities and the obtained material was dried in vacuum oven to obtain graphene oxide (GO) powder.

#### 2.1.2. Synthesis of reduced graphene oxide/gold nanocomposite (Au/rGO)

Graphene oxide (1.5 mg/mL) was dispersed in 10 mL of distilled water followed by the addition of 50 mL (1 mol/L) of  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  solution. This suspension was sonicated for 15 min and aged for



Scheme 1. Synthesis of Au/rGO nanocomposites.

30 min to allow the interaction of gold ions with the graphene oxide surface. The solution was heated until  $80^\circ\text{C}$  and then an aqueous solution of sodium citrate (0.3 mol/L, 1 mL) was added dropwise into it. The reaction was maintained at this temperature for 1 h. The resulting nanocomposite was then washed with distilled water and ethanol to eliminate the excess of free gold nanoparticles and dried under vacuum oven.

#### 2.1.3. Preparation of gold nanoparticles

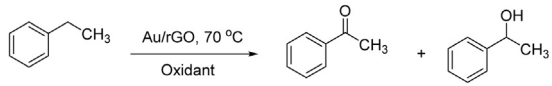
A 5 mL solution of Au NPs was prepared by the reduction of  $\text{HAuCl}_4$  (0.1 M, 1.4 mL) using  $\text{NaBH}_4$  solution (0.1 M, 3.2 mL) in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP, 1 wt%, 400  $\mu\text{L}$ ). The  $\text{NaBH}_4$  solution was added to the solution containing PVP and  $\text{HAuCl}_4$  and the reaction mixture was then magnetically stirred for two minutes to obtain final solution of Au NPs.

#### 2.1.4. General procedure for the oxidation of ethyl benzenes

A mixture containing substrate (0.5 mmol), *t*-butyl hydroperoxide (TBHP) (1 mmol) and Au/rGO (15 mg) was mixed in acetonitrile (5 mL). The resulting mixture was stirred at  $70^\circ\text{C}$  for 24 h. Progress of the reaction was monitored by TLC (silica gel; *n*-hexane/ethyl acetate). After desired time, the crude material was extracted with ethyl acetate and the extract concentrated under reduced pressure. The obtained material was analyzed by gas chromatography using dodecane as internal standard.

#### 2.1.5. General procedure for oxidative esterification of aldehydes

To a stirred mixture of aldehyde (0.5 mmol), potassium carbonate (8 mol%) in methanol (2 mL), Au/rGO (0.3 mol%) was added. The resulting mixture was heated at  $65^\circ\text{C}$  for appropriate reaction time (Table 4) under  $\text{O}_2$  atmosphere and progress of the reaction was monitored by TLC (silica gel; *n*-hexane/ethyl acetate). After the desired time, the reaction mass was analysed by gas chromatography using dodecane as internal standard.

**Table 1**  
Optimization of oxidation of ethyl benzene.


Entry	Catalyst	Conversion (%)
1	rGO	0
2	–	0
3	Au NPs (0.35 mol%)	70
4	Au/rGO (0.1 mol%)	35
5	Au/rGO (0.25 mol%)	75
6	Au/rGO (0.35 mol%)	100

Reaction condition: Ethyl benzene (0.5 mmol), TBHP (1 mmol), Au/rGO (0.1–0.35 mol%), acetonitrile (5 mL), internal standard: dodecane, 24 h.

## 2.2. Characterization techniques

The chemical nature of this hybrid material was studied using X-ray diffraction (XRD), and the morphology of the synthesized Au/rGO nanocomposites was probed using microscopic techniques, including transmission electron microscopy (TEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and high angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) analysis. The structural information X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy and Gold quantity were measured by atomic absorption spectroscopy (AAS). (See SI for details of various techniques).

## 3. Results and discussion

The XRD pattern for GO has a dominant peak at  $2\theta = 13^\circ$  corresponding to an interlayer spacing of 0.79 nm (Fig. 1), which decreased rapidly in Au/rGO diffractogram thus indicating the substantial reduction of GO to rGO (See Fig. S1) [57]. This reduction process represents reestablishment of conjugated graphene network  $sp^2$  as shown in the case of epoxide ring-opening reaction [58]. Au NPs dispersed over rGO display new diffraction peaks at  $2\theta = 44.6^\circ, 52.1^\circ, 76.7^\circ, 93.3^\circ, 98.5^\circ$ , which correspond to the crystal planes of (111), (200), (220), (311) and (222) of Au fcc structure.

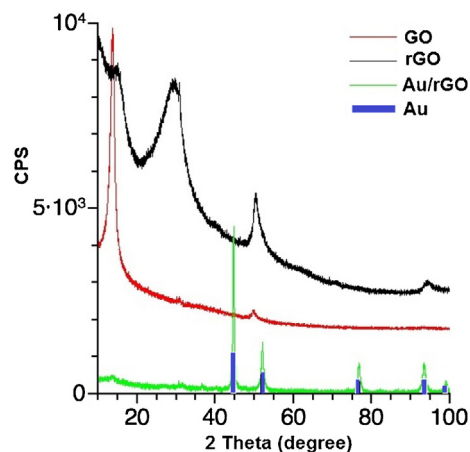


Fig. 1. XRD patterns (Co-K $\alpha$ ) of GO, Au (reference), rGO and Au/rGO.

These results imply that gold nanoparticles are anchored through functional groups (Fig. 1).

TEM and HRTEM/HAADF inspections of Au/rGO show that Au nanoparticles were homogeneously deposited on the surface of the rGO sheets (Fig. 2). They are distributed without any agglomeration onto the surface of rGO sheet with the size of gold NPs being  $12.5 \pm 2.6$  nm (see histogram Fig. S2). TEM images confirm that there are no Au NPs outside of rGO sheets. The thin layer and structure of the graphene sheet with some corrugation are suggest a flexible structure of the rGO support. Additionally, the high resolution image of Au/rGO composite shows the oriented lattice of Au NPs (Fig. 2a). The d spacing value of 0.23 nm corresponds with Au (111) fcc structure. The electron diffraction pattern of Au NPs on rGO support is depicted in Fig. S3.

A closer inspection of the synthesized catalyst, analysed by HAADF-STEM (Fig. 2, b–h), clearly indicates the presence of Au, C and O. The homogeneous distribution of oxygen-containing functional groups help anchor Au NPs over reduced graphene oxide sheets.

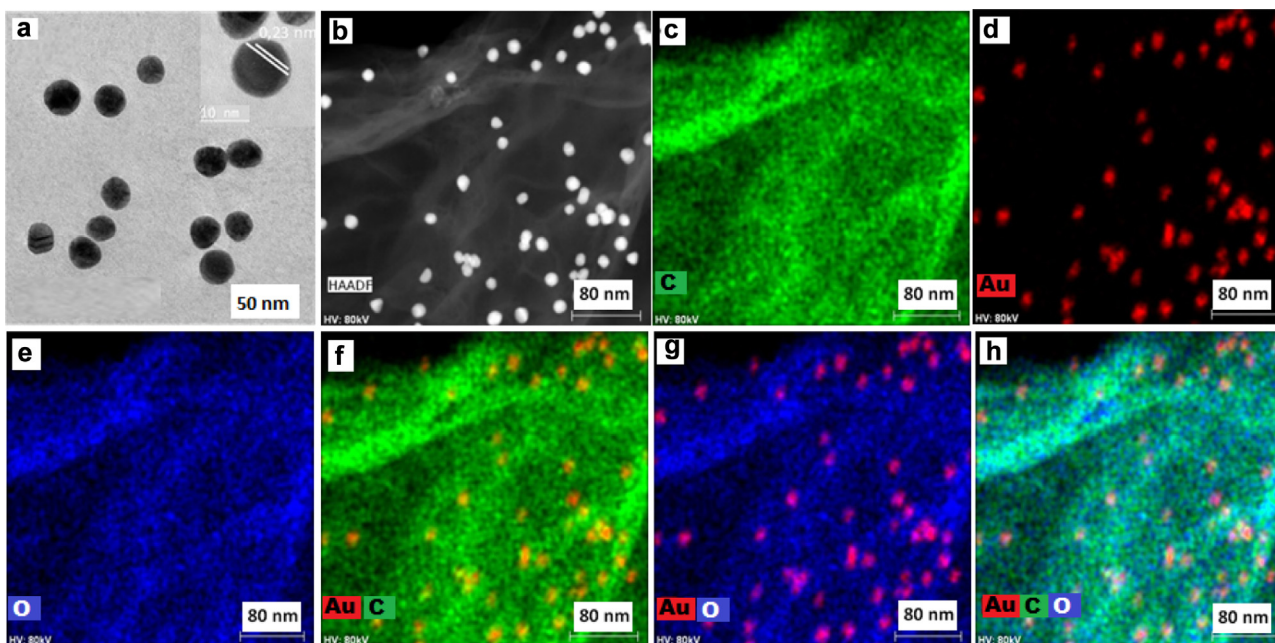


Fig. 2. (a) TEM image of Au/rGO with selected detail of single Au nanoparticles (inset; scale 10 nm), (b) HAADF image of Au/rGO TEM image of gold nanoparticles onto graphene sheet, (c–h) elemental mapping of C, Au, O, Au/C, Au/O, and Au/C/O, respectively.

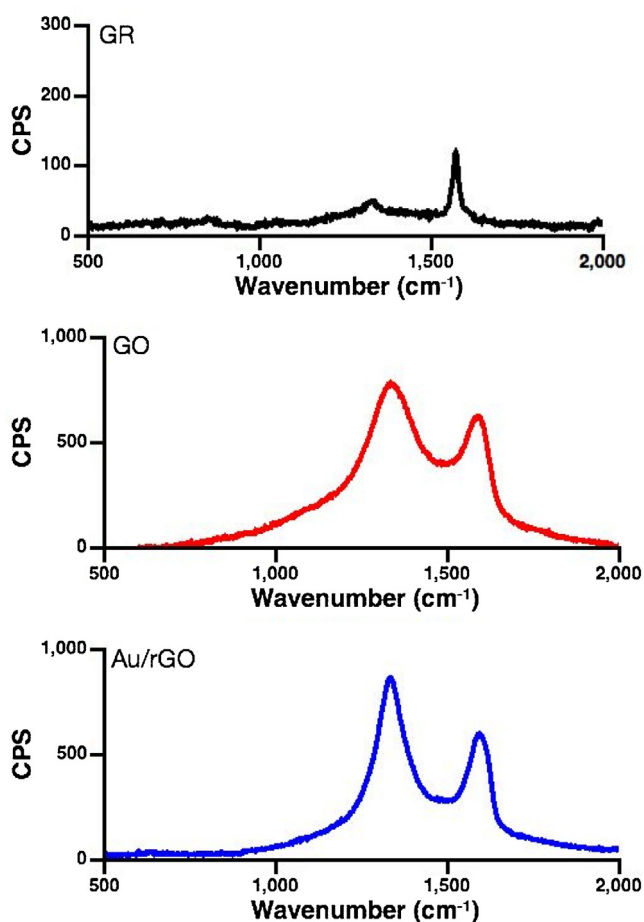


Fig. 3. Raman spectrum of Au/rGO composite along with GO and graphite (GR) spectra for comparison.

The wt% of gold metal in Au/rGO nanocomposites was found to be 4.0% by atomic absorption spectroscopy (AAS).

Furthermore, the as-prepared nanomaterial was characterized using Raman spectroscopy. The recorded Raman spectra of GO, raw graphite (labelled as GR), and Au/rGO are depicted in Fig. 3 which contains characteristic signals for carbon materials GO and Au/rGO comprising G-band, localized at  $1572\text{ cm}^{-1}$  and D-band, present at  $1334\text{ cm}^{-1}$ ; a moderate red shift, of  $5\text{ cm}^{-1}$  was observed as the maximum of G-band shifted from  $1588\text{ cm}^{-1}$  (observed at GO) to  $1593\text{ cm}^{-1}$  (observed at Au/rGO). This shift signifies an interaction between Au nanoparticles and GO substrate as described by Subrahmanyam and co-workers [59].

The XPS spectrum of Au/rGO nanocomposites showed Au 4f line with the position of the Au  $4f_{7/2}$  at  $84.12\text{ eV}$  and Au  $4f_{5/2}$  at  $87.75\text{ eV}$ , perfectly matching with metallic Au (Fig. 4a) [60]. The XPS spectrum of the C1s depicting the fraction of carbon participating in C–O single bond, carboxyl-, carbonyl- and C–C bonds is indicative of the fact that graphene oxide is in reduced state (Fig. 4b). The binding energy of C–C bonding is situated at  $284.78\text{ eV}$ , which signaled the peak for  $sp^2$ -hybridized carbon. The shifted peaks at  $286.17\text{ eV}$ ,  $289.04\text{ eV}$ ,  $290.30\text{ eV}$  were assigned for the C–O, C=O, O–C=O functional group, respectively [61]. Based on the intensity, carbon bonding is expectedly the most abundant compared to oxygenated functional groups. It has been reported and the results here concur that GO is suitable for the synthesis of graphene-metal nanoparticles due to its oxygen-containing groups [62]. The XPS results in Fig. S4 and Fig. S5, show GO and rGO C1s line, respec-

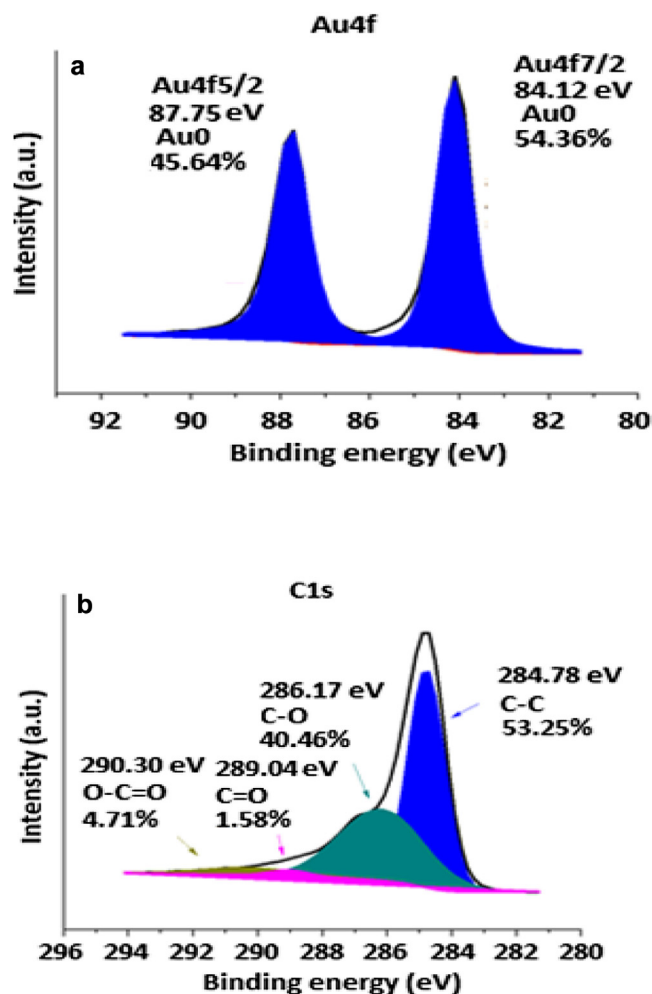


Fig. 4. XPS spectra of Au/rGO nanocomposite: (a) Au 4f line (b) C1s line. The position of the lines for metallic gold and different C-bonded species are denoted by arrows.

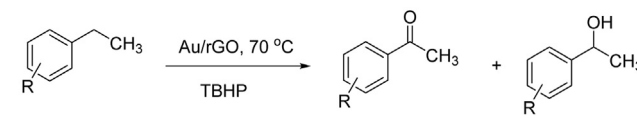
tively, where we clearly see that the oxygen functionalities in rGO decreased as compared to GO.

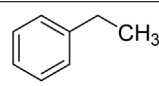
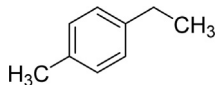
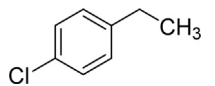
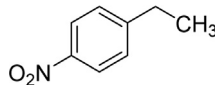
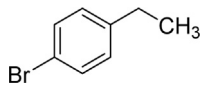
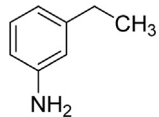
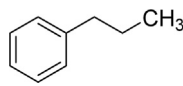
#### 4. Catalytic activity of Au/rGO nanocomposites

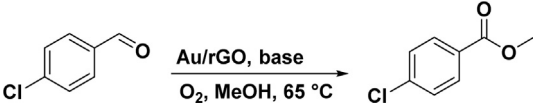
The catalytic activity of Au/rGO catalyst was assessed for the oxidation of ethyl benzenes and its derivatives. Initially, to optimize the reaction condition ethyl benzene was chosen as a model substrate and a series of experiments with varying amounts of Au/rGO (0.10–0.35 mol%) in the presence of TBHP at  $65^\circ\text{C}$  were examined (Table 1). It became clear that the reaction did not proceed without the catalysts or with just rGO alone (without Au NPs) (Table 1, entries 1 and 2). Further, the results revealed that 0.35 mol% of Au/rGO catalyst was the optimum amount for quantitative conversion of ethyl benzene (Table 1, entry 6) while decrease in catalyst quantity to 0.10 mol%, and 0.25 mol% provided less products formation, 35% and 75%, respectively (Table 1, entries 4 and 5). Notably, a reaction carried out under optimized conditions with pure Au nanoparticles afforded comparatively lower yield (Table 1, entry 3). These results highlight the significance of reduced graphene oxide as a support for anchoring of gold nanoparticles [63]. Additionally, the oxidation of ethyl benzene was studied at time intervals 6, 12, 18 and 24 h; results are summarised in Table S1 (Fig. S6a).

With this optimized reaction in hand, further substrate scope was explored for the substituted ethyl benzenes such as 4-chloroethyl benzene, 4-bromoethyl benzene, 4-nitroethylbenzene,



**Table 2**  
Oxidation of various substituted benzenes catalyzed by Au/rGO.<sup>a</sup>


Entry	Substrate	Reactant Conversion (%)	Yield <sup>b</sup> (%) Ketone Alcohol	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1.		100	95 5	83	4
2.		100	82 18	67	3
3.		100	85 15	70	3
4.		96	75 13	60	2.5
5.		98	55 27	45	2
6.		99	94 4	82	4
7.		100	94 6	82	4

<sup>a</sup> Reaction conditions: Substrate (0.5 mmol), TBHP (1 mmol), Au/rGO (30 mg, 0.35 mol%), acetonitrile (5 mL), 24 h, 70 °C.<sup>b</sup> Yield calculated on the basis of GC analysis by using dodecane as internal standard.**Table 3**  
Optimization of oxidative esterification of 4-chlorobenzaldehyde catalyzed by Au/rGO.<sup>a</sup>


Entry	Catalyst	Base	Time (h)	Yield <sup>b</sup> (%)
1	–	–	12	NR
2	–	4 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	NR
3	Au/rGO	–	12	NR
4	Au/rGO	4 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	60
5	–	8 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12	NR
6	Au NPs	8 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	28
7	Au/rGO	8 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	97
8	Au/rGO	8 mol% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	65
9	Au/rGO	8 mol% Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	40
10	Au/rGO	8 mol% K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8	35

<sup>a</sup> Reaction conditions: 4-Chlorobenzaldehyde (0.5 mmol), Au/rGO (0.3 mol%), MeOH (2 mL), O<sub>2</sub>, 65 °C.<sup>b</sup> Yield calculated on the basis of GC analysis by using dodecane as internal standard, NR– No reaction.

3-aminoethyl benzene and 4-methylethyl benzene; corresponding desired products were obtained in good to excellent yields and selectivity for respective ketones (Table 2). It was noticed that electron withdrawing groups such as 4-chloroethyl benzene, 4-bromoethyl benzene, and 4-nitroethylbenzene (Table 2, entries 3–5) gave comparatively lower yields (55–85%), while ethyl benzene and 3-aminoethyl benzene (Table 2, entries 1 and 5) showed excellent yields of the corresponding ketones (>94%) including propyl benzene which also showed quantitative yield (Table 2, entry 7).

Furthermore, the catalytic activity of Au/rGO nanocatalyst was explored for the aerobic oxidative esterification of aldehydes using eco-friendly oxygen as an oxidant (Table 3). Control experiments indicated that the reaction of 4 chlorobenzaldehyde in methanol did not proceed without the catalyst or the base, but combination of rGO/Au catalyst and the base delivered the product (Table 3, entry 4). To optimize the conditions, the influence of the various bases such as K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was analysed (Table 3, entries 7–10). The time factor at regular intervals was also investigated; the highest conversion of product was obtained using 8

**Table 4**  
Aerobic oxidative esterification of different aldehydes catalyzed by Au/rGO nanocomposite.<sup>a</sup>

$\text{R-CHO} \xrightarrow[\text{O}_2, \text{MeOH}]{\text{Au/rGO, base}} \text{R-COOCH}_3$

**R= H, Cl, Me, I, NO<sub>2</sub>, Br**

Entry	Substrate	Product	Time (h)	Yield <sup>b</sup> %	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1.			3	97	80	27
2.			3	91	75	25
3.			3	95	78	26
4.			5	85	70	14
5.			5	82	68	13
6.			8	73	60	8

<sup>a</sup> Reaction conditions: Aldehyde (0.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8 mol%), Au/rGO (15 mg, 0.3 mol%), MeOH (2 mL), O<sub>2</sub>, 65 °C.

<sup>b</sup> Yield calculated on the basis of GC analysis by using dodecane as internal standard.

mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> within 3 h (Table 3, entry 7 and Fig. S6b). Notably, the catalytic efficiency of Au NPs without rGO support gave poor yield (28%) (Table 3, entry 6). After optimization of the reaction conditions, the catalytic scope of the reaction was further scrutinized using various substituted aldehydes bearing both electron withdrawing and electron donating groups and the products were obtained in good to excellent yields (73–97%) within 3–8 h (Table 4, entries 1–6).

The reusability of the heterogeneous catalyst is an important factor from commercial and economic points of view. The stability of the Au/rGO catalyst and its activity was scrutinized by recycling experiment for the oxidation of ethyl benzene and the oxidative esterification reaction under optimised conditions. In each cycle, the Au/rGO catalyst was recovered by centrifugation, washed with water, followed by ethanol. The recovered catalyst was dried in vacuum oven at 60 °C and employed for the next reaction. For both reactions, the recovered catalyst was successfully recycled five times without affecting its activity (See SI, Table S2). A detailed experimental investigation revealed that the reaction proceeded via heterogeneous catalysis as we did observe trifling soluble Au species after five reaction cycles (e.g. 0.13% and 0.17% of Au in ethyl benzene oxidation and oxidative esterification

reactions, respectively). It should be mentioned that the catalytic activity of Au/rGO nanocomposites for these oxidation reactions are comparable or better in terms of yield when assessed against the reported protocols [40,64,65]; earlier described procedures are often time consuming and some of them lack the critical reusability option [64,66,67].

## 5. Conclusions

In summary, we have successfully demonstrated that gold nanoparticles, with a mean diameter of ~13 nm, can be homogeneously deposited on the surface of reduced graphene oxides using a simple protocol. The ensuing Au/reduced graphene oxide catalyst could be effectively deployed for the oxidation of ethyl benzenes (55–95%) and for the aerobic oxidation of aldehydes to esters (73–97%) using eco-friendly oxygen as an oxidant. Importantly, the catalytic activity of gold supported on rGO substrate is significantly higher when compared to Au NPs used without the graphene oxide support. The excellent reusability outcomes reaffirm a great potential for Au/rGO catalyst in alkane oxidations and aerobic oxidative esterification reactions. This environmentally-friendly protocol facilitates easy recyclability of the catalyst, up to

five times without a loss of efficiency, and uses a benign reaction medium which may bode well for the future exploration of similar strategies.

## Acknowledgements

The authors thank Ms. J. Stranska for TEM analysis and acknowledge support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305). The work is also funded by the Palacky University Institutional support, IGA grant (IGA.PrF.2016.010).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.047>.

## References

- [1] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6156–6214.
- [2] O.C. Compton, S.T. Nguyen, *Small* 6 (2010) 711–723.
- [3] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240.
- [4] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J.D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, *Carbon* 33 (1995) 1585–1592.
- [5] V. Georgakilas, J.N. Tiwari, K.C. Kemp, J.A. Permana, A.B. Bourlinos, K.S. Kim, R. Zboril, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5464–5519.
- [6] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8535–8539.
- [7] H. Yang, J. Jiang, W. Zhou, L. Lai, L. Xi, Y.M. Lam, Z. Shen, B. Khezri, T. Yu, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–8.
- [8] M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. H-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Ahsay, *Chem. Mater* 19 (2007) 4396–4404.
- [9] R. Ma, T. Sasaki, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 136–143.
- [10] V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1564–1596.
- [11] D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6027–6053.
- [12] C. Chung, Y.-K. Kim, D. Shin, S.-R. Ryoo, B.H. Hong, D.-H. Acc. Chem. Res. 46 (2013) 2211–2224.
- [13] K.P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, *Nat. Chem.* 2 (2010) 1015–1024.
- [14] Y. Zhu, D.K. James, J.M. Tour, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4924–4955.
- [15] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924.
- [16] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6179–6212.
- [17] X.-K. Kong, C.-L. Chen, Q.-W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 2841–2857.
- [18] J. Zhao, M. Sun, Z. Liu, B. Quan, C. Gu, J. Li, *Sci. Rep.* 5 (2015) 16019.
- [19] Q. Zhuo, Y. Ma, J. Gao, P. Zhang, Y. Xia, Y. Tian, X. Sun, J. Zhong, X. Sun, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3141–3147.
- [20] G. Goncalves, P.A.A.P. Marques, C.M. Granadeiro, H.I.S. Nogueira, M.K. Singh, J. Grácio, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4796–4802.
- [21] A. Mondal, N.R. Jana, *ACS Catal.* 4 (2014) 593–599.
- [22] H. Sun, S. Liu, G. Zhou, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, *ACS Appl. Mater. Inter.* 4 (2012) 5466–5471.
- [23] Y. Si, E.T. Samulski, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6792–6797.
- [24] H.M.A. Hassan, V. Abdelsayed, A.E.R.S. Khder, K.M. AbouZeid, J. Terner, M.S. El-Shall, S. Al-Resayes, A.A. El-azhary, *J. Mater. Chem* 19 (2009) 3832–3837.
- [25] D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel, C. Janiak, *Carbon* 49 (2011) 1326–1332.
- [26] K. Vinodgopal, B. Neppolian, I.V. Lightcap, F. Grieser, M. Ashokkumar, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1987–1993.
- [27] B. Neppolian, A. Bruno, C.L. Bianchi, M. Ashokkumar, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 9–15.
- [28] H.-B. Zhang, J.-W. Wang, Q. Yan, W.-G. Zheng, C. Chen, Z.-Z. Yu, J. Mater. Chem. 21 (2011) 5392–5397.
- [29] S.M. Choi, M.H. Seo, H.J. Kim, W.B. Kim, *Synthetic Met.* 161 (2011) 2405–2411.
- [30] S. Park, J. An, I. Jung, R.D. Piner, S.J. An, X. Li, A. Valamakanni, R.S. Ruoff, *Nano Lett.* 9 (2009) 1593–1597.
- [31] A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7896–7936.
- [32] C. Marsden, E. Taarning, D. Hansen, L. Johansen, S.K. Klitgaard, K. Egeblad, C.H. Christensen, *Green Chem.* 10 (2008) 168–170.
- [33] S.K. Movahed, M. Fakharian, M. Dabiri, A. Bazgir, *RSC Adv.* 4 (2014) 5243–5247.
- [34] P.T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, K.-B. Lee, *Chem. Rev.* 115 (2015) 2483–2531.
- [35] H. Zhang, D. Hines, D.L. Akins, *Dalton Trans.* 43 (2014) 2670–2675.
- [36] G.A. Olah, *Friedel–Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1963.
- [37] F. Rajabi, R. Luque, J.H. Clark, B. Karimi, D.J. Macquarrie, *Catal. Commun.* 12 (2011) 510–513.
- [38] C. He, J. Li, J. Cheng, L. Li, P. Li, Z. Hao, Z.P. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6930–6936.
- [39] R.K. Jha, S. Shylesh, S.S. Bhoware, A.P. Singh, *Micropor. Mesopor. Mat.* 95 (2006) 154–163.
- [40] M. Arshadi, M. Ghiaci, A. Rahmadian, H. Ghaziaskar, A. Gil, *Appl. Catal. B* 119 (2012) 81–90.
- [41] D. Kaminsky, A. Kryshchyslyn, I. Nektgayev, O. Vasylenko, P. Grellier, R. Lesyk, *Eur. J. Med. Chem.* 75 (2014) 57–66.
- [42] C. Ballatore, D.M. Hurny, A.B. Smith, *ChemMedChem* 8 (2013) 385–395.
- [43] H.-J. Song, Y.-X. Liu, Y.-X. Liu, Y.-Q. Huang, Y.-Q. Li, Q.-M. Wang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 24 (2014) 5228–5233.
- [44] J.N. Rosa, R.S. Reddy, N.R. Candeias, P.M.S.D. Cal, P.M.P. Gois, *Org. Lett.* 12 (2010) 2686–2689.
- [45] R. Lerebours, C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13052–13053.
- [46] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 17 (1978) 522–524.
- [47] H. Yin, H. Tang, D. Wang, Y. Gao, Z. Tang, *ACS Nano* 6 (2012) 8288–8297.
- [48] X. Dong, W. Huang, P. Chen, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 60.
- [49] Y. Choi, H.S. Bae, E. Seo, S. Jang, K.H. Park, B.-Su Kim, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15431–15436.
- [50] Y. Guo, X. Sun, Y. Liu, W. Wang, H. Qiu, J. Gao, *Carbon* 50 (2012) 2513–2523.
- [51] S.K. Movahed, M. Fakharian, M. Dabiri, A. Bazgir, *RSC Adv.* 4 (2014) 5243–5247.
- [52] M.B. Gawande, S.N. Shelke, R. Zboril, R.S. Varma, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 1338–1348.
- [53] M.B. Gawande, P.S. Branco, R.S. Varma, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3371–3393.
- [54] M.B. Gawande, A. Rath, I.D. Nogueira, R.S. Varma, P.P. Branco, *Green Chem.* 15 (2013) 1895–1899.
- [55] M.B. Gawande, P.S. Branco, I.D. Nogueira, C.A.A. Ghumman, N. Bundaleski, A. Santos, O.M.N.D. Teodoro, R. Luque, *Green Chem.* 15 (2013) 682–689.
- [56] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinititskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* 4 (8) (2010) 4806–4814.
- [57] Y. Guo, X. Sun, Y. Liu, W. Wang, H. Qiu, J. Gao, *Carbon* 50 (2012) 2513–2523.
- [58] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* 45 (2007) 1558–1565.
- [59] K.S. Subrahmanyam, A.K. Manna, S.K. Pati, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 497 (2010) 70–75.
- [60] J. Han, Y. Liu, R. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 2060–2061.
- [61] J. Shen, T. Li, Y. Long, M. Shi, N. Li, M. Ye, *Carbon* 50 (2012) 2134–2140.
- [62] W. Wang, D. He, J. Duan, S. Wang, Hongshang Peng, Hongpeng Wu, Ming Fu, Yongsheng Wang, Xiqing Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 582 (2013) 119–122.
- [63] M. Yang, M. Zhou, A. Zhang, C. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22336–22340.
- [64] J.-B. Feng, J.-L. Gong, Q. Li, X.-F. Wu, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 1657–1659.
- [65] M. Ghiaci, Z. Sadeghi, M.E. Sedaghat, H. Karimi-Maleh, J. Safaei-Ghomi, A. Gil, *Appl. Catal. A* 381 (2010) 121–131.
- [66] Y. Li, L. Wang, R. Yan, J. Han, S. Zhang, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3682–3692.
- [67] B. Gutmann, P. Elsner, D. Roberge, C.O. Kappe, *ACS Catal.* 3 (2013) 2669–2676.

# In Situ Generation of Pd–Pt Core–Shell Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide (Pd@Pt/rGO) Using Microwaves: Applications in Dehalogenation Reactions and Reduction of Olefins

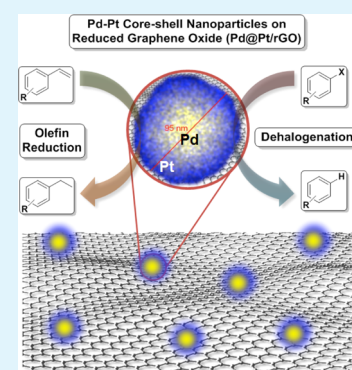
Anandarup Goswami,<sup>†</sup> Anuj K. Rathi,<sup>†</sup> Claudia Aparicio, Ondrej Tomanec, Martin Petr, Radka Pocklanova, Manoj B. Gawande,<sup>\*†</sup> Rajender S. Varma,<sup>†</sup> and Radek Zboril<sup>\*†</sup>

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, Czech Republic

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** Core–shell nanocatalysts are a distinctive class of nanomaterials with varied potential applications in view of their unique structure, composition-dependent physicochemical properties, and promising synergism among the individual components. A one-pot microwave (MW)-assisted approach is described to prepare the reduced graphene oxide (rGO)-supported Pd–Pt core–shell nanoparticles, (Pd@Pt/rGO); spherical core–shell nanomaterials (~95 nm) with Pd core (~80 nm) and 15 nm Pt shell were nicely distributed on the rGO matrix in view of the choice of reductant and reaction conditions. The well-characterized composite nanomaterials, endowed with synergism among its components and rGO support, served as catalysts in aromatic dehalogenation reactions and for the reduction of olefins with high yield (>98%), excellent selectivity (>98%) and recyclability (up to 5 times); both Pt/rGO and Pd/rGO and even their physical mixtures showed considerably lower conversions (20 and 57%) in dehalogenation of 3-bromoaniline. Similarly, in the reduction of styrene to ethylbenzene, Pd@Pt core–shell nanoparticles (without rGO support) possess considerably lower conversion (60%) compared to Pd@Pt/rGO. The mechanism of dehalogenation reactions with Pd@Pt/rGO catalyst is discussed with the explicit premise that rGO matrix facilitates the adsorption of the reducing agent, thus enhancing its local concentration and expediting the hydrazine decomposition rate. The versatility of the catalyst has been validated via diverse substrate scope for both reduction and dehalogenation reactions.

**KEYWORDS:** core–shell nanocatalysts, Pd@Pt/rGO, dehalogenation, reduction, olefins, recyclable



## INTRODUCTION

Nanomaterials have enticed significant enthusiasm due to their unique properties and applications in diverse areas including energy conversion and storage, chemical engineering, biological applications, environmental technology, and catalysis.<sup>1–9</sup> The synthesis of advanced nanomaterials has been facilitated by prompt developments in technologies that have enabled their preparation with tunable compositions, shapes, sizes, and structures, either on their own or on the supported materials.<sup>10,11</sup> Nanoparticles (NPs) comprising noble metals, acting as catalytically active sites in catalysis, are now accessible in well-defined sizes, shapes, and crystal facets.<sup>12</sup>

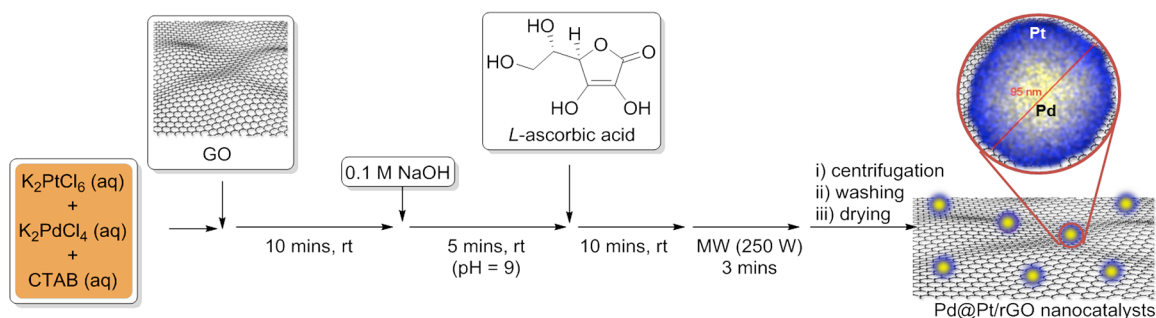
Among the vast possibilities, the synthesis and applications of core–shell nanoparticles (CSNs) have been developed into an increasingly significant research area offering itself at the frontline of advanced nanomaterials chemistry.<sup>13</sup> The importance stems mainly from the intriguing characteristics of CSNs as functional materials with attractive traits, namely, monodispersity, processability, stability, tunability, and the capability to self-assemble, to name a few. Their optical, electronic, catalytic, chemical and biological properties are in most cases superior to those comprising individual components.<sup>14</sup> In this case, the choice of

core and shell is often restricted by the intrinsic reactivity of the individual components as well as by the synthetic procedures used. For example, bimetallic core–shell NPs with definite shape/size have been synthesized from noble metals such as Au, Pt, Pd, and Ag through heteroepitaxial growth of one metal on the surface of the other metal<sup>15</sup> and Au@Cu, Au@Pd, Pd@Cu, etc. are reported in the literature for a variety of catalytic applications.<sup>16,17</sup> Among the wide variety of CSNs, Pd@Pt alloys and core–shell nanostructures (with a Pt shell on a Pd core) have been shown to display superior catalytic performance when compared to pure Pt surface owing to the synergetic effect between the core and shell.<sup>18–23</sup> Pd@Pt core–shell NPs are accessible via numerous methods that include seed-mediated growth, coreduction, and galvanic replacement.<sup>24–28</sup> A unique interface between the Pd core and the Pt shell delivers a conducive environment for metal hydride formation, making this material suitable for several catalytic applications. However, despite the immense opportunities, the applications of such

Received: October 15, 2016

Accepted: December 30, 2016

Published: December 30, 2016



**Figure 1.** Schematic illustration of the synthesis of Pd@Pt/rGO NPs.

materials have been somewhat restricted to the field of electrocatalysis, and the reactivity of such heterogeneous catalytic systems for sustainable and recyclable organic/organometallic transformations still remained mostly unexplored, primarily because of the challenges associated with their large-scale production.

In heterogeneous catalysis, in addition to the catalytically active species, the catalyst supports play critical roles to achieve the maximum overall performance, as well as high selectivity and stability. Among the available choices, graphene—a two-dimensional atomic layer of carbon—has been envisioned as a novel class of catalyst support due to its high specific surface area, high electrical conductivity, and good chemical/thermal stability.<sup>29</sup> However, the hydrophobic nature of the graphene surface due to the lack of surface functionalities has often limited its widespread application for immobilization of NPs. On the other hand, the graphene derivatives, namely, graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), prepared via the oxidative exfoliation of common graphite and its subsequent reduction, respectively, exhibit significant hydrophilicity due to the presence of surface functional groups, thus enabling the facile attachment of nanosized metal NPs and core–shell nanoparticles and conserving a stable catalyst structure.<sup>29,30</sup> Recently, there have been some reports on the utility of graphene- and carbon-supported bimetallic core–shell nanoparticles such as graphene-supported bimetallic nanoparticles for peroxidase-like activities (Au@Pd),<sup>31</sup> hydrogen generation (Ru@Co),<sup>32</sup> and methanol oxidation (PdCu@PtRu),<sup>33</sup> among others.<sup>34</sup>

In most cases, the synthesis of metal/rGO or GO nanocomposites can be performed by the reduction of metal salts supported on preformed rGO (or GO). However, the development of a simple one-pot coreduction of different metal salts and GO to obtain rGO-embedded core–shell multimetallic nanoparticles remains an area of active research, especially in the context of morphology development, scalability of the process, and finally catalytic applications. Additionally, the utilization of novel strategies including alternative energy inputs is expected to bring some desirable morphological and compositional changes, leading to novel chemical and catalytic properties. In this context, microwave (MW) chemistry undeniably fulfills the capacity of being a fast synthesis technique.<sup>35,36</sup> As a matter of fact, the number of papers devoted to MW-assisted synthesis of nanomaterials, especially inorganic variants, is growing rapidly, and invariably all classes of functional materials have been targeted, including metals, metal oxides, phosphates, halides, core–shell nanomaterials, etc.<sup>37–39</sup>

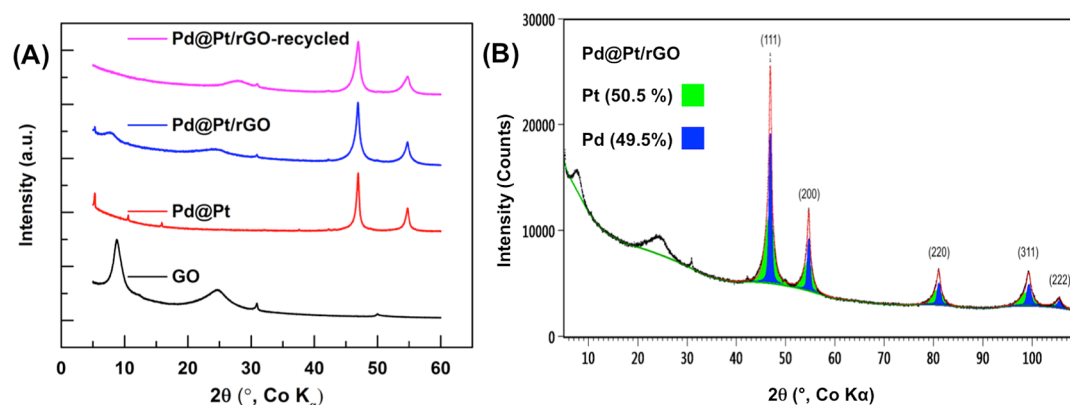
In a continuation of our ongoing research on nanocatalysts and supported nanoparticles,<sup>40–45</sup> herein we describe a facile one-pot synthesis of reduced graphene oxide supported Pd@Pt core–

shell nanoparticles (Pd@Pt/rGO) under MW irradiation conditions without use of any organic solvents and/or seeds (Figure 1); morphology of the ensuing core–shell nanoparticles was shown to depend on the nature of the reducing agents as well as the reaction conditions.

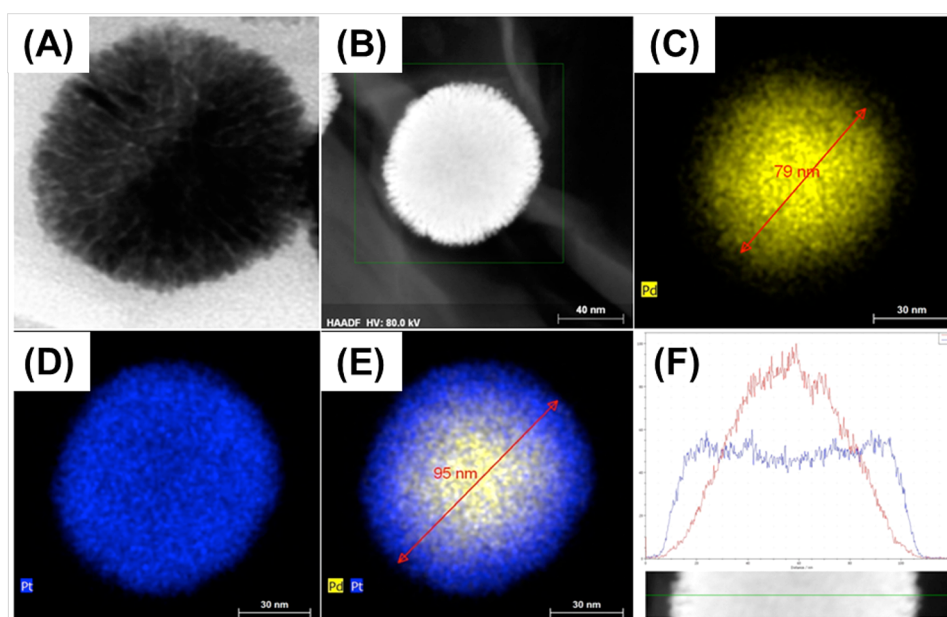
Catalytic dehalogenation of aryl halides as well as the reduction of olefin has been of great interest, especially for the preparation of numerous pharmaceuticals and value-added products.<sup>46–49</sup> The choice of reaction conditions,<sup>50</sup> reducing agents,<sup>51–53</sup> and catalysts,<sup>54</sup> as well as the support materials,<sup>55–57</sup> plays a significant role in determining the reactivity and selectivity of such processes. In addition to our abiding interest in nanocatalysts, the recent reports on “metal-free carbocatalysis”<sup>58,59</sup> prompted us to explore the use of simple carbon-based substrates to evaluate the cooperativity and synergy of such composite systems. To the best of our knowledge, there are no reports on dehalogenation reactions using core–shell nanoparticles Pd@Pt/rGO catalyst.

## RESULTS AND DISCUSSION

At first, to obtain information on the formation mechanism of Pd@Pt core–shell NPs, synthesis of Pd@Pt NPs was carried out under MW conditions using different reducing agents including NaBH<sub>4</sub>, L-ascorbic acid, and ethylene glycol (Figure S1); L-ascorbic acid was found to be the most appropriate reductant for the formation of well-defined core–shell structures. The Pd@Pt core–shell nanoparticles embedded on rGO were then synthesized using a similar MW-assisted one-pot synthetic strategy (Figure 1).<sup>60</sup> In this process, aqueous solutions of metal precursors (K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) along with the surfactant were mixed, and then graphene oxide (GO) was added while stirring. The pH of the solution was then adjusted to ~9 using a 0.1 M aq NaOH solution followed by addition of L-ascorbic acid to the reaction mixture. Upon stirring the contents for another 10 min at ambient temperature, the solution was subjected to MW irradiation for different durations. We observed that MW irradiation for less than 3 min showed incomplete formation of the nanoparticles (Figure S2), whereas longer MW irradiation did not improve the formation of core–shell structures significantly. The growth of core–shell structure can be explained by the intrinsic reaction kinetics for the formation of Pd and Pt NPs. Initially, because of the higher formation rate of the Pd NPs, the Pd core started to form, whereas the Pt shell was formed after the initial adsorption of the Pt precursors onto the Pd core followed by its subsequent reduction. Consequently, we prepared all the catalysts using 3 min of optimum MW irradiation unless otherwise mentioned. Upon MW irradiation and in the presence of L-ascorbic acid as reducing agent, GO gets reduced to rGO and the reduction of the metal precursors allows the



**Figure 2.** (A) Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of GO, Pd@Pt, Pd@Pt/rGO, and Pd@Pt/rGO-recycled samples. (B) Result of the Rietveld refinement of sample Pd@Pt/rGO, showing the Pd and Pt crystalline phases.



**Figure 3.** (A) HRTEM image, (B) HAADF-STEM image, (C–E) elemental mapping, and (F) cross-sectional composition of Pd@Pt/rGO NPs.

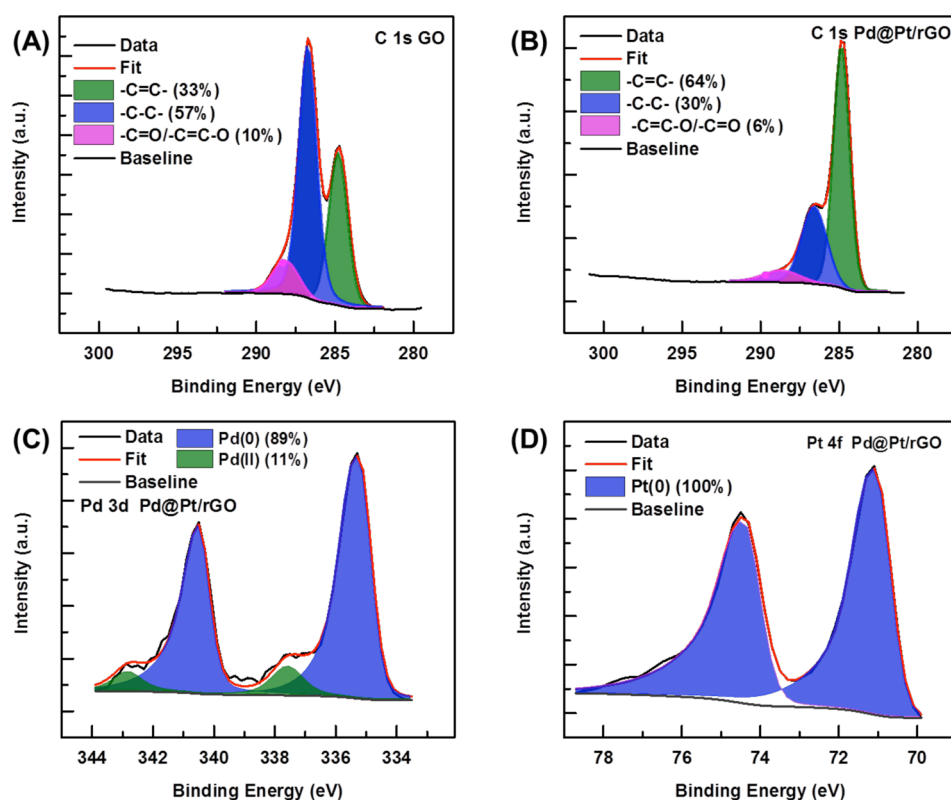
formation of Pd@Pt core–shell nanoparticles on the surface of the rGO matrix (Pd@Pt/rGO). In a similar manner, other control materials such as rGO (no metal precursors), Pt/rGO (only Pt precursor), and Pd/rGO (only Pd precursor) were synthesized for comparative purposes.

The nanocatalyst rGO-Pt@Pd as well as other relevant nanomaterials were characterized using different techniques. In Figure 2A, the sharp diffraction line at  $2\theta = 30.9^\circ$  (interlayer spacing,  $d = 0.335$  nm) in the powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of GO is typical of graphite. The PXRD pattern for GO shows not only the presence of graphite but also a diffraction line at  $2\theta = 8.8^\circ$  ( $d = 1.17$  nm), corresponding to the relatively bigger interlayer spacing possibly stemming from the defects in the graphene oxide layer, due to incomplete oxidation of graphite.<sup>61</sup> The observed broadened diffraction line at  $2\theta = 24.7^\circ$  ( $d = 4.18$  nm) could be explained by the presence of disordered stacking of a few layers of incompletely oxidized graphite. The decrease in the intensity of the diffraction line at  $8.8^\circ$  in Pd@Pt/rGO sample indicates the reduction of the GO, whereas the peak at  $24.7^\circ$  corresponds to unoxidized graphitic domains.<sup>62</sup>

Palladium and platinum both have the same cubic crystalline structure (space group  $Fm\bar{3}m$ ), and their lattice constants have

also very close values. As a result, it becomes very challenging to distinguish one from another using the X-ray diffraction pattern, and we see them as one phase in our samples (diffraction lines at  $46.9$  and  $54.7^\circ$ ).<sup>63</sup> Careful refinement of the XRD patterns allowed calculation of the crystalline domain size and the weight percentage of Pd and Pt (Figure 2B and Table S1). The crystalline domain sizes of Pt and Pd NPs at the shell and core were found to be  $5.3$  and  $23.8$  nm, respectively. Although it was found to be difficult to confirm the crystalline domain sizes of the Pd NPs, the smaller domain sizes are further confirmed from high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images in case of Pt NPs on the shell. On the basis of the weight percentages of Pd (49.5%) and Pt (50.5%), the ratio of Pd/Pt was found to be  $\sim 1:1$ . The inductively coupled plasma MS (ICP-MS) analysis of the Pd@Pt/rGO confirms the presence of  $16.8$  mg ( $0.158$  mmol) of Pd and  $22.6$  mg ( $0.116$  mmol) of Pt in  $1$  g of the materials.

The morphology of the Pd@Pt/rGO was extensively studied using different microscopic techniques. As mentioned earlier, MW irradiation of less than  $3$  min did not allow the complete formation of core–shell nanoparticles (Figure S2A–D), whereas irradiation for  $3$  min allows the complete formation of core–shell



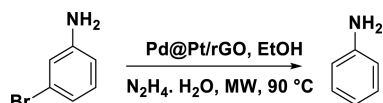
**Figure 4.** Deconvoluted C 1s spectra of (A) GO and (B) Pd@Pt/rGO; deconvoluted (C) Pd 3d and (D) Pt 4f spectra for the catalyst Pd@Pt/rGO.

structures (Figure S2E and F). The HRTEM and high-angle annular dark-field (HAADF) images showed that the spherical nanoparticles are  $\sim 100$  nm in diameter, whereas the elemental mapping and cross-sectional analysis clearly revealed the Pd-core ( $\sim 80$  nm) and Pt-shell ( $\sim 15$  nm) (Figure 3). Importantly, the comparative TEM analysis of the Pd/rGO and Pt/rGO samples reveals that, while the Pd NPs form the core without any spherical morphology (pentagonal), the overall structure of the core–shell is mainly governed by Pt NPs creating the spherical shapes (Figure S3). This nice distribution of the Pd@Pt core–shell nanoparticles over the rGO matrix also supports the fact that the functionalities at the rGO matrix interact strongly with the nanoparticles.

To obtain the possible binding interactions and the oxidation states of metal nanoparticles, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were performed with GO and Pd@Pt/rGO. As shown in Figure 4A and B, the comparison of C 1s spectra of the GO and Pd@Pt/rGO samples showed the presence of  $-\text{C}=\text{C}-$  (284.8 eV,  $\text{sp}^2$  carbons),  $-\text{C}-\text{C}-$  (286.5 eV,  $\text{sp}^3$  carbons), and  $-\text{C}=\text{C}-\text{O}/-\text{C}=\text{O}$  (287.8–288.1 eV) upon deconvolution with different ratios of the individual components.<sup>64</sup> As expected, the amount of  $\text{sp}^3$  carbon is higher in the parent GO (Figure 4A), which gets reduced upon reductive treatment in the process to form the catalysts. Subsequently, the amount of  $\text{sp}^2$  carbon increases, showing an increase of graphitic nature (Figure 4B). The decrease of the oxygen functionalities also confirmed the successful reduction process. The deconvolution of Pd 3d and Pt 4f spectra identified the dominant presence of the metallic form (89% and 100% for Pd and Pt, respectively), while the oxidized species are the minor phase for Pd (11%), possibly arising from the surface oxidation and/or incomplete reduction (Figure 4C and D).<sup>65–67</sup> The as-synthesized and well-characterized Pd@Pt/rGO nanomaterials were tested for catalytic applications.

In organic synthesis, catalytic dehalogenation reaction offers vast applicability, especially for the exploration of complex structures.<sup>49,68</sup> In most cases, however, such dehalogenation procedures were carried out by commercial Pd–C with molecular hydrogen and often require additional base for activation.<sup>49,53,69</sup> In contrast, our current approach provides an opportunity to utilize the catalytic system in the absence of molecular hydrogen or an external inorganic base.

The catalytic efficacy was first analyzed using 3-bromoaniline as a model substrate and hydrazine as a reductant in ethanol under conventional heating at 90 °C for 30 min (Table 1, entry 10); only 67% conversion to aniline occurred. On the other hand, under MW conditions at the same temperature the reaction was completed within 15 min (Table 1, entry 6). To optimize the ideal conditions, initially various parameters such as hydrazine concentration and catalyst amounts were studied (Table 1, entries 1–6), and it was discerned that 5 mg of Pd@Pt/rGO with 20  $\mu\text{L}$  of hydrazine hydrate (3 equiv with respect to substrate) is sufficient to completely convert 3-bromoaniline to pure aniline (Table 1, entry 6) under MW treatment in 15 min at 90 °C. The use of less catalyst or hydrazine did not lead to complete conversion. The reactions at lower temperature (60 °C) in MW and under hydrothermal condition (at 90 °C) also did not allow the complete conversion (Table 1, entries 9 and 10). This shows the principal effect of the microwave in the reaction system. For comparison, the reactions in the absence of catalysts or hydrazine exhibited no conversion, as was the case in the presence of rGO alone (Table 1, entries 14–16). Although both Pt/rGO and Pd/rGO showed 20% and 57% conversions, respectively, even their physical mixtures did not improve the catalytic efficiency (Table 1, entries 11–13). This fact demonstrates the superior effect of core–shell Pd@Pt NPs immobilized onto the GO substrate. We believe that anchoring Pd@Pt core–shell nanoparticles on the

Table 1. Optimization of Dehalogenation of 3-Bromoaniline<sup>a</sup>

entry	catalyst (mg)	time (min)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (μL)	conv. (%) <sup>b</sup>	sel. (%) <sup>b</sup>
1	Pd@Pt/rGO (8)	30	50	>99	100
2	Pd@Pt/rGO (8)	30	30	>99	100
3	Pd@Pt/rGO (5)	30	30	>99	100
4	Pd@Pt/rGO (5)	15	30	>99	100
5	Pd@Pt/rGO (5)	5	30	25	
6	Pd@Pt/rGO (5)	15	20	>99	100
7	Pd@Pt/rGO (5)	15	10	75	100
8	Pd@Pt/rGO (3)	15	20	90	100
9	Pd@Pt/rGO (5)	15	20	25	<sup>c</sup>
10	Pd@Pt/rGO (5)	30	20	67	<sup>d</sup>
11	Pt/rGO (5)	15	20	20	
12	Pd/rGO (5)	15	20	57	
13	Pt/rGO (2.5) + Pd/rGO (2.5)	15	20	37	
14		15	20	NR	
15	rGO (5)	15	20	NR	
16	Pd@Pt/rGO (5)	15		NR	
17	Pd@Pt/rGO (5)	15		NR	<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Reaction conditions: 3-bromoaniline (0.1 mmol), ethanol (1 mL), MW, 90 °C. <sup>b</sup>Determined using GC. <sup>c</sup>60 °C. <sup>d</sup>Conventional heating at 90 °C without MW. <sup>e</sup>2-Propanol as solvent. NR = no reaction.

rGO support suppresses agglomeration,<sup>70</sup> which certainly helps to improve the catalytic activity comparative to their components (Pd@Pt, Pt-rGO, Pd-rGO, and their physical mixture as well). It is also supported by zeta potential studies (rGO = −31.86 and Pd@Pt/rGO = −24.06), which show strong electronic interactions, to bind core–shell nanoparticles onto the surface, thereby minimizing the chance of agglomeration. The use of an alternative hydrogen donor, 2-propanol (IPA), also remained unsuccessful for the dehalogenation process (Table 1, entry 17).

With the optimized procedure, a variety of chloro-, bromo-, and iodo-substituted substrates were investigated for the dehalogenation reaction using Pd@Pt/rGO as a catalyst. During our investigation, we observed that the dehalogenating tendency follows the pattern  $F \ll Cl < Br < I$ . The apparent inertness of fluoro-substituents can be explained via the better overlap between phenyl C and F, resulting in stronger bonds, leading to an unfavorable oxidative addition process. The steric hindrance around the dehalogenation center requires additional time, as exemplified by 2-chloroaniline substituents (Table 2, entry 2). The difference in reactivity among the halogens can be exploited for the selective deiodination of 4-iodo-3-chloroaniline substrate to afford only 3-chloroaniline with 97% selectivity (Table 2, entry 4). We also explored this approach in the presence of other functionalities such as −OMe, −CN, and −Ph, which are tolerated well to yield excellent conversions of corresponding dehalogenated products (Table 2, entries 5–7). Moreover, 2-chloropyridine yielded excellent conversion and selectivity (Table 2, entry 8). We further extended this study toward one-pot reduction–dehalogenation procedures. Under the same reaction conditions, 3-bromo-1-nitrobenzene can be converted to aniline quantitatively, and in the case of methyl-4-bromocinnamate substrate, complete reduction–dehalogenation was observed to afford methyl-3-phenylpropanoate (Table 2, entries 9 and 10). Depending on the various conditions,<sup>50</sup>

reducing agents,<sup>51–53</sup> catalysts,<sup>54</sup> and also support materials<sup>55–57</sup> (especially when there is no report on core–shell nanocatalysts for such a reaction), it was relatively difficult to compare the activity. However, to the best of our knowledge, this reaction condition and the catalysts stand out separately as one of best methods for catalytic aromatic dehalogenation.

Furthermore, the catalytic efficiency of Pd@Pt/rGO catalyst was also evaluated for the reduction of olefins/alkynes. Initially, the reaction condition was optimized using styrene as a model substrate and hydrazine hydrate as reducing agent, in the presence of varying amounts of Pd@Pt/rGO catalyst in ethanol at 60 °C for 30 min (Table S2). No reaction was observed without hydrazine hydrate, indicating that the catalytic system is unable to perform in ethanol, employed as a hydrogen donor (Table S2, entry 1). Only 3% conversion was observed in the presence of hydrazine alone (without the catalyst), and use of rGO under the same condition afforded 15% conversion (Table S2, entries 2 and 3). This result is in agreement with recently reported metal-free catalysis using carbon-based materials where the functionalities and the presence of impurities were suggested to be responsible for catalysis.<sup>58,59</sup> The combination of Pd@Pt/rGO (8 mg) with hydrazine hydrate (30 μL) was sufficient to afford ethylbenzene in excellent conversion (97%) within 30 min (Table S2, entry 4). To compare the synergistic effect between each component, several control experiments were performed. In the case of Pd@Pt core–shell nanoparticles (without rGO support), 60% conversion was obtained, while Pd/rGO and Pt/rGO afforded conversions of 52% and 28%, respectively (Table S2, entries 5–7). The physical mixture of Pt/rGO and Pd/rGO offers little improvement and provides 72% conversion (Table S2, entry 8). On the basis of the aforementioned results, it is evident that cooperativity and synergy between individual components of Pd@Pt/rGO enhance the superiority of the catalysts for the reduction reaction.

Under the optimized reaction conditions, several substituted styrenes were investigated to check the versatility of the catalysts (Table 3). The electron-donating substituents at the para position (−OMe and −Me) afforded excellent conversion and selectivity (Table 3, entries 2 and 3). The meta-substituted styrene offers good-to-moderate conversion (Table 3, entry 4), while the sterically bulky *trans*-β-methylstyrene required longer time to attain 90% conversion (Table 3, entry 5). When methylphenylacetylene was used as substrate, 85% conversion with 95% selectivity toward *cis*-β-methylstyrene was achieved due to the *cis*-hydrogenation from the hydrazine/diimide (Table 3, entry 6).

The reusability of catalyst is a key factor for its sustainable value in heterogeneous catalysis. Generally, in the case of Pd- or Pt-containing catalytic systems, extra care is needed (nitrogen atmosphere) during the filtration/separation of Pd/C or Pt/C to avoid a fire hazard. However, in the case of Pd@Pt/rGO, we find that the catalyst system is very stable and, hence, can be easily separated by centrifugation, and could be recycled several times without significant loss of activity. The nanocatalysts Pd@Pt/rGO have been tested for recyclability using 3-bromoaniline as a substrate, and we observed that the catalysts can be recycled at least 5 times without loss of activity and selectivity (Figure 5). The rGO support aided not only in enhancing the scalability of the procedure but also the recovery of the catalysts after the reaction, which often arises as a concern for core–shell NPs. Additionally, XRD (Figure 2A), XPS analysis (Figure S4A–C), and TEM image (Figure S4D) of the recovered catalysts revealed that the composition and morphology of the Pd@Pt/rGO core–



Table 2. Substrate Scope for Dehalogenation Reactions<sup>a</sup>

$\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$

Entry	Substrate	Product	Conv. (%) <sup>b</sup>	Sel. (%) <sup>b</sup>
1.			5	100
2.			>99	100 <sup>c</sup>
3.			>99	100
4.			99	97
5.			>99	100
6.			>99	100
7.			>99	100
8.			>99	100
9.			>99	100 <sup>d</sup>
10.			99	100 <sup>d,e</sup>

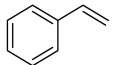
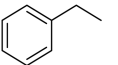
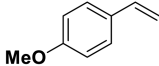
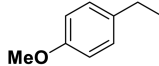
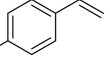
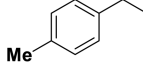
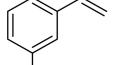
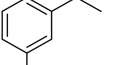
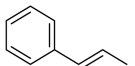
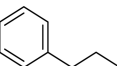
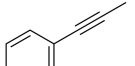
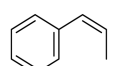
<sup>a</sup>Reaction conditions: substrate (0.1 mmol), ethanol (1 mL), 20  $\mu\text{L}$  of hydrazine hydrate, MW, Pd@Pt/rGO (5 mg), 90  $^{\circ}\text{C}$ , 15 min. <sup>b</sup>Determined using GC. <sup>c</sup>30 min. <sup>d</sup>30  $\mu\text{L}$  of hydrazine hydrate. <sup>e</sup>20 min.

shell nanocatalysts remain unchanged even after 5 cycles. The ICP-MS analysis of the supernatant solution after the fifth cycle showed only 0.001 mmol of metal leaching.

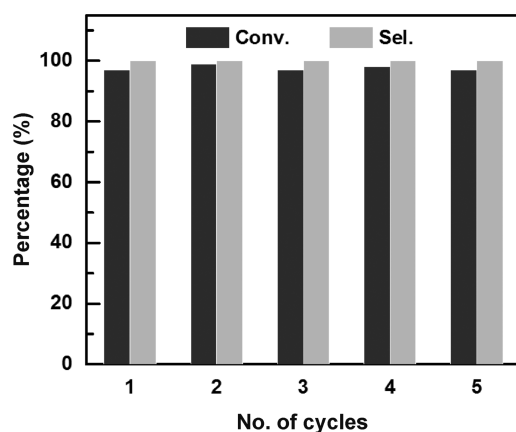
On the basis of the available data and the precedence,<sup>71</sup> the tentative mechanism of the reaction has been proposed (Figure 6), which involves the decomposition of hydrazine on the

nanoparticle surface, to form metal hydride in the first step (step 1). The fact that the reaction does not work without the presence of metal nanoparticles suggests that the rGO matrix possibly aids the adsorption of the hydrazine, thus increasing its local concentration and facilitating the decomposition rate. In this case, the presence of core-shell nanoparticles offers a significant

Table 3. Catalytic Reductions of Olefins/Alkynes<sup>a</sup>

Entry	Substrate	Product	Time (h)	Conv. (%) <sup>b</sup>	Sel. (%) <sup>b</sup>
1.			0.5	97	100
2.			"	>99	"
3.			"	96	"
4.			1.5	>99	100
5.			1.5	90	100
6.			3	85	95

<sup>a</sup>Reaction conditions: 0.1 mmol substrate, 30  $\mu$ L of hydrazine hydrate, 800  $\mu$ L of ethanol, 8 mg of Pd@Pt/rGO. <sup>b</sup>On the basis of GC.

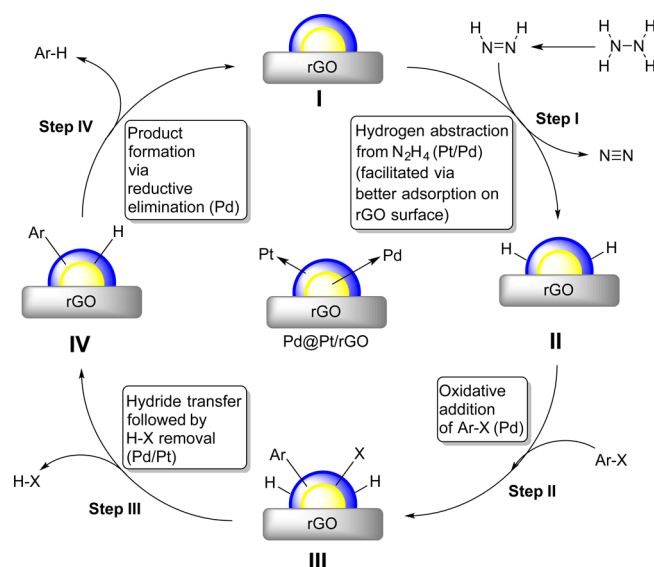


**Figure 5.** Recyclability test of Pd@Pt/rGO for dehalogenation. Reaction conditions: 3-bromoaniline (0.5 mmol), ethanol (5 mL), 100  $\mu$ L of hydrazine hydrate, MW, Pd@Pt/rGO (25 mg), 90 °C, 15 min. The conversion and selectivity were determined using GC.

advantage, presumably because of facile decomposition of the hydrazine at the interface. After the initial adsorption, the subsequent oxidative addition of the aryl halide occurs on the nanoparticle surface to form II (step II), followed by hydride transfer leading to III (step III); expulsion of hydrogen halide assisted the formation of aryl hydride complex (IV) on the nanoparticle surface (step IV). Often, the removal of hydrogen halide is aided by an external base, and we believe the excess hydrazine and/or the surface functionalities on rGO in the reaction mixture can also serve as a base. In the final step, the reductive elimination of the product leads to the resting state (I) of the catalyst, allowing the catalytic cycle to continue.

## CONCLUSION

In summary, we have demonstrated a simple MW-assisted, one-pot scalable synthesis of rGO-embedded Pd@Pt core-shell nanoparticles and demonstrated their utility as nanocatalysts for



**Figure 6.** Proposed mechanism of the catalytic dehalogenation with developed Pd@Pt/rGO catalyst.

the reduction of olefins and in aromatic dehalogenation reactions. The superiority of the catalysts can be attributed to the synergistic effect among the individual components. Importantly, the sustainable catalyst system is versatile, very stable, can be easily separated by centrifugation, and could be recycled several times without loss of activity; commercial systems containing Pd or Pt (Pd/C, Pt/C) need extra care during the catalysis as well as their separation to avoid a fire hazard. Given the recent upsurge in the field of nanocatalysis, especially evolving from the hybrid nanostructures, catalysts like Pd@Pt/rGO may show added promise for more selective functionalizations of organic compounds, exploiting their versatility, high yields, selectivity, recyclability, and synergistic action of individual components.

## METHODS

**Preparation of Pd@Pt/rGO Nanostructure.** An aqueous solution of  $K_2PtCl_6$  (3 mL, 48 mM),  $K_2PdCl_4$  (1 mL, 48 mM), and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB, 50 mL, 20 mM) was taken in a conical flask (250 mL) and was stirred at room temperature for 10 min followed by the addition of 50 mg of graphene oxide (GO). The reaction mixture was stirred for 10 min, and then the solution pH was adjusted to  $\sim 9$  using a 0.1 M NaOH solution. The resultant mixture was stirred for another 5 min followed by the addition of ascorbic acid (352 mg). The stirring was continued for an additional 10 min and was followed by heating in a MW oven at 250 W for 3 min. The reaction mixture turned into a brown–black solution, indicating the formation of nanostructures. The Pd@Pt/rGO nanostructure was obtained by centrifugation, washed several times with distilled water, and dried under a vacuum oven at 60 °C for 12 h. This procedure is followed similarly for the synthesis of Pt/rGO and Pd/rGO and is representative of the procedure for the synthesis of Pd@Pt/rGO.

**General Procedure for the Dehalogenation.** In a 10 mL MW vial, equipped with a magnetic stirrer, 0.1 mmol of substrate, 5 mg of Pd@Pt/rGO, and 1 mL of EtOH were mixed, to which 20  $\mu$ L of hydrazine hydrate was added. The reaction was irradiated using MW (850 W) at 90 °C for 15 min. On completion of the reaction, the contents were diluted with ethanol, the catalyst was filtered, and the crude reaction mixture was analyzed using GC.

**General Procedure for the Reduction of Olefins.** In a 10 mL round-bottom flask, equipped with a magnetic stirrer, 0.1 mmol of substrate, 8 mg of Pd@Pt/rGO, and 800  $\mu$ L of EtOH were mixed, to which 30  $\mu$ L of hydrazine hydrate was added. The flask was sealed with rubber septa and heated at 60 °C for 30 min. The reaction contents were diluted with ethanol, the catalyst was filtered, and the crude reaction mixture was analyzed using GC.

**Recyclability Studies.** In a 30 mL MW vial, equipped with a magnetic stirrer, 0.5 mmol of substrate, 25 mg of Pd@Pt/rGO, and 5 mL of EtOH were mixed, to which 100  $\mu$ L of hydrazine hydrate were added. The reaction mixture was irradiated under MW (850 W) at 90 °C for 15 min. After completion of the reaction, the catalyst was centrifuged, washed with ethanol (5  $\times$  2 mL) to remove organics, and dried under vacuum at 60 °C before using it for the next cycle.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.6b13138.

Detailed information about instruments and characterization techniques; TEM images of the materials using various reducing agents; time-dependent formation mechanism of Pd@Pt/rGO; table including structural information after Rietveld refinement of sample rGO-Pt@Pd; optimization table for styrene reduction; and C 1s XPS spectra and TEM images of recycled catalysts (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: manoj.gawande@upol.cz.

\*E-mail: radek.zboril@upol.cz.

### ORCID

Manoj B. Gawande: 0000-0003-1575-094X

Rajender S. Varma: 0000-0001-9731-6228

Radek Zboril: 0000-0002-3147-2196

### Author Contributions

†A.G. and A.K.R. contributed equally.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305) and the assistance provided by the Research Infrastructure NanoEnviCz, supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under Project No. LM2015073. The authors thank Ms. J. Straska from the Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc, Czech Republic, for TEM analysis.

## REFERENCES

- (1) Zhang, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano* 2015, 9 (10), 9451–9469.
- (2) Li, X. H.; Zhu, J. M.; Wei, B. Q. Hybrid Nanostructures of Metal/Two-Dimensional Nanomaterials for Plasmon-Enhanced Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45 (11), 3145–3187.
- (3) Zeng, S. W.; Baillargeat, D.; Ho, H. P.; Yong, K. T. Nanomaterials Enhanced Surface Plasmon Resonance for Biological and Chemical Sensing Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (10), 3426–3452.
- (4) Chen, X. B.; Li, C.; Gratzel, M.; Kostecky, R.; Mao, S. S. Nanomaterials for Renewable Energy Production And Storage. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41 (23), 7909–7937.
- (5) Zhang, Q. F.; Uchaker, E.; Candelaria, S. L.; Cao, G. Z. Nanomaterials for Energy Conversion and Storage. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (7), 3127–3171.
- (6) Khin, M. M.; Nair, A. S.; Babu, V. J.; Murugan, R.; Ramakrishna, S. A Review on Nanomaterials for Environmental Remediation. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5 (8), 8075–8109.
- (7) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Felpin, F. X.; Asefa, T.; Huang, X. X.; Silva, R.; Zou, X. X.; Zboril, R.; Varma, R. S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Review Catalysis. *Chem. Rev.* 2016, 116 (6), 3722–3811.
- (8) Sharma, R. K.; Sharma, S.; Dutta, S.; Zboril, R.; Gawande, M. B. Silica-Nanosphere-Based Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials: Synthesis, Functionalization and Applications in Catalysis. *Green Chem.* 2015, 17 (6), 3207–3230.
- (9) Zhang, Y.; Shu, H.; Chang, G.; Ji, K.; Oyama, M.; Liu, X.; He, Y. Facile Synthesis of Palladium–Graphene Nanocomposites and their Catalysis for Electro-Oxidation of Methanol and Ethanol. *Electrochim. Acta* 2013, 109, 570–576.
- (10) Shi, J. On The Synergetic Catalytic Effect in Heterogeneous Nanocomposite Catalysts. *Chem. Rev.* 2013, 113 (3), 2139–2181.
- (11) Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* 2005, 105 (4), 1025–1102.
- (12) Zaera, F. Shape-Controlled Nanostructures in Heterogeneous Catalysis. *ChemSusChem* 2013, 6 (10), 1797–1820.
- (13) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Asefa, T.; Guo, H. Z.; Biradar, A. V.; Peng, D. L.; Zboril, R.; Varma, R. S. Core-Shell Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis and Electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44 (21), 7540–7590.
- (14) Gu, J.; Zhang, Y. W.; Tao, F. Shape Control of Bimetallic Nanocatalysts through Well-Designed Colloidal Chemistry Approaches. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41 (24), 8050–8065.
- (15) Lim, B.; Wang, J. G.; Camargo, P. H. C.; Jiang, M. J.; Kim, M. J.; Xia, Y. N. Facile Synthesis of Bimetallic Nanoplates Consisting of Pd Cores and Pt Shells Through Seeded Epitaxial Growth. *Nano Lett.* 2008, 8 (8), 2535–2540.
- (16) Hsia, C.-F.; Madasu, M.; Huang, M. H. Aqueous Phase Synthesis of Au–Cu Core–Shell Nanocubes and Octahedra with Tunable Sizes and Noncentrally Located Cores. *Chem. Mater.* 2016, 28 (9), 3073–3079.
- (17) Song, H. M.; Anjum, D. H.; Sougrat, R.; Hedhili, M. N.; Khashab, N. M. Hollow Au@Pd and Au@Pt Core-Shell Nanoparticles as Electrocatalysts for Ethanol Oxidation Reactions. *J. Mater. Chem.* 2012, 22 (48), 25003–25010.

- (18) Hong, J. W.; Kang, S. W.; Choi, B. S.; Kim, D.; Lee, S. B.; Han, S. W. Controlled Synthesis of Pd-Pt Alloy Hollow Nanostructures with Enhanced Catalytic Activities for Oxygen Reduction. *ACS Nano* **2012**, *6* (3), 2410–2419.
- (19) Zhang, H.; Yin, Y. J.; Hu, Y. J.; Li, C. Y.; Wu, P.; Wei, S. H.; Cai, C. X. Pd@Pt Core-Shell Nanostructures with Controllable Composition Synthesized by a Microwave Method and Their Enhanced Electro-catalytic Activity toward Oxygen Reduction and Methanol Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (27), 11861–11867.
- (20) Datta, K. J.; Datta, K. K. R.; Gawande, M. B.; Ranc, V.; Cepe, K.; Malgras, V.; Yamauchi, Y.; Varma, R. S.; Zboril, R. Pd@Pt Core-Shell Nanoparticles with Branched Dandelion-like Morphology as Highly Efficient Catalysts for Olefin Reduction. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (5), 1577–1581.
- (21) Hoseini, S. J.; Bahrami, M.; Dehghani, M. Formation of Snowman-Like Pt/Pd Thin Film And Pt/Pd/Reduced-Graphene Oxide Thin Film at Liquid-Liquid Interface by use of Organometallic Complexes, Suitable for Methanol Fuel Cells. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13796–13804.
- (22) Liu, J.-H.; Wang, A.-Q.; Chi, Y.-S.; Lin, H.-P.; Mou, C.-Y. Synergistic Effect in an Au–Ag Alloy Nanocatalyst: CO Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 40–43.
- (23) Zhang, Y.; Chang, G.; Shu, H.; Oyama, M.; Liu, X.; He, Y. Synthesis of Pt–Pd Bimetallic Nanoparticles Anchored on Graphene for Highly Active Methanol Electro-Oxidation. *J. Power Sources* **2014**, *262*, 279–285.
- (24) Lim, B.; Jiang, M. J.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X. M.; Zhu, Y. M.; Xia, Y. N. Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction. *Science* **2009**, *324* (5932), 1302–1305.
- (25) Zhang, H.; Jin, M. S.; Wang, J. G.; Kim, M. J.; Yang, D. R.; Xia, Y. N. Nanocrystals Composed of Alternating Shells of Pd and Pt Can Be Obtained by Sequentially Adding Different Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (27), 10422–10425.
- (26) Liu, Y.; Chi, M. F.; Mazumder, V.; More, K. L.; Soled, S.; Henao, J. D.; Sun, S. H. Composition-Controlled Synthesis of Bimetallic PdPt Nanoparticles and Their Electro-oxidation of Methanol. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4199–4203.
- (27) Kobayashi, H.; Yamauchi, M.; Kitagawa, H.; Kubota, Y.; Kato, K.; Takata, M. Hydrogen Absorption in the Core/Shell Interface of Pd/Pt Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (6), 1818–1819.
- (28) Xie, S. F.; Choi, S. I.; Lu, N.; Roling, L. T.; Herron, J. A.; Zhang, L.; Park, J.; Wang, J. G.; Kim, M. J.; Xie, Z. X.; Mavrikakis, M.; Xia, Y. N. Atomic Layer-by-Layer Deposition of Pt on Pd Nanocubes for Catalysts with Enhanced Activity and Durability toward Oxygen Reduction. *Nano Lett.* **2014**, *14* (6), 3570–3576.
- (29) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (11), 6156–6214.
- (30) Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (9), 5464–5519.
- (31) Chen, H.; Li, Y.; Zhang, F.; Zhang, G.; Fan, X. Graphene Supported Au-Pd Bimetallic Nanoparticles with Core-Shell Structures and Superior Peroxidase-Like Activities. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (44), 17658–17661.
- (32) Cao, N.; Su, J.; Luo, W.; Cheng, G. Graphene Supported Ru@Co Core-Shell Nanoparticles as Efficient Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane and Methylamine Borane. *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 47–51.
- (33) Wang, R.; Li, H.; Feng, H.; Wang, H.; Lei, Z. Preparation of Carbon-Supported Core@Shell PdCu@PtRu Nanoparticles for Methanol Oxidation. *J. Power Sources* **2010**, *195* (4), 1099–1102.
- (34) He, W.; Jiang, H.; Zhou, Y.; Yang, S.; Xue, X.; Zou, Z.; Zhang, X.; Akins, D. L.; Yang, H. An Efficient Reduction Route for the Production of Pd–Pt Nanoparticles Anchored on Graphene Nanosheets for Use as Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Carbon* **2012**, *50* (1), 265–274.
- (35) Gawande, M. B.; Shelke, S. N.; Zboril, R.; Varma, R. S. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (4), 1338–1348.
- (36) Polshettiwar, V.; Varma, R. S. Aqueous Microwave Chemistry: A Clean and Green Synthetic Tool for Rapid Drug Discovery. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (8), 1546–1557.
- (37) Bilecka, I.; Niederberger, M. Microwave Chemistry for Inorganic Nanomaterials Synthesis. *Nanoscale* **2010**, *2* (8), 1358–1374.
- (38) Sun, C.-L.; Chang, C.-T.; Lee, H.-H.; Zhou, J.; Wang, J.; Sham, T.-K.; Pong, W.-F. Microwave-Assisted Synthesis of a Core–Shell MWCNT/GONR Heterostructure for the Electrochemical Detection of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid. *ACS Nano* **2011**, *5* (10), 7788–7795.
- (39) Harpeness, R.; Gedanken, A. Microwave Synthesis of Core–Shell Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles. *Langmuir* **2004**, *20* (8), 3431–3434.
- (40) Tucek, J.; Blonski, P.; Sofer, Z.; Simek, P.; Petr, M.; Pumera, M.; Otyepka, M.; Zboril, R. Sulfur Doping Induces Strong Ferromagnetic Ordering in Graphene: Effect of Concentration and Substitution Mechanism. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (25), 5045–5053.
- (41) Jayaramulu, K.; Datta, K. K. R.; Rosler, C.; Petr, M.; Otyepka, M.; Zboril, R.; Fischer, R. A. Biomimetic Superhydrophobic/Superoleophilic Highly Fluorinated Graphene Oxide and ZIF-8 Composites for Oil-Water Separation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (3), 1178–1182.
- (42) Tucek, J.; Sofer, Z.; Bousa, D.; Pumera, M.; Hola, K.; Mala, A.; Polakova, K.; Havrdova, M.; Cepe, K.; Tomanec, O.; Zboril, R. Air-Stable Superparamagnetic Metal Nanoparticles Entrapped in Graphene Oxide Matrix. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12879.
- (43) Gawande, M. B.; Zboril, R.; Malgras, V.; Yamauchi, Y. Integrated Nanocatalysts: A Unique Class of Heterogeneous Catalysts. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (16), 8241–8245.
- (44) Rath, A. K.; Gawande, M. B.; Pechousek, J.; Tucek, J.; Aparicio, C.; Petr, M.; Tomanec, O.; Krikavova, R.; Travnicek, Z.; Varma, R. S.; Zboril, R. Maghemite Decorated With Ultra-Small Palladium Nanoparticles (Gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd): Applications In The Heck-Mizoroki Olefination, Suzuki Reaction and Allylic Oxidation of Alkenes. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2363–2373.
- (45) Gawande, M. B.; Rath, A. K.; Tucek, J.; Safarova, K.; Bundaleski, N.; Teodoro, O. M. N. D.; Kvittek, L.; Varma, R. S.; Zboril, R. Magnetic Gold Nanocatalyst (Nanocat-Fe-Au): Catalytic Applications for the Oxidative Esterification and Hydrogen Transfer Reactions. *Green Chem.* **2014**, *16* (9), 4137–4143.
- (46) Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds. *Chem. Rev.* **1985**, *85* (2), 129–170.
- (47) Pieber, B.; Cox, D. P.; Kappe, C. O. Selective Olefin Reduction in Thebaine Using Hydrazine Hydrate and O<sub>2</sub> under Intensified Continuous Flow Conditions. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (2), 376–385.
- (48) Hu, H.; Xin, J. H.; Hu, H.; Wang, X.; Miao, D.; Liu, Y. Synthesis and Stabilization of Metal Nanocatalysts for Reduction Reactions - A Review. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (21), 11157–11182.
- (49) Boyer, S. K. Process For Dehalogenation of Aryl and Alpha-Araliphatic Halides. U.S. Patent 4618686 A, 1986.
- (50) Chapelle, M. R.; Kent, B. B.; Jones, J. R.; Lu, S.-Y.; Morgan, A. D. Development of Combined Microwave-Enhanced Labelling Procedures for Maximizing Deuterium Incorporation. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (29), 5117–5118.
- (51) Ruehling, A.; Rakers, L.; Glorius, F. Long Alkyl Chain NHC Palladium Complexes for the Amination and Hydrodehalogenation of Aryl Chlorides in Lipophilic Media. *ChemCatChem* **2016**, DOI: 10.1002/cctc.201600963.
- (52) Arcadi, A.; Cerichelli, G.; Chiarini, M.; Vico, R.; Zorzan, D. Pd/C-Catalyzed Transfer Reduction of Aryl Chlorides with Sodium Formate in Water. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 3404–3407.

(53) Cellier, P. P.; Spindler, J.-F.; Taillefer, M.; Cristau, H.-J. Pd/C-Catalyzed Room-Temperature Hydrodehalogenation of Aryl Halides with Hydrazine Hydrochloride. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (38), 7191–7195.

(54) Ma, X.; Liu, S.; Liu, Y.; Gu, G.; Xia, C. Comparative Study on Catalytic Hydrodehalogenation Of Halogenated Aromatic Compounds Over Pd/C And Raney Ni Catalysts. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25068.

(55) Kim, J. Y.; Jo, Y.; Lee, S.; Choi, H. C. Synthesis Of Pd-CNT Nanocomposites and Investigation of Their Catalytic Behavior in the Hydrodehalogenation of Aryl Halides. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (46), 6290–6292.

(56) Keane, M. A. Supported Transition Metal Catalysts for Hydrodechlorination Reactions. *ChemCatChem* **2011**, *3* (5), 800–821.

(57) Hara, T.; Mori, K.; Oshiba, M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. Highly Efficient Dehalogenation Using Hydroxyapatite-Supported Palladium Nanocluster Catalyst with Molecular Hydrogen. *Green Chem.* **2004**, *6* (10), 507–509.

(58) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (12), 6179–6212.

(59) Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes in the Absence of Metals as Carbocatalysts for Selective Acetylene Hydrogenation and Alkene Hydrogenation. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5291.

(60) Zhang, H.; Yin, Y.; Hu, Y.; Li, C.; Wu, P.; Wei, S.; Cai, C. Pd@Pt Core-Shell Nanostructures with Controllable Composition Synthesized by a Microwave Method and Their Enhanced Electrocatalytic Activity toward Oxygen Reduction and Methanol Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (27), 11861–11867.

(61) Pocklanova, R.; Rathi, A. K.; Gawande, M. B.; Datta, K. K. R.; Ranc, V.; Cepe, K.; Petr, M.; Varma, R. S.; Kvitek, L.; Zboril, R. Gold Nanoparticle-Decorated Graphene Oxide: Synthesis and Application in Oxidation Reactions under Benign Conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *424*, 121–127.

(62) Wei, Z.; Pan, R.; Hou, Y.; Yang, Y.; Liu, Y. Graphene-Supported Pd Catalyst for Highly Selective Hydrogenation of Resorcinol to 1, 3-Cyclohexanedione through Giant  $\Pi$ -Conjugate Interactions. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 15664.

(63) Li, H.-H.; Ma, S.-Y.; Fu, Q.-Q.; Liu, X.-J.; Wu, L.; Yu, S.-H. Scalable Bromide-Trigged Synthesis of Pd@Pt Core-Shell Ultrathin Nanowires with Enhanced Electrocatalytic Performance toward Oxygen Reduction Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (24), 7862–7868.

(64) Thermo Fisher Scientific, Inc. <http://xpssimplified.com/elements/carbon.php> (accessed Dec 27, 2016).

(65) Boekman, F.; Gogoll, A.; Pettersson, L. G. M.; Bohman, O.; Siegbahn, H. O. G. Electronic Structure of Catalytically Important Palladium Complexes Studied by Photoelectron Spectroscopy. *Organometallics* **1992**, *11* (5), 1784–1788.

(66) Wagner, C. D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy with X-Ray Photons of Higher Energy. *J. Vac. Sci. Technol.* **1978**, *15* (2), 518–523.

(67) Moulder, J. F.; Chastain, J. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation: 1992.

(68) Myazaki, K.; Enoguchi, M.; Kawahara, S. Catalysts for Reductive Dehalogenation of Perhalocarbons. JP06298680A, 1994.

(69) Xue, F.-L.; Qi, J.; Peng, P.; Mo, G.-Z.; Wang, Z.-Y. An Efficient and Selective Pd-Catalyzed Dehalogenation Reaction. *Lett. Org. Chem.* **2014**, *11* (1), 64–79.

(70) Wang, J.; Qin, Y.-L.; Liu, X.; Zhang, X.-B. In Situ Synthesis of Magnetically Recyclable Graphene-Supported Pd@Co Core-Shell Nanoparticles as Efficient Catalysts for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12468–12470.

(71) Modak, A.; Maiti, D. Metal Catalyzed Defunctionalization Reactions. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (1), 21–35.

Article

# Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions

Radka Pocklanová<sup>1</sup>, Indrajeet R. Warkad<sup>2</sup>, Robert Pucek<sup>1</sup>, Anna Balzerová<sup>3</sup>, Aleš Panáček<sup>1</sup>, Ravishankar G. Kadam<sup>3</sup>, Libor Kvítek<sup>1</sup>  and Manoj B. Gawande<sup>2,3,\*</sup> 

<sup>1</sup> Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. Listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic; radka.pocklanova@upol.cz (R.P.); robert.pucek@upol.cz (R.P.); ales.panacek@upol.cz (A.P.); libor.kvitek@upol.cz (L.K.)

<sup>2</sup> Department of Industrial and Engineering Chemistry, Institute of Chemical Technology, Mumbai, Marathwada Campus, Jalna 431203, Maharashtra, India; chy18ir.warkad@stumarj.ictmumbai.edu.in

<sup>3</sup> Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Czech Advanced Technology and Research Institute, Palacký University Olomouc, Šlechtitelů 241/27, 779 00 Olomouc, Czech Republic; anna.balzerova@upol.cz (A.B.); ravishankarganpatrao.kadam@upol.cz (R.G.K.)

\* Correspondence: mb.gawande@marj.ictmumbai.edu.in

**Abstract:** A nanocatalyst comprising ultra-small palladium nanoparticles supported on nanodiamonds (ultra-small Pd/rNDs) was fabricated via a reduction of palladium (II) salt on oxidized nanodiamond. The prepared catalyst was characterized using XRD, XPS, ICP-MS, AAS, and TEM/HRTEM techniques, including STEM-EDS chemical mapping, which revealed that the modified material is a combination of reduced nanodiamond decorated with palladium nanoparticles. The as-prepared and well-characterized ultra-small Pd supported on rNDs displayed superb catalytic activity for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions at low temperature without any toxic solvents, to obtain the respective products in good-to-excellent yields (75–98%). The catalyst was easily separated from the reaction solution and was reused four times without loss of catalytic activity or chemical stability.

**Keywords:** nanocatalysis; heterogeneous catalysts; Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions; ultra-small Pd; C–C bond formations



**Citation:** Pocklanová, R.; Warkad, I.R.; Pucek, R.; Balzerová, A.; Panáček, A.; Kadam, R.G.; Kvítek, L.; Gawande, M.B. Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catalysts* **2024**, *14*, 53. <https://doi.org/10.3390/catal14010053>

Academic Editor: Alain Roucoux

Received: 11 December 2023

Revised: 4 January 2024

Accepted: 8 January 2024

Published: 12 January 2024



**Copyright:** © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Over the last thirty years, cross-coupling reactions mediated by palladium named after Suzuki, Heck, Negishi, Miyaura, Kumada, Stille, Mizoroki, and Sonogashira have transformed synthetic organic chemistry from a sequential pattern of slow, consecutive reaction steps with protected substrates to the parallel production of vital precursors which are linked jointly at a later stage in the procedure [1,2]. This is achievable because, in addition to their broad adaptability, these reactions are typically tolerant of the existence of functional groups in the coupling partners, avoiding the need for tedious procedures to protect and deprotect functional groups in the reagents. A homogeneous Pd catalyst, in general, facilitates the reaction between different carbon nucleophiles and a less reactive organic electrophile, usually aryl halides [3]. However, homogeneous cross-coupling processes have significant drawbacks, including poor reusability of the costly catalyst, and contamination of palladium in the end product [4]. Removing palladium residual from a pharmaceutical material in order to reduce its amount to the maximum accepted concentration limit requires a time-consuming and expensive purifying process [5]. Effective heterogenization of the palladium catalytic species is obviously needed to produce selective and reusable solid catalysts. This is necessary to avoid or limit product contamination that results from using costly, non-reusable homogeneous Pd catalysts and their undesirable propensity to persist in the end products.

As a synthetic approach, transition metal-catalysis is important in the development of industrial reactions, particularly in the synthesis of fine chemicals. One of the most

beneficial reactions in the organic synthesis, along with double bond hydrogenation, is the catalytic creation of C-C bonds. Pd is the preferred metal for these processes, and since the 1970s, numerous homogeneous catalytic systems based on Pd (II) or Pd (0) have been explored, turning Pd into a crucial tool for complete synthesis and organic transformations [6,7]. As a result, industrial interest in Pd-catalyzed C-C bond formation has increased recently, leading to the issuance of several patents [8].

A new trend in heterogeneous catalysis is the modification of a neutral substrate with an active catalytic center to observe new possible materials with high catalytic performance [9]. Different forms of nanocarbon materials (fullerenes, nanotubes, nanodiamonds (NDs) and graphene) deliver the possibility to combine functions of ligand and substrate [10–13].

Carbon-carbon bond forming reactions, including Heck, Suzuki, Sonogashira, and many others, have rapidly become one of the most effective tools in organic synthesis for the assembly of highly-functionalized molecules [14–19]. These organic reactions are generally performed under homogeneous conditions, which involve ligands to increase the catalyst's stability and range of reactivity [20,21]. Homogeneous catalysis in cross-coupling reaction shows many disadvantages in large scale industrial and pharmaceutical synthesis due to low reusability issues, possible contamination of metal components in the products of the reaction, and complexity in catalyst separation from the reaction mixture [5,22,23]. To overcome these issues, a promising solution is to use solid support for metal deposition to employ an efficient catalyst providing unique stability, reactivity, and recyclability [24–26].

Cross-coupling reactions are extremely significant transformations with numerous applications, including pharmaceutical synthesis and medicinal chemistry [27,28]. The Suzuki-Miyaura reaction is the most commonly used cross-coupling reaction in industry [29,30]. In the Suzuki-Miyaura reaction, organic electrophiles including triflates, aryl, and alkenyl or alkynyl halides are combined with organoboron compounds in the presence of a base [31]. Akira Suzuki and co-workers first reported the Suzuki-Miyaura reaction in 1979, and it is now among the most extensively utilized cross-coupling reactions for the synthesis of biphenyls because it is scalable and has high functional group tolerance for application in industrial processes [29,32]. Most of the Suzuki-Miyaura coupling processes use palladium catalysts, which are extremely reactive but costly due to palladium scarcity [15,21]. Palladium salts are more expensive, and natural reserves will ultimately run out because palladium is a non-abundant platinum group metal [33]. Palladium content should ideally be recovered at the end of the reaction to improve the sustainability and environmental friendliness of palladium-catalyzed cross-coupling processes [34]. To reduce the high costs, extensive research has been conducted on strategies for recovering palladium content from used catalysts [35]. Palladium-catalyzed processes may become more sustainable and "greener" with the use of catalyst recycling techniques [36]. Recycling palladium catalysts is highly desirable since it allows for the recovery and reuse of "active" Pd species. Moreover, separate "heterogeneous" and immobilized Suzuki catalysts have been reported in earlier research [37].

To date, numerous studies have been undertaken to develop new nanocatalysts for organic coupling reactions in which supports are based on polymers [38], cellulose [39,40], zeolites [41], inorganic oxides [42–44], and activated carbons [45,46]. Additionally, in recent years, carbon composites such as graphene [47–49], nanotubes [50,51], and NDs [52–55] have attracted attention due to their specific properties for advanced catalytic applications, especially their good thermal stability and high surface area. Due to their high surface area, nanosized particles, high chemical stability, different carbonyl functional groups, unsaturated bonds on their surface, and superhardness, diamond nanoparticles (NDs) are intriguing candidates for numerous applications. In particular, they have attracted a lot of attention as a promising catalyst material [55,56]. The NDs as a unit contain diamond nanocrystal 4–5 nm in diameter and possess an onion-like carbon shape with many functional groups [57,58]. Recently, many interesting research works have been published that show the important role of NDs in catalysis fields [59,60].

Notably, NDs have been found as a catalyst in a variety of gas and liquid phase reactions, where NDs have been used as a catalyst with or without supported metal [61]. In this context, metal deposition on NDs significantly improves catalytic activity and provides other promising values for these materials. The use of NDs as a heterogeneous catalyst is infrequent in comparison with other carbon materials (graphene, nanotubes, carbon dots etc.) [62,63]. Consequently, nanodiamond supported metal nanoparticles including platinum, palladium, nickel, iron, copper, and gold have been described. These catalysts exhibited high catalytic activity in oxidative dehydrogenation [64,65], nitrobenzene reduction [66], aldol condensation [67], dehydration of alcohols [68], and hydrochlorination reactions [69,70].

Nanodiamond supported Palladium nanoparticles demonstrated promising catalytic activity in several important reactions, such as a hydrogenation deamination [55], hydrogenation [71], C=C and C≡C bonds, and hydroamination [72,73], where metal or surface groups perform important role as active sites of reactions. A detailed study of the literature shows that NDs are highly suitable as a robust support for the deposition of transition metal nanoparticles [74]. NDs have the ability to restrict agglomeration on the surface, with uniform dispersion of particles even via high temperature (600 °C) hydrogen reduction processes [75], and demonstrate high activity due to surface arrangement, and the nearly absolute absence of micropores [76,77].

Based on our continuing study examining carbon materials as substrates for chemical transformations, especially nanodiamond as a support with excellent properties, we describe the preparation of Pd/rNDs based on palladium nanoparticles (0) on oxidized nanodiamond and its superior catalytic activity in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction of aryl halide under benign conditions. This catalytic technique is an effective multistep synthetic processes utilizing toxic and complex compounds.

## 2. Results and Discussion

Typically, in the synthesis of Pd/rNDs, the nanodiamond support was first oxidized, and Pd nanoparticles were then immobilized via a reduction using PdCl<sub>2</sub> salt. The as-prepared Pd/rNDs catalyst's structural and morphological nature were investigated using several characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic absorption spectroscopy (AAS), microscopic techniques including transmission electron microscopy (TEM), inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and high-angle annular dark-field scanning electron microscopy (HAADF-STEM). (See SI for details of techniques).

Figure 1 displays the XRD pattern of a Pd/rND composite compared with a cubic XRD pattern of basic nanodiamond corresponding to the crystal planes of (111), (220), and (311). Pd NPs dispersed on NDs show other diffraction peaks at  $2\theta = 46.9^\circ$ ,  $54.8^\circ$ ,  $81.1^\circ$ , and  $99.4^\circ$  assigned to (111), (200), (220), and (311) crystal planes of Pd [78].

As shown in the wide-scan XPS spectra of Pd/rNDs in Figure 2a, we can observe sharp peaks corresponding to carbon and oxygen. Notably, an oxidized and reduced nanodiamond are compared in Figure 2b,c, which show the sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> ratio of C-C bonds of nanodiamond, and Figure 2c displays the peak of O=C-O at 288.3 eV. Figure 2d shows the 3d line of Pd<sup>0</sup> and PdO [79–81]. XPS data clearly indicate the presence of Pd<sup>0</sup>, with characteristic peaks at 334.42 and 339.69 eV, and for PdO at 336.67 and 341.93 eV. The Pd3d binding energy for pure Pd is approximately 334.4. When Pd is oxidized, the Pd3d moves from 335.42 to 336.67 eV; such an upward shift of more than 1 eV has also been found elsewhere [79,82]. The relative intensities of the Pd 3d lines indicate that approximately 83% of Pd corresponds to Pd<sup>0</sup> and 17% to PdO. The majority of Pd interacts with the surface of NDs in the Pd<sup>0</sup> form. The Pd<sup>0</sup> species are obtained during the reduction of Pd (II) to Pd<sup>0</sup> [81,83].



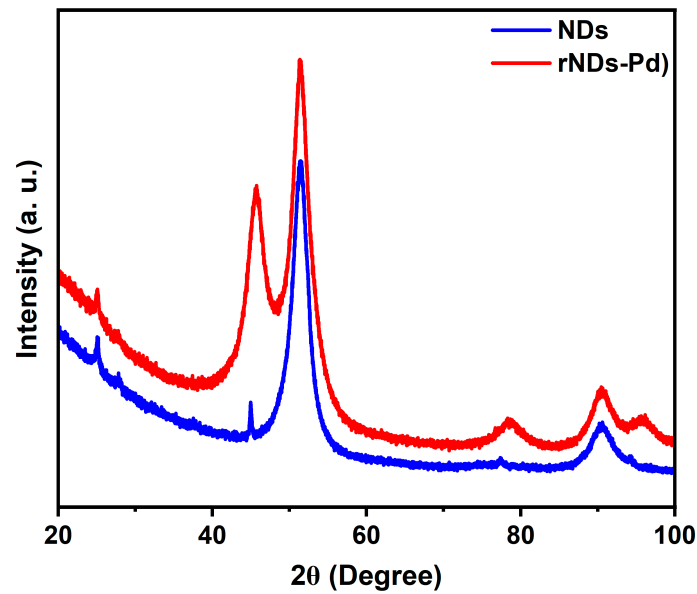


Figure 1. XRD analysis of NDs support and Pd/rNDs.

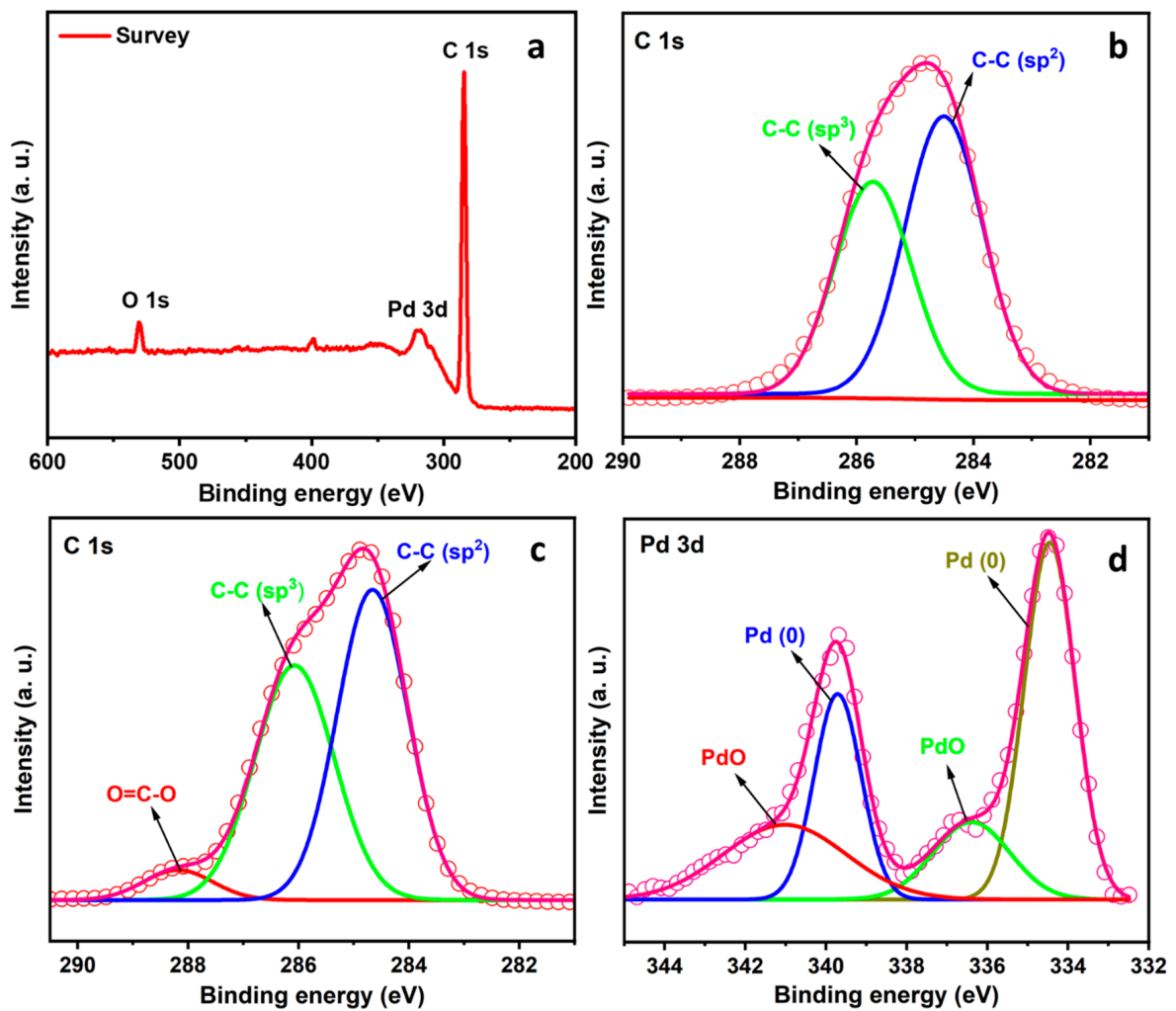
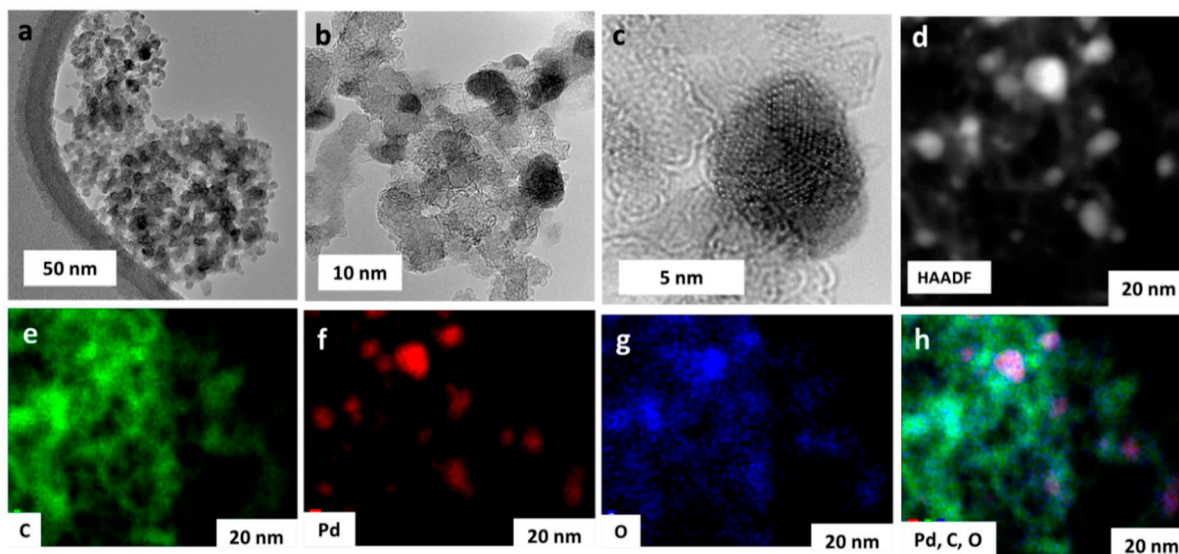


Figure 2. XPS spectra: (a) Survey spectrum of Pd/rNDs; (b) C 1s spectrum of ND (hollow nanodiamond as support); (c) C 1s spectrum of Pd/rNDs; and (d) Pd 3d spectrum.

TEM/HRTEM reveals that Pd NPs are homogeneously dispersed on the nanodiamond surface (Figure 3a–c). Spherical nanodiamond nanoparticles are small, <10 nm, and the size of Pd NPs was found to be  $5.3 \pm 0.6$  nm, homogeneously distributed on the nanodiamond surface without any agglomeration. The high-resolution image of the Pd/rNDs nanocomposite confirmed the oriented lattice of Pd NPs (Figure 3c). Along with TEM analysis, scanning electron microscopy with EDS analysis confirmed the structure, morphology, and elemental composition (see Figure S1). The HAADF-STEM analysis confirmed the presence of Pd, C, and O (Figure 3d–h). Pd NPs dominate in the form of Pd<sup>0</sup> on the surface; globular nanodiamond nanoparticles were also confirmed via XRD, TEM, HRTEM-HAADF, and XPS.



**Figure 3.** (a–c) TEM/HRTEM images of Pd/rNDs with gradual details of nanocomposite showing palladium nanoparticles; (d) HAADF-STEM image and corresponding EDS elemental mapping for (e) carbon, (f) palladium, (g) oxygen, and (h) carbon, palladium, and oxygen overlap.

The wt% palladium in Pd/rNDs nanocomposite was confirmed via ICP-MS, and the palladium content was valued as 6.5 wt%.

### 3. Materials and Methods

#### 3.1. Materials

Diamond (nanopowder, <10 nm particle size) was purchased from Sigma-Aldrich modified via PdCl<sub>2</sub> (Reagent Plus) by Sigma-Aldrich. In synthesis, acids were used (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: HNO<sub>3</sub>, sulphuric acid, 96% G.R. Lach: ner; nitric acid, 65% + pure, Penta, HCl, 35% G.R., Lach: ner). Acetone was purchased from Penta. Reducing agents (sodium borohydride and hydrazine) were purchased from Sigma-Aldrich, Saint Louise, USA. All other chemicals and solvents (aryl halide, potassium carbonate, boronic acid) used for organic reactions were purchased from Sigma-Aldrich and were used without any further purifications.

#### 3.2. General Procedure for the Preparation of Oxidized NDs

A sample of 45 mg of diamond (commercially available nanopowder, 636428-1g, Sigma-Aldrich) was suspended in a mixture of acids (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%): HNO<sub>3</sub> (65%), 4:1, 20 mL). This suspension was sonicated for 15 min and stirred for 24 h at 130 °C. The resulting oxidized nanodiamond was centrifuged in glass vessels and washed many times with DI water and acetone. The obtained product was dried at 60 °C in a vacuum oven.

### 3.3. Synthesis of rNDs/Palladium Composite

A 50 mg sample of rNDs was added to 20 mL of distilled water and sonicated for 20 min, and then 1.5 mL of an aqueous solution of PdCl<sub>2</sub> (10 mg. mL<sup>-1</sup>) was added. After 30 min of stirring the mixture, 3 mL of an aqueous NaBH<sub>4</sub> solution (15 mg. mL<sup>-1</sup>) was added dropwise. The mixture was vigorously stirred for 30 min. The resulting solution of composite was centrifuged and washed with water and acetone and dried in vacuum.

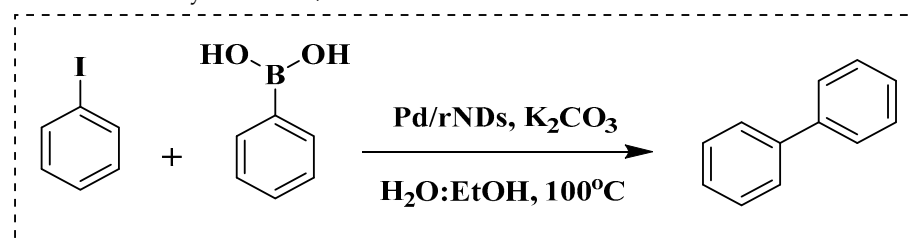
### 3.4. Preparation of Palladium Nanoparticles

Pd/NPs were synthesized via the reduction of Pd ions using hydrazine hydrate. The palladium precursor (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) was synthesized by adding 0.25 mmol of PdCl<sub>2</sub>, 3 mL of 0.2 M HCl, and diluting to 125 mL with DI water. A 15 mL solution of Pd NPs was synthesized via the reduction of H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (2 mM, 4.2 mL), using hydrazine hydrate solution as a reducing agent (10 mM, 9.6 mL) in presence of polypyrrolidone (PVP, 1 wt%, 1.2 mL). The resulting reaction mixture was then magnetically stirred for 1.5 h to obtain a final sample of Pd NPs. Following that, the catalyst was filtered from the solution, washed with ethanol and distilled water in order to remove the remaining NaBH<sub>4</sub>, and dried at 70 °C under vacuum overnight.

### 3.5. General Procedure for Suzuki–Miyaura Reaction of Aryl Halide and Boronic Acid

A reaction mixture containing aryl halide (0.5 mmol), boronic acid (0.6 mmol), and potassium carbonate (2 mmol) in solvent (water; water and ethanol mixture, 1:1; 5 mL) was degassed for 10 min with N<sub>2</sub>, and the Pd/rNDs composite was added to the reaction mixture under a reflux system. The reaction mixture was stirred continually at 100 °C for an adequate reaction time (Table 1). Thin layer chromatography (TLC; silica gel; n-hexane/ethyl acetate) was used to monitor the progress of the reaction. After the desired time, the volatiles were extracted under low pressure and the residual material was analyzed via gas chromatography and compared with standard samples.

**Table 1.** Optimization study of the Suzuki–Miyaura reaction between iodobenzene and phenyl boronic acid catalyzed via Pd/rNDs.



Entry	Catalysts	Conversion (%)
1	-	0
2	ND	0
3	oxND	0
4	PdCl <sub>2</sub> (0.02 mmol)	72
5	0.02 mmol Pd NPs	80
6	Pd/rND (0.01 mmol Pd)	65
7	Pd/rND (0.025 mmol Pd)	≥99
8	Pd/rND (0.05 mmol Pd)	≥99

Reaction conditions: Phenyl iodide (0.5 mmol), phenylboronic acid (0.6 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 mmol), water: EtOH (1:1.5 mL), temperature 100 °C.

## 4. Catalytic Activity

The catalytic activity of a Pd/rNDs nanocomposite for the Suzuki–Miyaura reaction was investigated. Initially, 1-iodo-benzene and phenylboronic acid were chosen as model starting reactants in the presence of a base, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and solvent system, H<sub>2</sub>O: EtOH, at

100 °C (Table 1). After optimizing the reaction conditions, the range of catalytic activity was investigated for various substituted aryl halides and boronic acid.

At first, the optimizing conditions show that the reaction without a catalyst or with a non-metal nanodiamond did not proceed (Table 1). The ideal amount for quantitative conversion of 1-iodo-4-methylbenzene was revealed as 0.025 mmol of Pd/rNDs catalyst (Table 1, entry 7). The catalytic reaction, performed under described conditions with only palladium NPs, demonstrated comparatively lower conversion (Table 1, entry 5). These results indicate the importance of NDs as a substrate for palladium NPs deposition.

A detailed study of further substrate range was explored for substituted iodobenzene, bromobenzene, and fluorobenzene with phenylboronic acid to obtain excellent yields of corresponding products (Table 2). It was shown that, in comparison to other functional groups of substrates such as methyl- and methoxy- (Table 2, entries 2–6), electron-withdrawing groups like nitro- and hydroxy- (Table 2, entries 7–11) showed slightly lower yields and had longer reaction times. A high yield was obtained from all substrates with an electron-donating and -withdrawing group at various ortho and para positions. Aryl bromides interacted well with p-tolylboronic acid, resulting in an excellent yield of the desired product. All results are compared with other heterogeneous catalysts (nanocomposites) applied in Suzuki–Miyaura reactions (Table S1).

**Table 2.** The catalytic activity of Pd/rNDs in the Suzuki reaction between aryl halides and boronic acid.

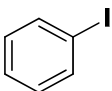
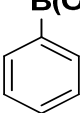
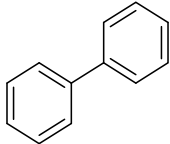
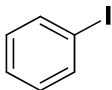
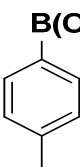
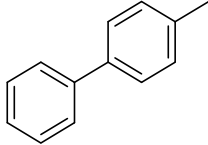
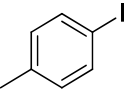
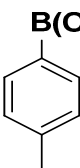
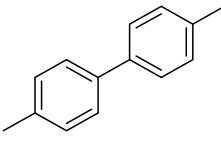
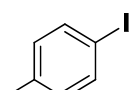
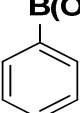
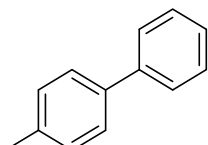
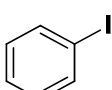
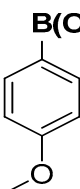
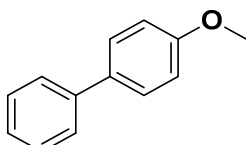
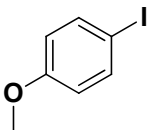
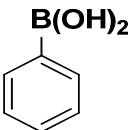
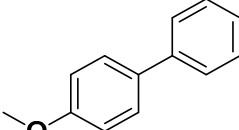
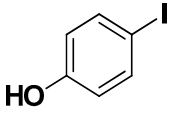
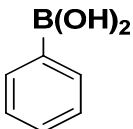
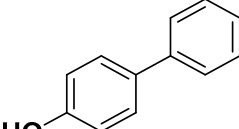
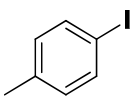
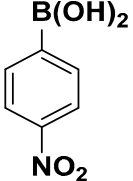
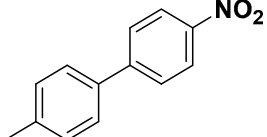
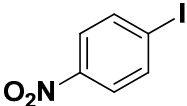
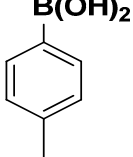
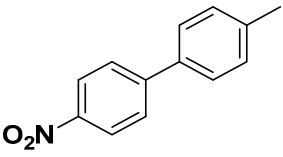
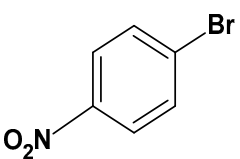
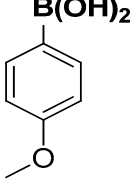
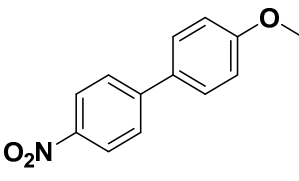
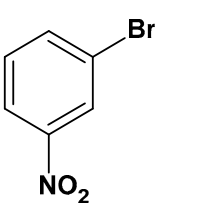
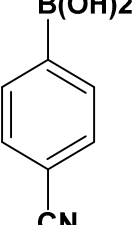
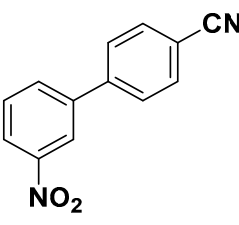
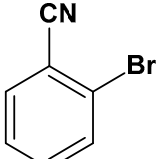
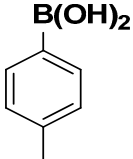
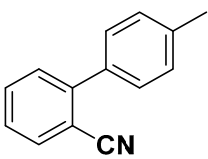
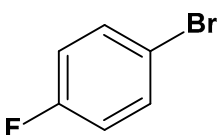
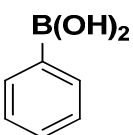
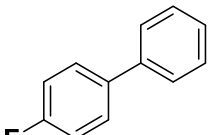
Entry	Aryl Iodide	Boronic Acid	Products	Time (h)	Yield (%) <sup>a</sup>
1		$\text{B(OH)}_2$ 		1	93
2		$\text{B(OH)}_2$ 		1	98
3		$\text{B(OH)}_2$ 		1	98
4		$\text{B(OH)}_2$ 		1	90
5		$\text{B(OH)}_2$ 		1	90

Table 2. Cont.

Entry	Aryl Iodide	Boronic Acid	Products	Time (h)	Yield (%) <sup>a</sup>
6				1.5	95
7				1.5	86
8				2	80
9				2	82
10				2	90
11				2	84
12				2	75
13				2.5	85

Reaction conditions: aryl iodide/bromide (0.5 mmol), boronic acid (0.6 mmol),  $K_2CO_3$  (2 mmol), Pd/rNDs (10 mg; 0.02 mmol Pd), water: EtOH (1:1; 5 mL), temperature: 100 °C. <sup>a</sup> Yield calculated using GC analysis with dodecane as an internal standard.

#### 4.1. Recyclability Studies

After completion of the model catalytic reaction (phenyl iodide (0.5 mmol), phenylboronic acid (0.6 mmol),  $K_2CO_3$  (2 mmol), 10 mg Pd/rNDs, water: EtOH (1:1; 5 mL), 100 °C)

the catalyst was centrifuged and further washed with ethanol four times to eliminate organics and dried at 50 °C under vacuum. The well-dried catalyst was furthermore included in the next cycle of the reusability study.

#### 4.2. Reusability of the Pd/rNDs Catalyst

The reusability of a nanocatalyst is the main factor for its effective and environmentally friendly value in heterogeneous catalysis. In general, for Pd and Pt containing catalytic reactions, a special condition (mainly nitrogen atmosphere) during separation is needed to avoid the danger of fire. On the other hand, in case of Pd/rNDs, we observed that the process of catalysis was highly stable, and it was possible to separate through centrifugation, could be dried and applied multiple times without losing catalytic activity. Figure 4 shows that the Pd/rNDs nanocatalyst could be recycled up to five times without losing its selectivity during the tested catalytic reaction mentioned in the optimizing section. Additionally, TEM images (Figure S2b) of the recycled nanocatalyst revealed that the stability of the composition and morphology of palladium NPs on a nanodiamond support remained stable after five cycles. The AAS analysis showed only minimal (less than 0.01 mmol) palladium leaching.

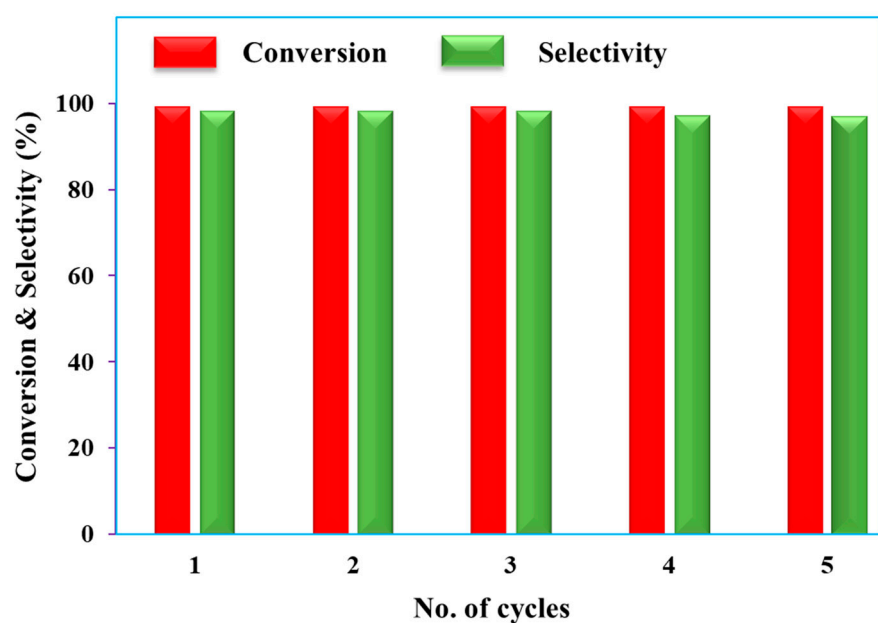


Figure 4. Reusability study of Pd/rNDs nanocatalyst for Suzuki cross-coupling reaction.

#### 5. Conclusions

In conclusion, we effectively synthesized ultra-small Pd nanoparticles (~5 nm) supported on nanodiamond, applicable for organic transformations such as Suzuki–Miyaura coupling reactions, for excellent yields with low catalyst loading. The demonstrated system displays various superior properties in contrast to other methods, including high yield, selectivity, short reaction time, and ideal recyclability of the catalyst: up to five cycles without losing efficiency or selectivity. The reactions were carried out in a very simple manner at ambient conditions, a low reaction temperature, without any toxic solvents, and no inert atmosphere was needed; as well, this methodology is likely to find applications in other important organic transformations. This environmentally conscious procedure facilitates easy reusability and uses a benign reaction system which could lead to new future exploration in heterogeneous C–C bond catalysis.

**Supplementary Materials:** The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/catal14010053/s1>, Figure S1: SEM images with EDS mapping of (a) oxidized nanodiamond and (b) catalyst Pd/rNDs; Figure S2: TEM analysis of (a) fresh prepared Pd/rNDs catalyst and (b) Pd/rNDs catalyst after five cycles of Suzuki reaction; Table S1: Comparison of selected heterogeneous Pd catalysts used for Suzuki reactions [84–93].

**Author Contributions:** Data curation, R.P. (Robert Prucek), A.B., I.R.W. and L.K.; formal analysis, R.P. (Radka Pocklanova), R.P. (Robert Prucek), A.B., A.P., I.R.W. and R.G.K.; investigation, A.P., L.K. and M.B.G.; methodology, R.P. (Radka Pocklanova) and R.P. (Robert Prucek); project administration, R.P. (Radka Pocklanova); supervision, M.B.G.; writing—original draft, R.P. (Radka Pocklanova); writing—review and editing, M.B.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** The work is also funded by the Palacky University Institutional support and IGA grant (Project No. IGA-PrF-2023-029). M.B.G. gratefully acknowledges the DST-SERB Core Research Grant (CRG/2021/001738) for funding support.

**Data Availability Statement:** Data are contained within the article.

**Acknowledgments:** The authors thank Jana Stráská and Klara Čépe for microscopic analyses, and Josef Kašlík and Martin Petr for XRD and XPS spectroscopic determinations.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interest.

## References

1. Barnard, B.C. Palladium-catalysed C-C coupling: Then and now. *Platin. Met. Rev.* **2008**, *52*, 38–45. [CrossRef]
2. Pagliaro, M.; Pandarus, V.; Ciriminna, R.; Béliand, F.; Demma Carà, P. Heterogeneous versus homogeneous palladium catalysts for cross-coupling reactions. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 432–445. [CrossRef]
3. Wu, X.-F.; Anbarasan, P.; Neumann, H.; Beller, M. From noble metal to nobel prize: Palladium-catalyzed coupling reactions as key methods in organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047–9050. [CrossRef] [PubMed]
4. Rouhi Maureen, A. Suzuki-coupling chemistry takes hold in commercial practice, from small-scale synthesis of screening compounds to industrial production of active ingredients. *Chem. Eng. News* **2004**, *82*, 49–58. [CrossRef]
5. Garrett, C.E.; Prasad, K. The art of meeting palladium specifications in active pharmaceutical ingredients produced by Pd-catalyzed reactions. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 889–900. [CrossRef]
6. Nicolaou, K.C.; Bulger, P.G.; Sarlah, D. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489. [CrossRef]
7. So, C.M.; Kwong, F.Y. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl mesylates. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4963–4972. [CrossRef]
8. Corbet, J.-P.; Mignani, G. Selected patented cross-coupling reaction technologies. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710. [CrossRef]
9. Fan, G.; Liu, Q.; Tang, D.; Li, X.; Bi, J.; Gao, D. Nanodiamond supported Ru nanoparticles as an effective catalyst for hydrogen evolution from hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 1542–1549. [CrossRef]
10. Zhang, L.; Liu, H.; Huang, X.; Sun, X.; Jiang, Z.; Schlögl, R.; Su, D. Stabilization of palladium nanoparticles on nanodiamond-graphene core-shell supports for CO oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15823–15826. [CrossRef]
11. Ba, H.; Truong-Phuoc, L.; Liu, Y.; Duong-Viet, C.; Nhut, J.-M.; Nguyen-Dinh, L.; Granger, P.; Pham-Huu, C. Hierarchical carbon nanofibers/graphene composite containing nanodiamonds for direct dehydrogenation of ethylbenzene. *Carbon* **2016**, *96*, 1060–1069. [CrossRef]
12. Starodubtseva, E.V.; Vinogradov, M.G.; Turova, O.V.; Bumagin, N.A.; Rakov, E.G.; Sokolov, V.I. Palladium(0) supported on carbon nanotubes as an efficient catalyst of the C≡C bond hydrogenation. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1441–1442. [CrossRef]
13. Golubina, E.V.; Lokteva, E.S.; Erokhin, A.V.; Veligzhanin, A.A.; Zubavichus, Y.V.; Likholobov, V.A.; Lunin, V.V. The role of metal-support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation. *J. Catal.* **2016**, *344*, 90–99. [CrossRef]
14. Siamaki, A.R.; Lin, Y.; Woodberry, K.; Connell, J.W.; Gupton, B.F. Palladium nanoparticles supported on carbon nanotubes from solventless preparations: Versatile catalysts for ligand-free Suzuki cross coupling reactions. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12909–12918. [CrossRef]
15. Martin, R.; Buchwald, S.L. Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions employing dialkylbiaryl phosphine ligands. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473. [CrossRef] [PubMed]
16. Rathi, A.K.; Gawande, M.B.; Pechousek, J.; Tucek, J.; Aparicio, C.; Petr, M.; Tomanec, O.; Krikavova, R.; Travnicek, Z.; Varma, R.S.; et al. Maghemite decorated with ultra-small palladium nanoparticles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd): Applications in the heck-mizoroki olefination, Suzuki reaction and allylic oxidation of alkenes. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2363–2373. [CrossRef]
17. Sharma, R.K.; Dutta, S.; Sharma, S.; Zboril, R.; Varma, R.S.; Gawande, M.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (iron oxide)-supported nanocatalysts: Synthesis, characterization and applications in coupling reactions. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3184–3209. [CrossRef]

18. Sharma, R.K.; Yadav, M.; Gaur, R.; Gupta, R.; Adholeya, A.; Gawande, M.B. Synthesis of iron oxide palladium nanoparticles and their catalytic applications for direct coupling of acyl chlorides with alkynes. *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 1312–1319. [[CrossRef](#)]
19. Sharma, R.K.; Yadav, S.; Dutta, S.; Kale, H.B.; Warkad, I.R.; Zbořil, R.; Varma, R.S.; Gawande, M.B. Silver nanomaterials: Synthesis and (electro/photo) catalytic applications. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11293–11380. [[CrossRef](#)]
20. Heck, R.F. Palladium-catalyzed reactions of organic halides with olefins. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146–151. [[CrossRef](#)]
21. Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483. [[CrossRef](#)]
22. Butters, M.; Catterick, D.; Craig, A.; Curzons, A.; Dale, D.; Gillmore, A.; Green, S.P.; Marziano, I.; Sherlock, J.-P.; White, W. Critical assessment of pharmaceutical processes—a rationale for changing the synthetic route. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3002–3027. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Welch, C.J.; Albaneze-Walker, J.; Leonard, W.R.; Biba, M.; DaSilva, J.; Henderson, D.; Laing, B.; Mathre, D.J.; Spencer, S.; Bu, X.; et al. Adsorbent screening for metal impurity removal in pharmaceutical process research. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 198–205. [[CrossRef](#)]
24. Chen, Z.; Vorobyeva, E.; Mitchell, S.; Fako, E.; Ortuño, M.A.; López, N.; Collins, S.M.; Midgley, P.A.; Richard, S.; Vilé, G.; et al. A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous systems for Suzuki coupling. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 702–707. [[CrossRef](#)]
25. Saptal, V.B.; Saptal, M.V.; Mane, R.S.; Sasaki, T.; Bhanage, B.M. Amine-functionalized graphene oxide-stabilized Pd nanoparticles (Pd@APGO): A novel and efficient catalyst for the Suzuki and carbonylative Suzuki–Miyaura coupling reactions. *ACS Omega* **2019**, *4*, 643–649. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Duan, X.; Ao, Z.; Li, D.; Sun, H.; Zhou, L.; Suvorova, A.; Saunders, M.; Wang, G.; Wang, S. Surface-tailored nanodiamonds as excellent metal-free catalysts for organic oxidation. *Carbon* **2016**, *103*, 404–411. [[CrossRef](#)]
27. Kuuloja, N.; Kylvälä, T.; Xu, Y.; Franzén, R. Synthesis of Xenbucin using Suzuki reaction catalyzed by Pd/C in water. *Open Chem.* **2008**, *6*, 390–392. [[CrossRef](#)]
28. King, A.K.; Brar, A.; Li, G.; Findlater, M. Homogeneous and recyclable palladium catalysts: Application in Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. *Organometallics* **2023**, *42*, 2353–2358. [[CrossRef](#)]
29. Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440. [[CrossRef](#)]
30. Hooshmand, S.E.; Heidari, B.; Sedghi, R.; Varma, R.S. Recent advances in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction using efficient catalysts in eco-friendly media. *Green Chem.* **2019**, *21*, 381–405. [[CrossRef](#)]
31. Suzuki, A. Organoborates in new synthetic reactions. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178–184. [[CrossRef](#)]
32. Miyaura, N.; Suzuki, A. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, *19*, 866–867. [[CrossRef](#)]
33. Genkin, A.D.; Evstigneeva, T.L. Associations of platinum-group minerals of the Noril'sk copper-nickel sulfide ores. *Econ. Geol.* **1986**, *81*, 1203–1212. [[CrossRef](#)]
34. Sanderson, K. Chemistry: It's not easy being green. *Nature* **2011**, *469*, 18–20. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Bernardis, F.L.; Grant, R.A.; Sherrington, D.C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.* **2005**, *65*, 205–217. [[CrossRef](#)]
36. Molnár, Á. Efficient, selective, and recyclable palladium catalysts in carbon-carbon coupling reactions. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2251–2320. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Zhang, Z.; Wang, Z. Diatomite-supported Pd nanoparticles: An efficient catalyst for Heck and Suzuki reactions. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7485–7487. [[CrossRef](#)]
38. Kann, N. Recent applications of polymer supported organometallic catalysts in organic synthesis. *Molecules* **2010**, *15*, 6306–6331. [[CrossRef](#)]
39. Dhepe, P.L.; Fukuoka, A. Cellulose conversion under heterogeneous catalysis. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 969–975. [[CrossRef](#)]
40. Lam, E.; Hrapovic, S.; Majid, E.; Chong, J.H.; Luong, J.H.T. Catalysis using gold nanoparticles decorated on nanocrystalline cellulose. *Nanoscale* **2012**, *4*, 997–1002. [[CrossRef](#)]
41. Djakovitch, L.; Koehler, K. Heck reaction catalyzed by Pd-modified zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5990–5999. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Zhou, S.; Johnson, M.; Veinot, J.G.C. Iron/iron oxide nanoparticles: A versatile support for catalytic metals and their application in Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. *ChemComm* **2010**, *46*, 2411–2413.
43. Baig, R.B.N.; Nadagouda, M.N.; Varma, R.S. Ruthenium on chitosan: A recyclable heterogeneous catalyst for aqueous hydration of nitriles to amides. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2122–2127. [[CrossRef](#)]
44. El Hankari, S.; El Kadib, A.; Finiels, A.; Bouhaouss, A.; Moreau, J.J.; Crudden, C.M.; Brunel, D.; Hesemann, P. SBA-15-type organosilica with 4-mercapto-N,N-bis-(3-Si-propyl)butanamide for palladium scavenging and cross-coupling catalysis. *Chemistry* **2011**, *17*, 8984–8994. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Lim, Y.; Kim, S.K.; Lee, S.-C.; Choi, J.; Nahm, K.S.; Yoo, S.J.; Kim, P. One-step synthesis of carbon-supported Pd@Pt/C core-shell nanoparticles as oxygen reduction electrocatalysts and their enhanced activity and stability. *Nanoscale* **2014**, *6*, 4038–4042. [[CrossRef](#)]



46. Köhler, K.; Heidenreich, R.G.; Soomro, S.S.; Pröckl, S.S. Supported palladium catalysts for Suzuki reactions: Structure-property relationships, optimized reaction protocol and control of palladium leaching. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2930–2936. [[CrossRef](#)]
47. Moussa, S.; Siamaki, A.R.; Gupton, B.F.; El-Shall, M.S. Pd-partially reduced graphene oxide catalysts (Pd/PRGO): Laser synthesis of Pd nanoparticles supported on PRGO nanosheets for carbon-carbon cross coupling reactions. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 145–154. [[CrossRef](#)]
48. Maleki, A.; Hajizadeh, Z.; Abbasi, H. Surface modification of graphene oxide by citric acid and its application as a heterogeneous nanocatalyst in organic condensation reaction. *Carbon Lett.* **2018**, *27*, 42–49.
49. Goswami, A.; Kadam, R.G.; Tuček, J.; Sofer, Z.; Bouša, D.; Varma, R.S.; Gawande, M.B.; Zbořil, R. Fe(0)-Embedded thermally reduced graphene oxide as efficient nanocatalyst for reduction of nitro compounds to amines. *J. Chem. Eng.* **2020**, *382*, 122469. [[CrossRef](#)]
50. Sullivan, J.A.; Flanagan, K.A.; Hain, H. Suzuki coupling activity of an aqueous phase Pd nanoparticle dispersion and a carbon nanotube/Pd nanoparticle composite. *Catal. Today* **2009**, *145*, 108–113. [[CrossRef](#)]
51. Gómez-Gualdrón, D.A.; McKenzie, G.D.; Alvarado, J.F.J.; Balbuena, P.B. Dynamic evolution of supported metal nanocatalyst/carbon structure during single-walled carbon nanotube growth. *ACS Nano* **2012**, *6*, 720–735. [[CrossRef](#)]
52. Krueger, A. Beyond the shine: Recent progress in applications of nanodiamond. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12571–12578. [[CrossRef](#)]
53. Zhou, Q.; Zhao, Z. Sulfate surfactant assisted approach to fabricate sulphur-doped supported nanodiamond catalyst on carbon nanotube with unprecedented catalysis for ethylbenzene dehydrogenation. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 342–349. [[CrossRef](#)]
54. Huang, F.; Deng, Y.; Chen, Y.; Cai, X.; Peng, M.; Jia, Z.; Xie, J.; Xiao, D.; Wen, X.; Wang, N.; et al. Anchoring Cu<sup>1</sup> species over nanodiamond-graphene for semi-hydrogenation of acetylene. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4431. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. Gupta, N.; Ding, Y.; Feng, Z.; Su, D. Palladium supported on nanodiamonds as an efficient catalyst for the hydrogenating deamination of benzonitrile and related compounds. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 922–928. [[CrossRef](#)]
56. Mochalin, V.N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y. The properties and applications of nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 11–23. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Krueger, A. Diamond nanoparticles: Jewels for chemistry and physics. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2445–2449. [[CrossRef](#)]
58. Bondon, N.; Raehm, L.; Charnay, C.; Boukherroub, R.; Durand, J.-O. Nanodiamonds for bioapplications, recent developments. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 10878–10896. [[CrossRef](#)]
59. Reina, G.; Zhao, L.; Bianco, A.; Komatsu, N. Chemical functionalization of nanodiamonds: Opportunities and challenges ahead. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17918–17929. [[CrossRef](#)]
60. Basso, L.; Cazzanelli, M.; Orlandi, M.; Miotello, A. Nanodiamonds: Synthesis and application in sensing, catalysis, and the possible connection with some processes occurring in space. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 4094. [[CrossRef](#)]
61. Gupta, N.; Wang, Q.; Wen, G.; Su, D. Nanodiamonds for catalytic reactions. In *Nanodiamonds*; Chapter 18; Arnault, J.-C., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; pp. 439–463.
62. Fan, J.; Chu, P.K. Group IV nanoparticles: Synthesis, properties, and biological applications. *Small* **2010**, *6*, 2080–2098. [[CrossRef](#)]
63. Basiuk, E.V.; Basiuk, V.A. Green chemistry of carbon nanomaterials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 644–672. [[CrossRef](#)]
64. Chen, D.; Holmen, A.; Sui, Z.; Zhou, X. Carbon mediated catalysis: A review on oxidative dehydrogenation. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 824–841. [[CrossRef](#)]
65. Zhang, J.; Su, D.S.; Blume, R.; Schlögl, R.; Wang, R.; Yang, X.; Gajović, A. Surface chemistry and catalytic reactivity of a nanodiamond in the steam-free dehydrogenation of ethylbenzene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8640–8644. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
66. Obraztsova, I.I.; Eremenko, N.K.; Velyakina, Y.N. Reaction kinetics of nitrobenzene hydrogenation on a palladium catalyst supported on nanodiamonds. *Kinet. Catal.* **2008**, *49*, 401–406. [[CrossRef](#)]
67. Zheng, W.-W.; Hsieh, Y.-H.; Chiu, Y.-C.; Cai, S.-J.; Cheng, C.-L.; Chen, C. Organic functionalization of ultradispersed nanodiamond: Synthesis and applications. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8432–8441. [[CrossRef](#)]
68. Lin, Y.; Su, D. Fabrication of nitrogen-modified annealed nanodiamond with improved catalytic activity. *ACS Nano* **2014**, *8*, 7823–7833. [[CrossRef](#)]
69. Kalmykov, P.A.; Magdalinova, N.A.; Gruzdev, M.S.; Lysenok, A.A.; Belkina, E.G.; Klyuev, M.V. Tetrachloromethane hydrodechlorination over palladium-containing nanodiamonds. *Pet. Chem.* **2020**, *60*, 1148–1153. [[CrossRef](#)]
70. Tveritinova, E.A.; Zhitnev, Y.N.; Kulakova, I.I.; Cherkasov, N.; Maslakov, K.I.; Nesterova, E.A.; Ivanov, A.S.; Savilov, S.V.; Lunin, V.V. The role of structure and surface chemistry of carbon nanomaterials in catalytic conversion of 1,2-dichloroethane. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *355*, 74–81. [[CrossRef](#)]
71. Turova, O.V.; Starodubtseva, E.V.; Vinogradov, M.G.; Sokolov, V.I.; Abramova, N.V.; Vul, A.Y.; Alexenskiy, A.E. Palladium supported on detonation nanodiamond as a highly effective catalyst of the C=C and C≡C bond hydrogenation. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 577–579. [[CrossRef](#)]
72. Magdalinova, N.A.; Klyuev, M.V.; Vershinin, N.N.; Efimov, O.N. Pt- and Pd-containing nanodiamonds in hydrogenation and hydroamination reactions. *Kinet. Catal.* **2012**, *53*, 482–485. [[CrossRef](#)]
73. Volkov, D.S.; Proskurnin, M.A.; Korobov, M.V. Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Carbon* **2014**, *74*, 1–13. [[CrossRef](#)]
74. Paci, J.T.; Man, H.B.; Saha, B.; Ho, D.; Schatz, G.C. Understanding the surfaces of nanodiamonds. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17256–17267. [[CrossRef](#)]

75. Alekseev, O.S.; Nosova, L.V.; Ryndin, Y.A. Formation and properties of dispersed Pd particles over graphite and diamond. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Guzzi, L., Solymosi, F., Tétényi, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1993; Volume 75, pp. 837–847.
76. Piña-Salazar, E.-Z.; Kukobat, R.; Futamura, R.; Hayashi, T.; Toshio, S.; Ōsawa, E.; Kaneko, K. Water-selective adsorption sites on detonation nanodiamonds. *Carbon* **2018**, *139*, 853–860. [[CrossRef](#)]
77. Piña-Salazar, E.-Z.; Sakai, T.; Ōsawa, E.; Futamura, R.; Kaneko, K. Unusual hygroscopic nature of nanodiamonds in comparison with well-known porous materials. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *549*, 133–139. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
78. Baylet, A.; Marécot, P.; Duprez, D.; Castellazzi, P.; Groppi, G.; Forzatti, P. In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd<sup>0</sup> oxidation supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under different atmospheres. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4607–4613. [[CrossRef](#)]
79. Brun, M.; Berthet, A.; Bertolini, J.C. XPS, AES and auger parameter of Pd and PdO. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *104*, 55–60. [[CrossRef](#)]
80. Gunawan, M.A.; Moncea, O.; Poinot, D.; Keskes, M.; Domenichini, B.; Heintz, O.; Chassagnon, R.; Herbst, F.; Carlson, R.M.K.; Dahl, J.E.P.; et al. Nanodiamond-palladium core-shell organohybrid synthesis: A mild vapor-phase procedure enabling nanolayering metal onto functionalized sp<sup>3</sup>-carbon. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705786. [[CrossRef](#)]
81. Burueva, D.B.; Sviyazov, S.V.; Huang, F.; Prosvirin, I.P.; Bukhtiyarov, A.V.; Bukhtiyarov, V.I.; Liu, H.; Koptuyug, I.V. Pd on nanodiamond/graphene in hydrogenation of propyne with parahydrogen. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 27221–27229. [[CrossRef](#)]
82. Kim, K.S.; Gossmann, A.F.; Winograd, N. X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 197–200. [[CrossRef](#)]
83. Csákai, Z.; Skoda-Földes, R.; Kollár, L. NMR investigation of Pd(II)–Pd(0) reduction in the presence of mono- and ditertiary phosphines. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *286*, 93–97. [[CrossRef](#)]
84. Ibrahim, A.A.; Lin, A.; Adly, M.S.; El-Shall, M.S. Enhancement of the catalytic activity of Pd nanoparticles in Suzuki coupling by partial functionalization of the reduced graphene oxide support with p-phenylenediamine and benzidine. *J. Catal.* **2020**, *385*, 194–203. [[CrossRef](#)]
85. Rana, S.; Maddila, S.; Yalagala, K.; Jonnalagadda, S.B. Organo functionalized graphene with Pd nanoparticles and its excellent catalytic activity for Suzuki coupling reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *505*, 539–547. [[CrossRef](#)]
86. Chen, X.; Hou, Y.; Wang, H.; Cao, Y.; He, J. Facile deposition of Pd nanoparticles on carbon nanotube microparticles and their catalytic activity for Suzuki coupling reactions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8172–8176. [[CrossRef](#)]
87. Zhong, L.; Chokkalingam, A.; Cha, W.S.; Lakhi, K.S.; Su, X.; Lawrence, G.; Vinu, A. Pd nanoparticles embedded in mesoporous carbon: A highly efficient catalyst for Suzuki-Miyaura reaction. *Catal. Today* **2015**, *243*, 195–198. [[CrossRef](#)]
88. Phukan, S.; Mahanta, A.; Kakati, D.; Rashid, M.H. Green chemical synthesis of Pd nanoparticles for use as efficient catalyst in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e4758. [[CrossRef](#)]
89. Sahu, D.; Das, P. Phosphine-stabilized Pd nanoparticles supported on silica as a highly active catalyst for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3512–3520. [[CrossRef](#)]
90. Lichtenegger, G.J.; Maier, M.; Hackl, M.; Khinast, J.G.; Gössler, W.; Griesser, T.; Kumar, V.S.P.; Gruber-Woelfler, H.; Deshpande, P.A. Suzuki-Miyaura coupling reactions using novel metal oxide supported ionic palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2017**, *426*, 39–51. [[CrossRef](#)]
91. Han, Y.; Di, J.-Q.; Zhao, A.-D.; Zhang, Z.-H. Synthesis, characterization and catalytic performance of palladium supported on pyridine-based covalent organic polymer for Suzuki-Miyaura reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e5172. [[CrossRef](#)]
92. Ganapathy, D.; Sekar, G. Palladium nanoparticles stabilized by metal-carbon covalent bond: An efficient and reusable nanocatalyst in cross-coupling reactions. *Catal. Commun.* **2013**, *39*, 50–54. [[CrossRef](#)]
93. Dutta, P.; Sarkar, A. Palladium nanoparticles immobilized on chemically modified silica gel: Efficient heterogeneous catalyst for Suzuki, Stille and Sonogashira cross-coupling reactions. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2814–2822. [[CrossRef](#)]

**Disclaimer/Publisher’s Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

---

**Univerzita Palackého v Olomouci**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

**Nanočástice přechodných kovů a jejich sloučenin pro  
aplikace v katalýze**

*Autoreferát k disertační práci*

**Ing. Mgr. Radka Pocklanová**

Vedoucí práce: prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

**Olomouc 2024**

---

Disertační práce byla vypracována v rámci doktorského studia v rámci programu Fyzikální chemie na Katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

**Uchazeč:** Ing. Mgr. Radka Pocklanová

Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta UP, Olomouc

**Školitel:** prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta UP, Olomouc

**Oponenti:**

Místo a termín obhajoby:

Místo, kde bude možné se s disertační prací a posudky alespoň 14 dní před konáním obhajoby seznámit:

---

### Odborné vědecké publikace provázející tuto práci:

1. **Pocklanová, R.**, Warkad, I. R., Pucek, R., Balzerová, A., Panáček, A., Kadam, R. G., Kvítek, L., & Gawande, M. B. (2024). Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catalysts*, 14(1), 53. <https://doi.org/10.3390/catal14010053>
2. Goswami, A., Rathi, A. K., Aparicio, C., Tomanec, O., Petr, M., **Pocklanova, R.**, Gawande, M. B., Varma, R. S., & Zboril, R. (2017). In situ generation of Pd-Pt core-shell nanoparticles on reduced graphene oxide (Pd@Pt/rGO) using microwaves: Applications in dehalogenation reactions and reduction of olefins. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(3), 2815–2824. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13138>
3. **Pocklanova, R.**, Rathi, A. K., Gawande, M. B., Datta, K. K. R., Ranc, V., Cepe, K., Petr, M., Varma, R. S., Kvitek, L., & Zboril, R. (2016). Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.047>

---

## Obsah

Úvod .....	5
Teoretická část .....	7
1. Uhlíkové materiály .....	7
1.1. Uhlíkový substrát jako katalyzátor .....	7
1.2. Vybrané katalytické reakce s využitím uhlíkových kompozitů .....	9
2. Grafen, nanodiamanty jako vybrané substráty pro katalytické reakce .....	11
2.1. Grafen, jeho modifikace a katalytický potenciál .....	11
2.2. Nanodiamanty jako katalytický uhlíkový materiál .....	12
Řešené problematiky .....	15
3. Modifikace grafen oxidu nanočásticemi zlata .....	15
3.1. Příprava kompozitu a jeho charakterizace .....	15
3.2. Katalytické využití kompozitu v aerobní esterifikaci .....	20
4. Depozice core@shell částic typu Pd@Pt na uhlíkový substrát grafen oxidu .....	25
4.1. Pd@Pt/rGO kompozit, jeho příprava a charakterizace .....	25
4.2. Studium přípravy core@shell nanočástic a jejich uplatnění v katalytických procesech	30
5. Nanodiamanty a studium jejich katalytické aktivity .....	35
5.1. Syntéza materiálu a jeho charakterizace .....	36
5.2. Suzuki-Miyaura coupling reakce s využití kompozitů nanodiamantu .....	39
Závěr .....	42
Summary .....	45
Reference .....	48

---

## Úvod

Heterogenní katalýza dominuje po mnoho let chemickému průmyslu a dotýká se našeho každodenního života. Více než 90% všech syntéz v chemicko-technologickém průmyslu se provádí pomocí různých katalytických protokolů (postupů) a v číselném porovnání hrubého domácího produktu zaujímá celosvětově 35%. Celkově mají katalytické přeměny zastoupení v udržitelných výroбах a hrají zásadní roli v energetických aplikacích (při výrobě biopaliv, rafinaci ropy), v lékařství, výrobě potravin či kontrole znečištění.

Při pohledu do historie katalýzy je známo, že usnadňuje chemické reakce a tuto teorii jako první představil v roce 1835 Berzelius. Za prvotní aplikace zavedené do průmyslu jsou považovány velice významné reakce – oxidace oxidu siřičitého na kyselinu sírovou, výroba amoniaku podle Haberova procesu či syntéza methanolu a jeho oxidace na formaldehyd. Novější aplikace, které vyžadují již specifické podmínky a je nutné zabránit především nežádoucím vedlejším produktům, jsou v nynějším chemickém průmyslu hlavním středem zájmu. K tomu aby byly katalyzátory „životaschopné“, je kladen důraz na vylepšení jejich výkonu, a s tím související zaměření na zvýšení konverze, selektivity a výtěžků reakční cesty. Nejen zjednodušení celkového procesu katalýzy, ale také eliminace „drahých“ kroků a minimalizace znečišťujících vedlejších produktů, je podstatnou podmínkou pro úspěšný katalytický proces. Konkrétním příkladem může být syntéza léčiv. V této oblasti je kladen obrovský důraz na stereoselektivitu, což určuje katalyzátorům vlastnosti vysoce selektivní.

Obecně lze katalýzu rozdělit na homogenní, heterogenní, enzymatickou. Pominu-li třetí typ specifické enzymatické katalýzy, mají homo- i heterogenní katalyzátory své výhody i nevýhody. Jedním z nejhlavnějších je obnova katalyzátoru v heterogenní směsi, ale v některých případech jsou podmínky reakce doslova drsné a katalyzátor ztrácí výrazně svoji efektivnost a hmotnost již po první aplikaci. Na druhou stranu, homogenní systém je uznáván pro svoji vyšší aktivitu i selektivitu, ale v případě separace drahých katalyzátorů zůstávají problematické.

Příprava heterogenních katalyzátorů je řízena podle jednoduchých syntetických metod. Ovšem tyto metody jsou náročné na specifickou kontrolu, morfologii a selektivitu, především v případě efektu stereo- nebo enantioselektivitu. Pokud se zaměříme na recyklovatelnost z ekologického hlediska, tak klíčovým okamžikem v této oblasti byl v 80. letech rychlý růst v oblasti nanovědy. Zásadní práce J.M. Basseta a jeho týmu vedla k vysvětlení prvotních experimentů přípravy katalyzátorů na nosiči prostřednictvím

---

molekulárního pole. Vědecká skupina G. Ertla a G. Somorjaiho přispěla svými poznatky v porozumění povrchové chemie spojené s katalytickými procesy. Tyto prvotní úspěšné kroky ukázaly způsob pro vývoj nových nanotechnologií v přípravě komplexů pevného substrátu s definovanými specifickými charakteristikami. Hlavním zaměřením nanokatalýzy je vývoj katalyzátorů z hlediska vysoké recyklovatelnosti, selektivity a ochrany životního prostředí. Specifická reaktivita nanorozměrových materiálů, kterou je prakticky nemožné najít u klasických práškových materiálů, dělá nanomateriály unikátní z hlediska splnění požadavků na účinnost katalytických procesů a pochopení synergických efektů mezi nanomateriály.

V rámci výzkumné činnosti během svého studia jsem se věnovala převážně studiem přípravy, modifikace a katalytického využití uhlíkových materiálů. Členění práce je založené na vlastních vědeckých publikacích v tomto oboru. Po uvedení do problematiky a shrnutí teoretických poznatků jsou již do detailu rozebrány kapitoly soustředící se na řešené otázky s popisem získaných výsledků. V závěru je poukázáno na vědecký potenciál práce a celkové hodnocení a srovnání s dostupnou literaturou v tomto oboru.

Řešená problematika je rozdělena do podkapitol, které se jsou brány jako celek. Vystupují zde samostatně uhlíkové materiály založené na grafen oxidu a nanodiamantech. V obou případech se studovala problematika depozice uhlíkových materiálů nanočásticemi přechodných kovů, aby bylo využito uhlíkového materiálu jako nosiče a katalytického potenciálu při heterogenní organické katalýze vybraných reakcí popsanych v kapitole řešených problematik.



---

## Teoretická část

### 1. Uhlíkové materiály

#### 1.1. Uhlíkový substrát jako katalyzátor

Mezi prvotní uhlíkový materiál studovaný pro katalytické systémy s grafitickou strukturou patří již zmiňovaná uhlíkové nanovlákná (CNF) a nanotrubičky (CNT). Zásadní výhody CNF a především MWCNT oproti aktivnímu uhlí byly studovány a popsány v řadě vědeckých pracích; odolnost proti oděru, vysoká čistota, minimální přítomnost mikropórů a možnost vysoce účinné interakce s kovovými nanočásticemi (zvýšení aktivity a selektivity v katalytické aplikaci).<sup>1-3</sup> Samotné uhlíkové nanotrubičky vyžadují povrchovou úpravu, aby se optimalizovala interakce mezi nanočásticemi a substrátem. Oproti tomu CNF obsahují vysoké procento okrajových míst a mohou být modifikovány nanočásticemi bez jakékoliv předúpravy, především u destičkovém či „fishbone“ uspořádání. Úprava CNT spočívá v kyselé modifikaci a zavádění funkčních skupin kyslíku na defektech či koncích trubiček.<sup>4,5</sup> Kovové uhlíkové nanokatalyzátory s Ni, Rh, Pt, Pd, Co nanočásticemi se využívají především při hydrogenačních reakcích a elektrokatalytických reakcí palivových článků. Často se využívá vlastností CNT, tedy jejich vnitřního prostoru a modifikace vnitřní dutiny NPs, s cílem zvýšení aktivity materiálu a specifického tzv. vylučování aktivních typů částic, molekul či látek.<sup>6</sup>

Aplikací nanokompozitů na bázi grafenu je velice široká škála a budou popsány ve speciální kapitole.<sup>7</sup> Nyní jen pro porovnání s ostatními uhlíkovými materiály, kromě reakce založené na tvorbě vazbě uhlík-uhlík (Heckovy a Suzukiho reakce) a obecně hydrogenační reakční mechanismy jsou nejcitovanější oblastí také elektrokatalytické aplikace.<sup>8,9</sup> Za nejvýznamnější zmínku patří účinnost grafenového substrátu modifikovaného Pt či Pt-Ru nanočásticemi. Výsledky byly porovnávány i s ostatními substráty, jako jsou saze či CNT.<sup>10,11</sup> Přestože výsledky byly vynikající, prozatím se na průmyslovém trhu palivových článků nedokázaly prosadit.

Nanodiamanty oproti grafenu mají mnohem menší podíl publikací v oblasti katalytických reakcí, jejich využití v této oblasti začalo mnohem později.<sup>12-14</sup> Mezi nejzajímavější je nutné zmínit využití nanokompozitu Pd/ND, který efektivně oxiduje CO v plynné fázi.<sup>15</sup> Kombinace Au a NDs byla využita v práci sledující katalytickou oxidaci cyklohexanu na cyklohexanon za velice mírných podmínek.<sup>16</sup> Další využití Pd nanočástic na ND ve srovnání s čistým sp<sup>2</sup>uhlíkem

---

(„onion“ carbon) za vzniku core@shell částic ukazuje mnohem vyšší aktivitu a odolnost proti slinování. Důvodem je vznik Pd vazby s defektní grafenickou strukturou, což ukazuje slabší chemisorpci CO související a s vyšší aktivitou a zároveň k silnější interakci kov-nosič (stabilní systém).<sup>17</sup>

Řada publikací a „review“ článků se věnuje využití porézních uhlíkových materiálů, především uhlíkových gelů a mesoporézních uhlíků (OMC).<sup>18,19</sup> Většina příprav těchto modifikovaných materiálů je založena na deponování, impregnaci či změně v povrchové chemii nosiče.<sup>20</sup> Samozřejmě samotný substrát hraje rozhodující význam při katalytických přeměnách a určuje výslednou konverzi, selektivitu a výtěžek reakce. Jelikož je těchto aplikací obrovské množství, je vhodné se zaměřit především na vliv struktury na katalytický systém.<sup>21,22</sup> Z důvodu zvýšení selektivity požadovaného produktu je důležité i sférické natočení (tzn. otočení reaktantu k aktivnímu místo napřímo „čelem“) podporující reakci. Konkrétně se jedná např. o využití kompozitu Pt-Sn/OMC při hydrogenaci cinnamaldehydu (natočení vazby C=O) v případě velkých pórů substrátu. Další preferencí úzkých pórů bylo pozorováno u oxidační reakce glycerolu. Pokud se zvolí katalyzátor s menšími póry (např. aktivní uhlí), je důležité nasměrovat vstup reaktantu bokem s podporem hydrogenace C-C vazby. Mezoporéznost uhlíkových materiálů nabízí možnost přípravy tzv. bifunkčních materiálů. Jedním z mnoha příkladů je metalická a zároveň kyselá reakce na Au modifikovaném uhlíkovém substrátu s fenolickými skupinami. Jednou ze schopností mesoporézních uhlíků je vznik jejich komformačních změn, s tím také souvisí vznik glykosidických vazeb pro hydrolytické reakce podpořenou adsorpcí ve velkých pórech materiálu.<sup>20,23,24</sup>

V oblasti využití modifikací je důležité také zdůraznit schopnost uhlíkových materiálů kotvit kovové komplexy do své struktury.<sup>25</sup> Tím lze podpořit a kombinovat heterogenní i homogenní katalýzu. Vznik tzv. imobilizovaného komplexu způsobuje omezení prostoru pro vstup látek do pórů a také snížení množství neaktivních míst. Zmíněné uhlíkové materiály se nejčastěji derivatizují a funkcionalizují skupinami -OH a -NH<sub>2</sub> s cílem vzniku esterových a amidových vazeb. Tím dochází k ukotvení k substrátu pevnou kovalentní vazbou, čímž se eliminuje ztrátovost při reprodukovatelnosti materiálu.<sup>25,26</sup> Další možností využití tohoto komplexního systému je v imobilizaci chirálních látek, případně navázání přes karboxylové či fenolátové skupiny. Uhlíkové materiály se často využívají i pro kombinaci kovalentního a zároveň nekovalentního kotvení.<sup>27</sup>

## 1.2. Vybrané katalytické reakce s využitím uhlíkových kompozitů

Uhlík je označován jako všestranný katalyzátor z hlediska vynikajícího výkonu v reakcích, které vyžadují kovové a kyselé katalyzátory. Kompletní rešerši tato práce bohužel nedokáže pojmut, proto jsou vybrané organické katalytické reakce s využitím uhlíkových substrátů jsou uvedeny v tabulce 1. Princip katalytických procesů je u vybraných mechanismů totožný, případně podobný. Pro detailnější popis byly vybrány specifické reakce, které jsou považovány za nejčastější tzv. „uhlíkové katalýzy“ a pro základní uvedení do problematiky jsou rozebrány v následujících odstavcích.

**Tab 1:** Shrnutí využití uhlíkových materiálů v heterogenní katalýze s doplněním o specifikaci aktivního místa reakce<sup>28-31</sup>

<b>Reakce v kapalně fázi</b>	<b>Aktivní místo uhlíkového katalyzátoru</b>
AOP	Zásadité skupiny
Alkylace	Sulfonové kyseliny
Acylace	''
Epoxidová alkolýza	''
Esterifikace	''
Kyslíková redukce	S,N-C
<b>Reakce v plynné fázi</b>	<b>Aktivní místo uhlíkového katalyzátoru</b>
Dehydratace alkoholů	Karboxylové kyseliny
Dehydrogenace	Zásadité skupiny
Oxidační dehydrogenace	Chinony
Redukce NO <sub>x</sub>	Kyselé skupiny (karboxyl+laktony)+ Zásadité (karbonyl, N5, N6)
SO <sub>2</sub> oxidace	Zásadité skupiny, pyridinový kruh
H <sub>2</sub> S oxidace	Zásadité skupiny
Dehydrohalogenace	Pyridinový dusíkový kruh
NO oxidace	Zásadité skupiny

**Alkylace, hydrolýza či esterifikace**, tzv. kyselé katalytické reakce“, jsou založeny na uhlíkových materiálech modifikovaných kyselými skupinami (např. sulfonovými sk.). Mezi

---

publikované katalýzy tohoto typu můžeme zařadit esterifikaci kyseliny octové s ethanolem.<sup>32,33</sup> V některých publikacích se také sleduje vliv funkčních skupin na rychlost reakce či tvorbu produktu, ethylacetátu.<sup>33</sup> V dalších případech se studuje srovnání TOF (total organic frequency) pro dostupné uhlíkové materiály, řešení jejich novosti, obnovitelnosti a přínosu do katalyticko-materiálového výzkumu.<sup>34</sup>

Uhlíkové materiály mají zásadní roli pro **oxidační dehydrogenační reakce** a jsou průkopníkem využití aktivního uhlí jako katalyzátoru.<sup>35</sup> Další studie ukázaly, že karbonylové skupiny na grafen oxidu hrají zásadní roli při reakci a jsou označovány jako neaktivnější místa.<sup>36,37</sup> Dopování uhlíkových materiálů je také vysoce výhodné a v případě dopace B, N, P se zvyšuje aktivita a výsledná selektivita.<sup>38,39</sup> Mezi často studované reakce se řadí dehydrogenace isobutanu, je víceméně modelovou pro studium katalyticko-oxidačních vlastností uhlíkového materiálu.<sup>40</sup> Výrazný pokrok v této oblasti ukázaly kromě grafen oxidu, také uhlíkové xerogely, které byly sledovány z pohledu různého množství funkčního zastoupení připravené silnou oxidací v závislosti na teplotě. V případě dehydrogenačních reakcí se projevuje negativní vliv karboxylových skupin na uhlíkových materiálech, jelikož jejich elektrofilita snižuje elektronovou hustotu na aktivních místech. Při studiu rostoucí teploty byly navrženy závěry, které ukazují právě teplotu 600 °C jako mezní pro odstranění COO-skupin. Katalytickou aktivitu poté ovlivňují jen karbonylové a chinonové skupiny.<sup>39,40</sup>

Jednou rozsáhlou skupinou řešící problematiku životního prostředí a využití uhlíkových materiálů jsou tzv. **pokročilé oxidativní procesy** (AOPs-advanced oxidation processes). Jedná se o využití potenciálu uhlíkových materiálů a vysoké aktivity hydroxylových radikálů při odstraňování polutantů především z povrchových či odpadních vod.<sup>41</sup> Byla provedena řada studií, které ukazují také závislost na povrchové chemii uhlíkového substrátu.<sup>42,43</sup> U AOPs experimentů se katalytická aktivita výrazně zvyšuje s koncentrací bazických skupin.<sup>44</sup> Vliv kyselých skupin ukazuje negativní potenciál v oxidačních procesech.<sup>44</sup> Dopování uhlíkových materiálů N či S pozitivně ovlivňuje oxidační reakce se zvýšením aktivních míst, např. sulfonových radikálů.<sup>42,45</sup>

---

## 2. Grafen, nanodiamanty jako vybrané substráty pro katalytické reakce

V této kapitole jsou podkapitoly zaměřené již na konkrétní materiály popisované v praktické části této práce studovaných v rámci doktorského studia. Uhlíkové materiály typu grafen, grafen oxid a nanodiamanty se označují jako pokračovatelé CNT a fullerenů, které byly stručně spolu s porézním uhlíkem a gely zmíněny v předcházejícím textu.

### 2.1. Grafen, jeho modifikace a katalytický potenciál

Grafen je označován jako vysoce stabilní jednoatomový dvoudimenzionální uhlíkový materiál vyznačující se obrovským potenciálem v elektronice a elektrochemických procesech díky své vysoké vodivosti a specifické elektronové struktuře s nulovým zakázaným pásem.<sup>46</sup> Proč je grafen aplikován tedy i jako katalytický materiál? Jeho dominantní vlastností je jeho obrovský povrch, tedy specifický měrný povrch, tzn. poměr povrchových částic ku objemovým, což umožňuje vysoce fyzikální i chemické využití povrchu a jeho aktivních míst. Tyto vlastnosti ponechávají tento materiál vysoce nereaktivní a odolný vůči náročným podmínkám reakcí, vysokým teplotám a napětí v elektrochemii, či různým organickým rozpouštědlům, kyselinám a bazím.<sup>47</sup> Jeho aplikace v katalytických systémech je založena na jeho specifické atomární a elektronové struktuře, jelikož se vyznačuje nízkou hustotou stavů okolo Fermiho hladiny.<sup>48</sup> Přechod z Fermiho hladiny o 0,5 eV „vytváří“ méně než 0,01 elektronů, což ukazuje, že velmi malý přenos vyvolá výraznou odezvu (posun) na Fermiho hladině grafenu. Tyto významné vlastnosti umožňují aplikaci grafenu v několika odvětvích, nejen chemie, a možnost využití samotného substrátu či jeho modifikované formy.<sup>49</sup>

Grafen v základním uspořádání je velmi inertní materiál s nízkou adsorpční energií a omezeným přenosem náboje. Pro praktické využití se našla vhodná cesta přes aktivaci grafenu formou defektů (pomocí vakancí či dopování atomů jiných prvků) či modifikace funkčními skupinami nebo částicemi.<sup>50</sup> Samotná inertnost grafenu může mít výhody formou ochrany katalyzátorů z drahých či neušlechtilých kovů před reakčním prostředím, tvoří pravidelná reakční aktivní místa a specifické (ohraničení) prostředí pro reakce.<sup>51</sup>

Z hlediska zastoupení grafenu v určité „pevné“ katalýze může zaujímat vybrané role - pokrytí, nosič či aktivní centrum.<sup>52</sup> Tzn. grafen může být velice vhodnou podporou pro specifickou interakci grafen-katalyzátor. Dále on sám se může chovat jako dobrý katalyzátor díky možnosti

interakce grafen-substrát (výchozí látka) nebo může být vybrán jako vhodná ochrana díky své inertnosti.<sup>52,53</sup>

**Tab. 2:** Vybrané katalytické reakce s ukázkou aplikací specifických modifikací grafenu.

Reakce	Katalytický materiál (grafen+)	Aktivní místo reakce	Reference
Oxidace methanolu	S-Gr/PVA/Pt rGO/PEI/Pt	Pt	54
Hydrolýza	Gr/Ru, Cu	Ru, Cu	55
Redukce nitrosloučenin	Gr/SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	56
Elektrokatalytický rozklad	GO/Pd/Ni	Pd, Ni	57
Reakce „palivových článků“	GO/MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	58

## 2.2. Nanodiamanty jako katalytický uhlíkový materiál

Nanodiamant (ND) byl poprvé objeven v materiálech mimo zemský povrch, v meteoritech, mezihvězdném prachu a dalších.<sup>59</sup> Připraven byl v 60. letech 20. století detonační metodou, ale až od roku 1980 získává vědeckou pozornost.<sup>60</sup> Nejprve vědci zkoumali nanodiamanty pro biomedicínské aplikace, jelikož jsou oproti polovodičovým kvantovým tečkám netoxické, a pro modifikaci magnetických senzorů.<sup>61,62</sup> Lazení místa a počtu defektů, měření a manipulace s elektrony ve výzkumu kvantové fyziky pomohlo v uplatnění sensorových aplikacích.<sup>61</sup> Nižší toxicita a laditelnost vlastností nanodiamantů ve srovnání s dalšími uhlíkovými materiály ukázaly vhodnou cestu pro vznik nových kompozitů a jejich využití jako „biomarkerů“, při transportu léčiv a také v oblasti heterogenní katalýzy.<sup>63–65</sup>

Existuje řada metod pro přípravu nanodiamantů.<sup>66</sup> Patří mezi ně nejpoužívanější detonační metoda, dále vysokoenergetické kulové mletí mikrokrystalů diamantů, CVD technika, chlorace karbidů, laserová ablace, autoklávová syntéza superkritických kapalin, iontové ozařování grafitu, elektronová ionizace uhlíkových „bulků“, ultrazvuková kavitace.<sup>67–69</sup> Zmíněná detonace poskytuje částice o velikosti 2-5 nm a přesnost je závislá na postupu přípravy. Tyto částice mají tendenci agregovat a tvořit shluky, existují však metody, které systém tzv. deagregují, např. kuličkovým mletím ultradispergovaného diamantu (UDD). Tím vznikají

---

stabilní cca 8 nm částice. Další postupem pro narušení nanodiamantových agregátů je tření frézování za použití suchého média. Tato technika je oblíbená pro svoji jednoduchost a čistotu, kdy ve vodě rozpustné krystalické látky, např. sacharóza či NaCl, slouží jako mlecí médium. NDs agregáty jsou mlety se suchým médiem, který je nakonec odstraněn promytím vodou. Velikost je dána dobou frézování. Vazba C-O-C je zodpovědná za agregaci a její narušení může být způsobeno působením silných kyselin (HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>70,71</sup>

Samotné částice UUD materiálu připravené detonační metodou jsou přesně definované, mají krystalické jádro a jejich povrch je tvořen vrstvou amorfního uhlíku s malým podílem uhlíku sp<sup>2</sup> hybridizace. Právě přítomnost sp<sup>2</sup> hybridizace uhlíku má výrazný vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti nanodiamantů a tedy i na katalytické vlastnosti.<sup>72</sup> Pro určení poměru sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybridizací uhlíku se využívají techniky jako Ramanova spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), Augerova spektroskopie (XAES) či EELS (elektronově ztrátová spektroskopie).<sup>73</sup>

Nanodiamanty vykazují vynikající adsorpční povrch a stejně jako u grafenu ho lze velice dobře funkcionalizovat.<sup>74</sup> U nanodiamantů rozděluje modifikaci povrchu na **grafitizaci povrchu**, při které se nanodiamanty žíhají při různých teplotách. Podmínkou je zachovat poměr krystalických diamantů a amorfního uhlíku, který podle stupně žíhání přechází na grafenové vrstvy typu sp<sup>2</sup>. Těmito procesy se připravují sférické nanokompozity „cibulovitého“ tvaru nebo tzv. „bucky“ diamanty tvořené diamantovým jádrem a vnější slupkou grafenu.<sup>75</sup> Další modifikace povrchu je založena na **zavedení funkčních skupin**, nejčastěji prováděné oxidací koncentrovanou kyselinou sírovou či dusičnou, peroxidem vodíku, či žíhání v kyslíku či reakcí s ozónem.<sup>76</sup> Obohacení funkčními skupinami -COOH a -OH se realizuje také pomocí Fentonovy reakce, tedy reakce s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a FeSO<sub>4</sub> za kyselých podmínek pomocí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Hydroxylové skupiny se deponují na nanodiamanty pomocí fotochemických reakcí a jednou s velice účinných a rychlých metod je mikrovlnná syntéza. Interakce s ozónem představuje rychlou reakci, a stěžejní oblastí je tvorba peroxidu a nitroso- skupin při zvýšené teplotě směřující k radikálovým reakcím, které jsou žádané v organických reakcích.<sup>77</sup> **Dopování heteroatomy** jako jsou N, P a B, O, je ve specifických případech využíváno, ovšem jedná se o náročnou syntézu. Důvod představuje velice stabilní povrch sp<sup>3</sup> a dopace teplem je takřka nerealizovatelná. K cílené dopaci se přistupuje jen v ojedinělých příkladech, především u specifických tvarů a povrchů nanodiamantů („cibulovitého a „bucky“ diamantu).<sup>78-80</sup>

Katalytické využití materiálu na bázi nanodiamantů je široké a jak již bylo zmíněno, zcela probádané, jelikož nanodiamanty našly nejvýznamnější potenciál v biologických aplikacích. Pro názornost je uvedena tab. 3, která demonstruje základní modifikace nanodiamantů a jejich využití v katalýze.

*Tab. 3: Shrnutí katalytického potenciálu nanodiamantů a jeho kompozitů.*

<b>Reakce</b>	<b>Katalytický materiál (nanodiamant +)</b>	<b>Aktivní místo reakce</b>	<b>Reference</b>
<b>Redukce nitrobenzenu</b>	Bez modifikace Pd+Pt/NDs	Karbonyl	81
<b>Dehydratace alkoholů</b>	Bez modifikace Pd, Pt, Ru/NDs	Kyselá skupiny Kov	82
<b>Oxidační dehydrogenace</b>	Bez modifikace	Karbonylové sk. Chinonové sk.	83
<b>Oxidační reakce</b>	Au	Kov	84,85
<b>Hydrogenace</b>	Ni, Pd	Kov	86,87
<b>Deaminace</b>	Pd	Kov	88
<b>Aldolové kondenzace</b>	Bez modifikace	Skupiny obs. dusík	69
<b>Hydrodechlorinace</b>	Bez modifikace Pd a Ni/NDs	Povrch UDD Kov	89



---

## Řešené problematiky

### 3. Modifikace grafen oxidu nanočásticemi zlata

Grafen oxid je jeden z nejvyžívanějších materiálů v této práci. Jeho možnost modifikací, jak již bylo nastíněno v teoretické části, je rozsáhlé, a to z něj dělá vhodného kandidáta pro studium změn vlastností, možností modifikace a následného využití ve vybraných katalytických reakcích. Moje výzkumné aktivity směřovaly k vytvoření metody přípravy nanokatalyzátorů na bázi uhlíku s depozicí nanočástic zlata vhodnou pro vybrané heterogenní katalytické oblasti, tedy oxidaci ethylbenzenu a aerobní oxidaci aldehydů.

Data uváděná v následujících podkapitolách vycházejí z publikace Pocklanova, R., Rathi, A. K., Gawande, M. B., Datta, K. K. R., Ranc, V., Cepe, K., ... & Zboril, R. (2016). Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 121-127.<sup>90</sup>

#### 3.1. Příprava kompozitu a jeho charakterizace

- Syntéza grafen oxidu (GO).

Postup přípravy grafen oxidu byl založena na Hummerově metodě.<sup>91</sup>

Grafit (1 g) a dusitan sodný (0,5 g) se smísil s koncentrovanou kyselinou sírovou (23 ml) při chlazení na 0 °C, a poté se k tomuto roztoku během 15-ti minut pomalu (po lžičkách) přidával manganistan draselný (3 g), přičemž se teplota stále udržovala pod 20 °C. Reakční směs se začala mírně zahřívat na 35 °C a míchala se dalších 30 minut. Poté byla pomalu přidána destilovaná voda (46 ml), což bylo doprovázeno silnou exotermickou reakcí, a výsledná směs byla míchána při 98 °C po dobu 15-ti minut, následně byla ochlazená na pokojovou teplotu. Do reakce bylo pomalu přidáno 1 ml 30% peroxidu vodíku a 140 ml destilované vody. Výsledný materiál byl několikrát intenzivně promyt destilovanou vodou, následovala centrifugace při 6000 rpm, aby se odstranily veškeré zbytkové nečistoty, a získaný materiál byl vysušen ve vakuové sušárně pro získání práškového grafen oxidu (GO).

---

- Syntéza kompozitu redukovaného grafen oxidu a zlatých nanočástic (Au/rGO).

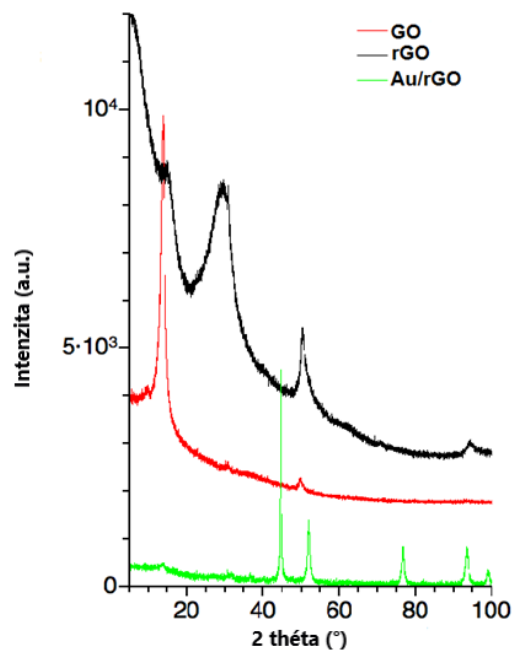
Připravený GO (1,5 mg/ml) byl dispergován v 10 ml destilované vody a následně bylo přidáno 50 ml roztoku  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Tato směs byla ultrazvukována po dobu 15-ti minut a následně míchána po dobu 30-ti minut, aby byla umožněna interakce iontů zlata s povrchem grafen oxidu. Roztok se poté začal zahřívat na  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a po zahřátí se do něj po kapkách přidal vodný roztok citrátu sodného ( $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 1 ml). Reakce byla udržována při této teplotě po dobu 1 hodiny. Výsledný kompozit byl promyt destilovanou vodou, aby se odstranil přebytek volných nanočástic zlata a vysušen ve vakuové sušárně.

- Příprava nanočástic zlata (Au NPs).

5 ml disperze Au NPs bylo připraveno redukcí roztoku  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 1,4 ml) pomocí roztoku tetrahydridoboritanu sodného ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 3,2 ml) v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP, 1 % hmotn., 400  $\mu\text{l}$ ). Roztok  $\text{NaBH}_4$  byl přidán k roztoku obsahující PVP a  $\text{HAuCl}_4$  a poté byla reakční směs míchána po dobu minimálně pěti minut.

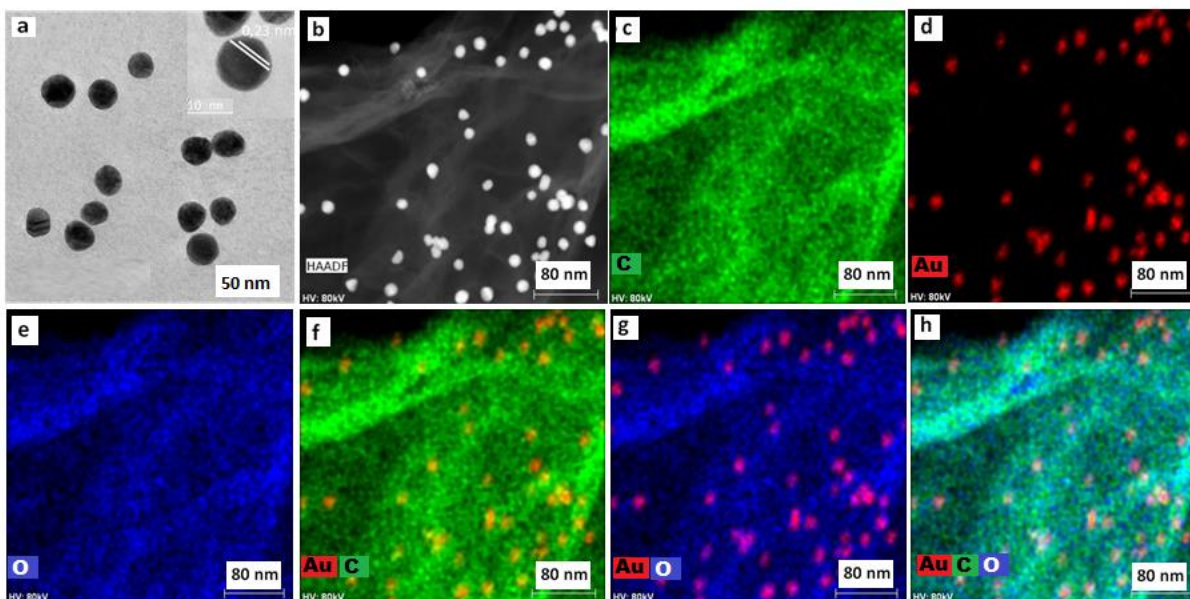
- Charakterizace připraveného kompozitu

Struktura a morfologie připravených materiálů byla sledována pomocí mikroskopických technik (TEM, HRTEM a HAADF-STEM). Chemická povaha a strukturní změny během modifikace kompozitu byly studovány rentgenovou difrakcí a fotoelektronovou spektroskopií (XRD a XPS) a byly potvrzeny Ramanovou spektroskopií. Stanovení množství Au NPs na kompozitu rGO byl určen pomocí AAS.

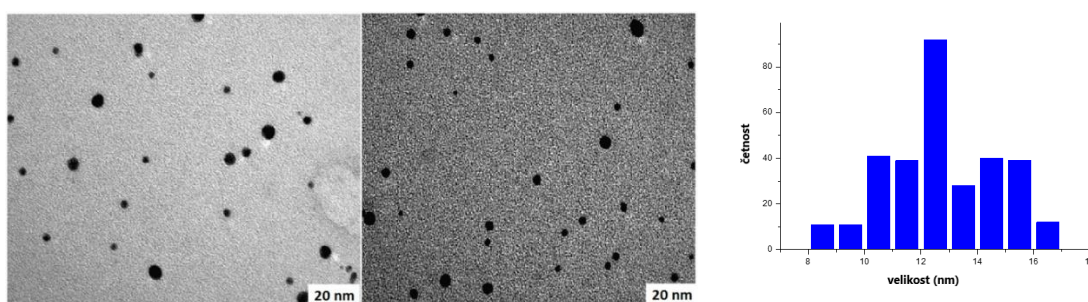


*Obr. 1: XRD charakterizace připraveného kompozitu Au/rGO v porovnání s výchozími substráty.*

V rámci charakterizace pomocí rentgenové difrakce byly detekovány dominantní píky připravených materiálů. GO disponuje svým hlavním píkem při  $2\theta = 13^\circ$  a tato hodnota odpovídá vzdálenosti mezi vrstvami 0,79 nm. Při redukci na rGO v kompozitu s Au nanočásticemi se tento pík zmenšuje a značí přechod na  $sp^2$  hybridizaci konjugovaného grafenového propojení, což odpovídá otevření epoxidového kruhu komplexu.<sup>92</sup> Po depozici zlatých nanočástic se objevují dominantní difrakční píky  $44,6^\circ$ ;  $52,1^\circ$ ;  $76,7^\circ$ ;  $93,3^\circ$ ;  $98,5^\circ$ ; které odpovídají krystalickým rovinám (111), (200), (220), (311), (222) struktury Au (fcc).<sup>93</sup> Výsledky jsou znázorněny na obr. 1.



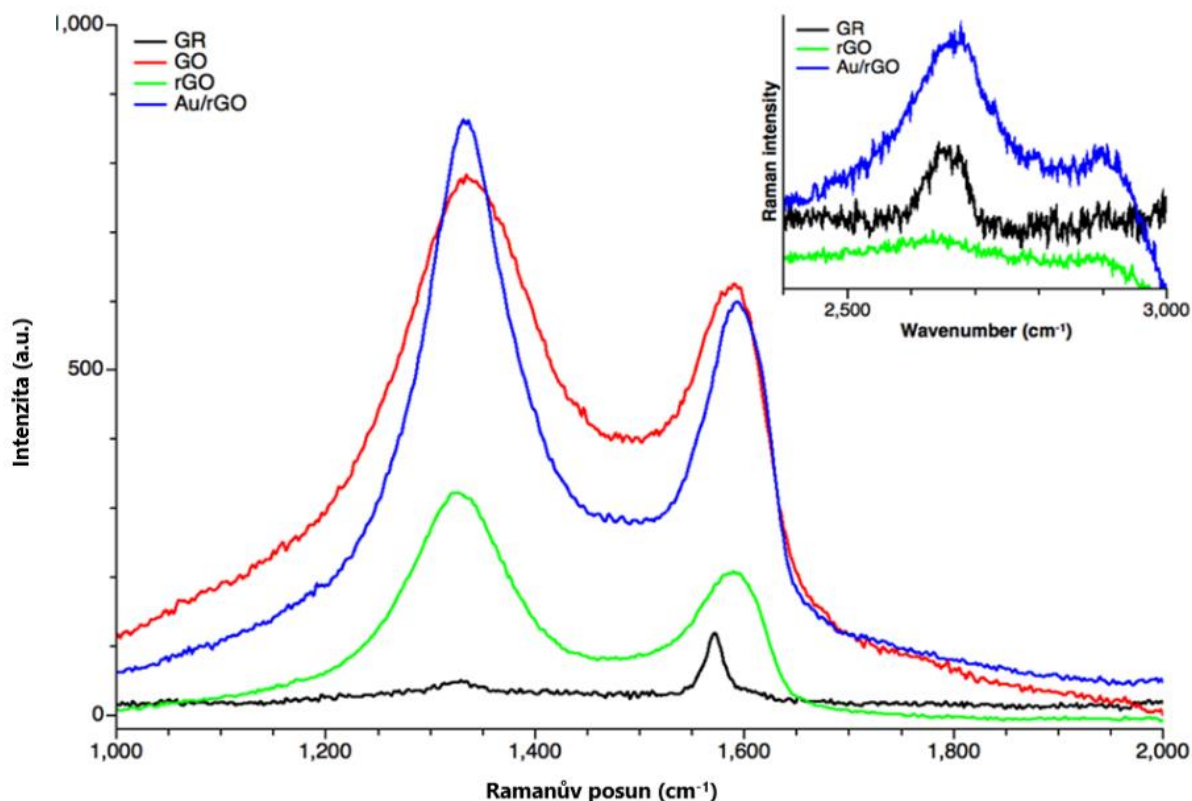
*Obr. 2: TEM analýza kompozitu Au/rGO (detail na nanočástici v rohu, a), HAADF snímek (b) s elementární anlyzou (c-h).*



*Obr. 3: Snímky z TEMu zlatých nanočástic s přiloženým histogramem velikostní distribuce připravených nanočástic.*

Homogenní rozložení Au NPs na povrchu GO a samotných nanočástic bylo potvrzeno pomocí TEM a HRTEM/HADDF (viz. obr. 2,3). Nanočástice ukazují distribuci na povrchu bez jakékoliv aglomerace o velikosti  $12,5 \pm 2,6$  nm (viz. histogram obr. 3) bez výskytu nanočástic mimo grafenové listy které se vyznačují vysoce tenkou vrstvou a svým zvlněním určitou flexibilitu. Na snímcích s vysokým rozlišením se podařilo znázornit orientovanou mřížku Au NPs s hodnotou 0,23 nm, což odpovídá Au fcc (111).<sup>92</sup> Analýza pomocí HAADF STEM ukazuje přítomnost Au, C a O. Samotná homogenní distribuce skupin obsahující kyslík umožňuje ukotvení Au NPs na grafenu. Množství Au v kompozitu bylo stanoveno pomocí AAS na hodnotu 4,0 hm%.

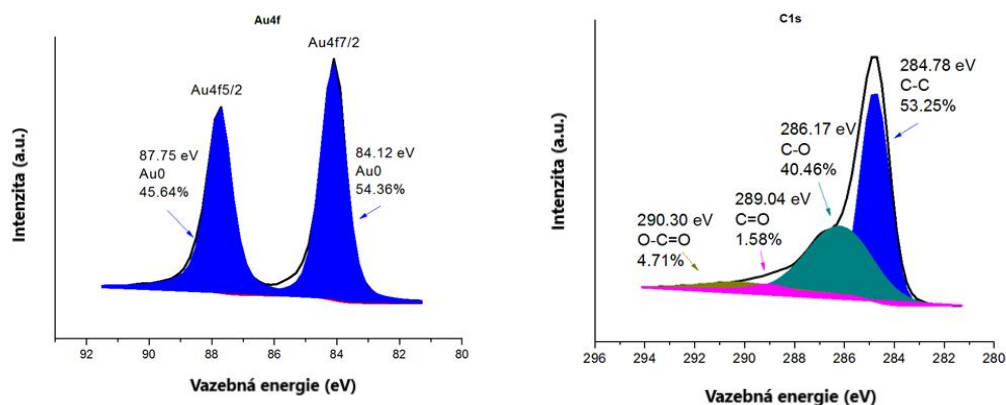
Ramanova spektroskopie byla využita pro popis grafen oxidu, jeho redukované formy i kompozitu. Pro porovnání byl zvolen i surový výchozí materiál, grafit. Na obr. 4 jsou znázorněny charakteristické signály pro uhlíkové materiály typu GO, obsahující tzv. G-pásmo lokalizované při  $1572\text{ cm}^{-1}$  pro hybridizaci  $\text{sp}^2$  a D-pás přítomný na  $1334\text{ cm}^{-1}$ . Mírný červený posun, cca  $5\text{ cm}^{-1}$ , odpovídá tvorbě  $\text{sp}^3$  hybridizace u kompozitu Au/rGO.<sup>92</sup> Tento posun značí úspěšnou deposici zlatých nanočástic a změnu funkcionalizace GO.



**Obr. 4:** Ramanovo spektrum připravených kompozitů a základních substrátů pro přípravu Au/rGO.

Charakterizace pomocí fotoelektronové spektroskopie ukázala funkční zastoupení připraveného kompozitu a přítomnost deponovaných nanočástic. Poloha Au  $4f_{7/2}$  a  $4f_{5/2}$  při 84,12 eV a 87,75 eV se shoduje s kovovým zlatem. V  $\text{C}1s$  zobrazení uhlíku a jeho D-pásmo došlo k rozšíření díky redukci  $\text{sp}^2$  uhlíku během oxidace ve srovnání s grafitickými spektry z důvodu distorzí, vakancí a defektů ve struktuře GO. Zvýšení intenzity vazby C-C (284,78 eV) vzhledem k ostatním vazbám také ukazuje úspěšnou redukci GO na redukovaný GO. Píky při daných vazebných energiích (viz. obr. 5) jsou přiřazeny pro funkční skupiny s kyslíkem C-O,

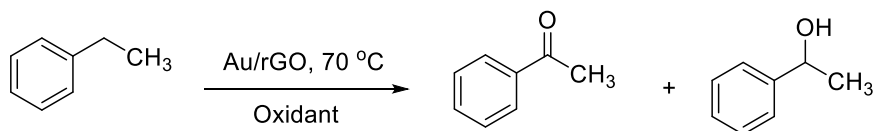
O-C=O, C=O. Výsledky také souhlasili s dostupnou literaturou a potvrdili získané charakteristiky.



*Obr. 5: XPS charakterizace připraveného kompozitu Au/rGO se zaměřením na deponované Au nanočástice a úspěšnou redukcí GO na rGO.*

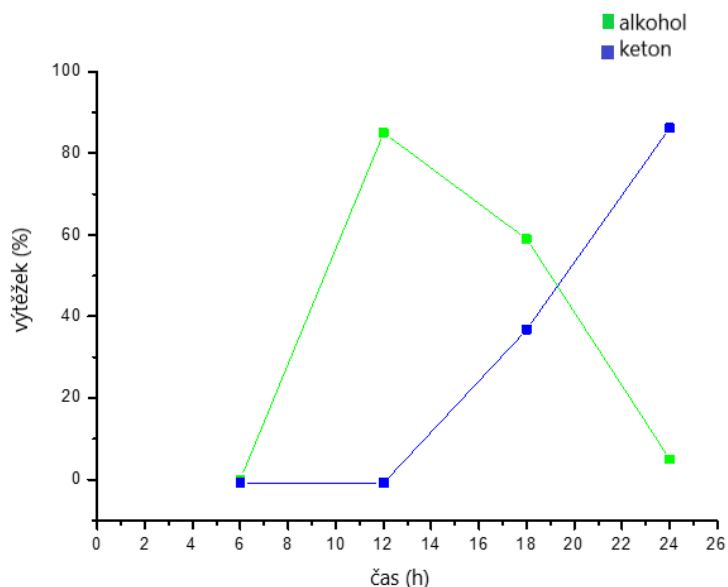
### 3.2. Katalytické využití kompozitu v aerobní esterifikaci

Katalytická aktivita kompozitu Au/rGO byla vyhodnocena pro dva systémy, oxidaci ethylbenzenu a aerobní oxidační esterifikaci (obr. 6 a 7). Oba zvolené reakční procesy byly optimalizovány a pro modelové reakce byl vždy zvolen základní substrát. Další odstavce již pojednávají o konkrétní katalytických reakcích pro určitý organický systém.



**Podmínky reakce:** ethylbenzen (0,5 mmol), TBHP (1 mmol), katalyzátor (30 mg), Acetonitril (5 ml), 24 h

*Obr. 6: Schéma studované oxidační reakce ethylbenzenu a její podmínky.*

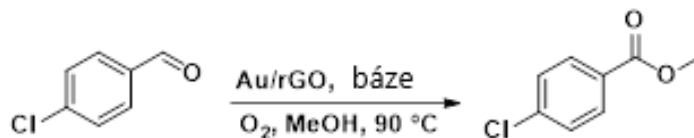


*Obr. 7: Závislost vzniku reakčních produktů na probíhající oxidaci ethylbenzenů v čase..*

**Oxidace ethylbenzenů** za přítomnosti připraveného katalyzátoru vedla k cílené syntéze dvou látek, příslušného alkoholu a ketonu se substitucí podle výchozího substrátu. Nejprve byl pro optimalizaci podmínek zvolen modelový substrát ethylbenzen a byla provedena řada experimentů s různým množstvím kompozitu v přítomnosti TBHP (tert-butyl hydroperoxidu) jako oxidantu, bez katalyzátoru či pouze s čistým kompozitním substrátem (bez Au NPs). Výsledky jsou shrnuty v tabulce 5 a ukázaly, že 0,35 mol% katalyzátoru (Au na rGO) je optimální množství pro kvantitativní konverzi ethylbenzenu. Reakce prováděná s ekvivalentním množstvím čistých nanočástic zlata nedosáhla tak výrazné konverze a poskytla mnohem nižší výtěžek. Kromě tohoto optimalizačního postupu se také stanovovalo časové rozmezí reakce. Odběry byly prováděny po 6 h, 12, 18 a 24 h a též uvedeny na přiloženém grafu (obr.7).

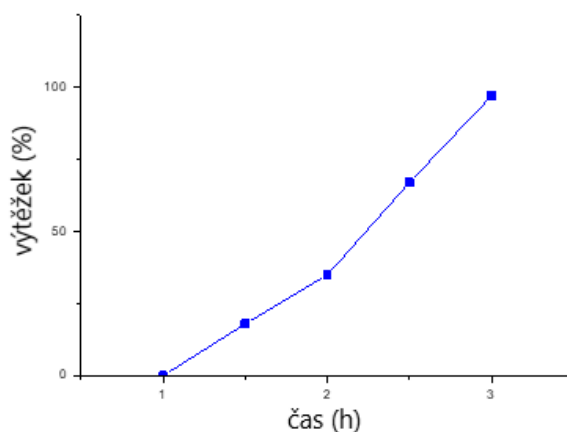
Po rozsáhlé optimalizaci byly zvoleny různé substituované substráty ethylbenzenu v poloze para-, jako je 4-chloroethylbenzen, 4-nitroethylbenzen, 4-methylbenzen, 4-aminobenzen, 4-bromobenzen, pro studium interakce a vlivu skupiny na katalytickou oxidaci daného ethylbenzenu. Všechny požadované produkty byly získány v dobrých až vynikajících výtěžcích a také selektivě vůči ketonům. Experimentálně zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6 i s hodnotami daných výtěžků. Funkční skupiny přitahující elektrony, jako jsou chloro-, bromo- či nitro- skupiny poskytly nižší výsledky výtěžků (55-85%), zatímco ethylbenzen s amino- či

propyl- skupinou ukázaly výsledky vynikající (>94 %). Jelikož stericita byla víceméně zachovaná, tak důvodem rozdílu v katalytické aktivitě je dáno rozložením skupin a také jejich schopností interakce (jako donor či akceptor) elektronů.<sup>94</sup>



**Podmínky reakce:** 4-chlorobenzen (0,5 mmol), katalyzátor (30 mg), MeOH (2 ml), O<sub>2</sub>, 70°C.

**Obr. 8:** Schéma oxidační esterifikace s danými podmínkami reakce



**Obr. 9:** Reakční závislost výtěžku reakce na čase (h) pro aerobní oxidační esterifikace.

Jako další vhodná aplikace připraveného kompozitu Au/rGO se ukázala **aerobní oxidační esterifikace** konkrétně aldehydů za použití kyslíku jako oxidantu. Jako modelová reakce pro optimalizaci a vyladění podmínek byla zvolena esterifikace 4-chlorbenzaldehydu jako výchozího substrátu. Samotná reakce bez přítomnosti katalyzátoru či báze nevedla ke kladným výsledkům, ale ve správné kombinaci Au/rGO katalyzátoru a báze reakce začala probíhat a byla tedy na řadě optimalizace podmínek, tedy vliv množství báze na výslednou konverzi substrátu. Byly vybrány čtyři vhodné báze (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), které byly dříve publikovány jako optimální pro tento typ reakcí. Nejvyšší konverze byla získána při použití 8 mol% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> za 3 hodiny. Katalytická účinnost samotných nanočástic Au NPs (bez rGO jako substrátu) vedla také ke konverzi, ale pouze s nízkým výtěžkem (28%). Jako reprezentativní



substráty pro oxidační esterifikaci byly vybrány aldehydy s různou substitucí nesoucí skupiny donorového charakteru, tak i skupiny přitahující elektrony. Všechny reakce ukázaly vysokou míru konverze a vynikající výtěžky (73-97%) probíhající po dobu 3-8 hodin. V případě 3-brombenzaldehydu, který způsobuje deaktivaci a sterické bránění, bylo dosažen výtěžek 73% po osmihodinové reakci.

- Recyklovatelnost kompozitu

Jeden z hlavních parametrů heterogenního katalyzátoru je jeho opětovné využití. Jedná se o nejdůležitější faktor z komerčního i ekonomického hlediska. Stabilita a jeho opakovatelná aktivita byla prověřena pomocí recyklačního experimentu pro oba studované katalytické systémy. V každém provedeném cyklu byl regenerovaný kompozit izolován centrifugací, promyt vodu a ethanolem a vysušen ve vakuové sušárně při 60°C. a použit pro další reakci. Pro obě reakce byl kompozit úspěšně recyklován minimálně pětkrát bez výrazného ovlivnění jeho katalytické aktivity. Při podrobné zkoumání bylo zjištěno, že v posledním cyklu jsme pozorovali nepatrné množství rozpustných forem Au (0,13 % a 0,17 % pro oxidaci ethylbenzenu a oxidační esterifikaci). Pro ověření změny morfologie kompozitu byly pořízeny TEM snímky, které však nevykazovaly žádné změny od původního kompozitu.

**Tab. 4:** Shrnutí konverzí a výtěžků reakcí po pěti cyklech katalýzy.

<b><i>Oxidace ethylbenzenu</i></b>					
<i>reakce</i>	1	2	3	4	5
<i>konverze (%)</i>	100	100	99	99	97
<b><i>Oxidační esterifikace aldehydů</i></b>					
<i>reakce</i>	1	2	3	4	5
<i>výtěžek (%)</i>	97	97	96	95	94

Je třeba zmínit, že katalytická aktivita připraveného kompozitu pro vybrané oxidační reakce ukázala srovnatelná či mnohem lepší výsledky než v dříve publikovaných pracích i především z pohledu vysoké úrovně recyklovatelnosti kompozitu. Přestože námi připravený kompozit byl

---

v těchto katalytických reakcích studován prvotně, další autoři se věnovali jiným substrátům ZnO<sup>95</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>96</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>96</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>97</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>97,98</sup> či bimetalickým kombinacím nanočástic Au-Fe<sup>98</sup>, Au-Pd<sup>99</sup>.

---

#### 4. Depozice core@shell částic typu Pd@Pt na uhlíkový substrát grafen oxidu

Kromě depozice samotnými nanočásticemi byl studován efekt core@shell („jádro@obal“) nanočástic (CSN). Základním substrátem byl opět zvolen grafen oxid, který se ukázal jako vhodný nosič pro tento typ nanočástic. V rámci katalytické aplikace, studium redukce alkenů (olefinů) a dehalogenace, byly studovány core@shell nanočástice palladia @ platiny, jako zástupci z řady přechodných kovů. Katalytická aktivita připraveného katalyzátoru byla testována pro dva typy reakcí dehalogenaci arylhalogenidů a redukci alkenů. Tyto reakce jsou stěžejní pro přípravu řady léčiv. Zároveň, po rozsáhlé rešerši bylo zjištěno, že nebyl tento typ kompozitního materiálu (Pd@Pt/rGO) v této oblasti dosud zkoumán. Další cílem této práce bylo prozkoumat jednotlivé substráty na bázi uhlíku a vyhodnocení jejich vzájemné synergie.

Níže uvedené podkapitoly jsou doplněny daty ze spoluautorské publikace Goswami, A., Rathi, A. K., Aparicio, C., Tomanec, O., Petr, M., Pocklanova, R. \*, ... & Zboril, R\*. (2017). In situ generation of Pd–Pt core–shell nanoparticles on reduced graphene oxide (Pd@ Pt/rGO) using microwaves: applications in dehalogenation reactions and reduction of olefins. *ACS applied materials & interfaces*, 9(3), 2815-2824.<sup>100</sup>

##### 4.1. Pd@Pt/rGO kompozit, jeho příprava a charakterizace

- Příprava Pd@Pt/rGO

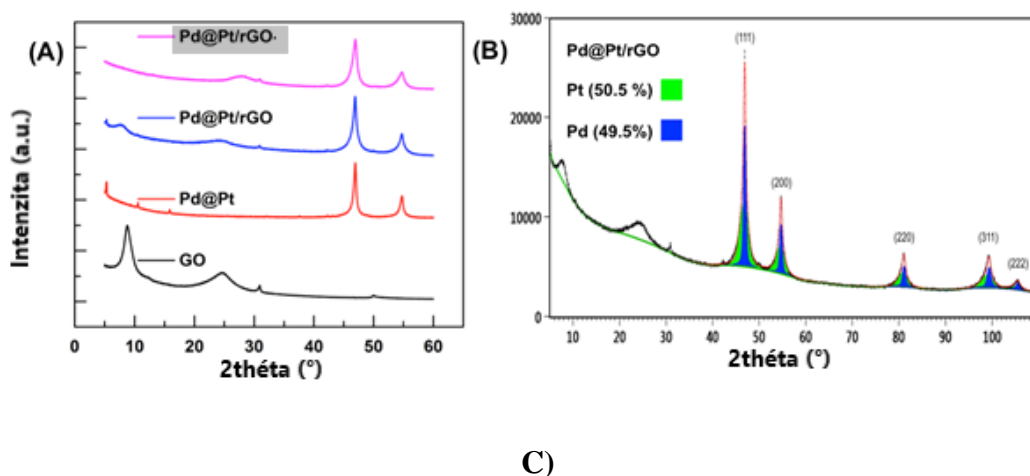
Pro přípravu kompozitu byly smíchány 3 ml roztoku  $K_2PtCl_6$  o koncentraci  $48 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 1 ml  $48 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  roztoku  $K_2PdCl_4$  s přidavkem hexadecyltrimethylammoniumbromidu (CTAB,  $20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 50 ml) a tato směs byla míchána pro dobu 10 minut. Poté byl přidáno 50 mg grafen oxidu, připraveného pod Hummerovy metody<sup>91</sup> (viz. kap. 5.2.). Tento roztok byl míchán dalších 10 minut a následně upraven na pH 9 pomocí 0,1 M NaOH. Pro redukci byla přidána kyselina askorbová (352 mg). Po důkladném promíchání vzorku byla směs přenesena do zkumavky pro mikrovlnnou syntézu a zahřívána při 250 W po dobu 3 minut. Změna barvy po reakci na hnědočernou ukazovala vznik požadovaného kompozitu, který byl centrifugován, promyt destilovanou vodou a sušen ve vakuové sušárně při  $60^\circ\text{C}$ .

- Příprava Pt/rGO a Pd/rGO

Pro katalytické reakce a ověření účinnosti připraveného kompozitu byly syntetizovány také vzorky s depozicí Pd a Pt nanočástic samostatně, tzn. kompozity Pt/rGO a Pd/rGO. Postup jejich syntézy je stejný jako v případě CSN na grafen oxidu lišící se pouze jedním vstupním prekurzorem nanočástic ( $K_2PtCl_6$  o koncentraci  $48 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  pro Pt/rGO nebo 1 ml  $48 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  roztoku  $K_2PdCl_4$  v případě Pd/rGO).

- Charakterizace připraveného CSN kompozitu

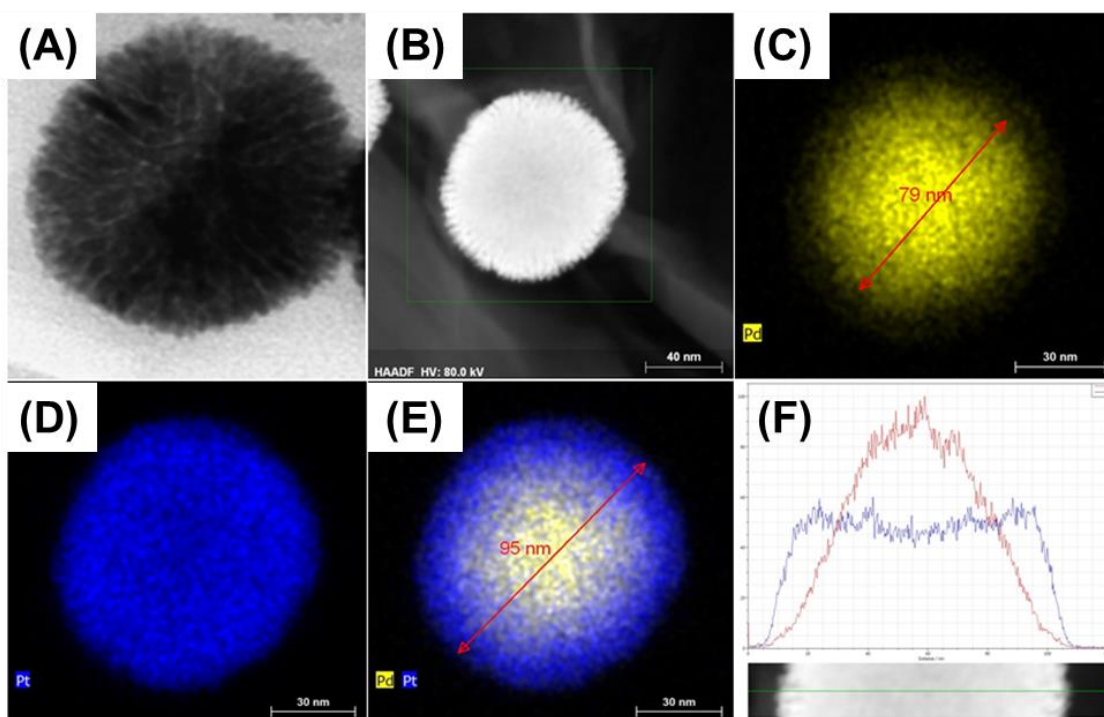
Připravený katalyzátor Pt@Pd/rGO a doplňující syntetizované materiály či prekurzory byly postupně charakterizovány pomocí několika technik, konkrétně pomocí XRD, XPS a transmisní elektronové mikroskopie.



	Mřížková konstanta (Å)		Velikost domény (nm)		Obsah prvku (%)	
	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
<b>Pd@Pt/rGO</b>	3.906	3.895	5.3	23.8	50.5	49.5

*Obr. 10: Prášková XRD (A) připravených kompozitů versus GO, porovnání teoretického spektra vs. naměřeného pro Pd a Pt zastoupení (B) s doplněním Rietveldova výpočtu z XRD záznamu (C)*

Potvrzení úspěšné oxidace grafitu na GO a jeho následné depozice Pd a Pt nanočástice ve formě CSN byla definováno pomocí rentgenové difrakce. Pomocí naměřených píků u GO byla potvrzena přítomnost difrakční čáry při  $30,9^\circ$  grafitu s mezivrstvou vzdáleností  $0,335\text{ nm}$ . Ve spektru GO se také nachází pík v oblasti  $8,8^\circ$ , který odpovídá větší vzdálenosti mezi vrstvami  $1,17\text{ nm}$ , která může být způsobena defekty ve vrstvě či neúplnou oxidací grafitu, ale odpovídá charakteristickému pásu pro oxidaci grafenu s vyšší vrstevnatostí. Difrakční pík při  $24,7^\circ$  lze vysvětlit jako navrstvení několika plátů neúplně oxidovaného grafenu. U dalších spekter, samotných nanočástic či kompozitu, lze vidět, že pík při  $8,8^\circ$  klesá a ukazuje redukcí GO na rGO.<sup>101,102</sup> Zatímco ostatní píkы odpovídají neoxidovaným formám. Palladium i platina krystalují obě v kubické struktuře a jejich mřížkové konstanty jsou si velmi blízké svojí hodnotou. Pro toto potvrzení bylo provedeno Rietveldovo stanovení krystalických fází, které ukázalo přítomnost obou prvků s výpočtem krystalické domény a její velikosti.<sup>103</sup>



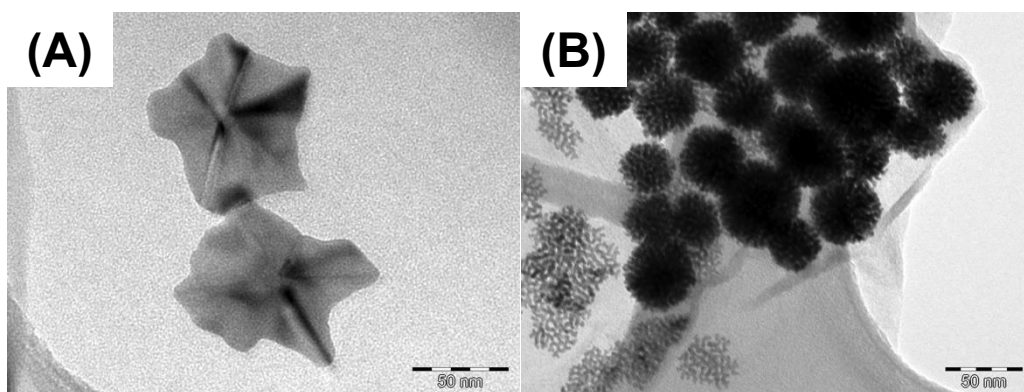
**Obr. 11:** HRTEM (A) a HAADF-STEM (B) snímky, prvkové mapování (C-E) s proložením prvků Pd a Pt (F) kompozitu Pd@Pt/rGO.

Potvrzení krystalických domén pomocí XRD je velice obtížné. Proto byly tyto výsledky v tomto směru podpořeny a byly pořízeny snímky pomocí HRTEM, které ukázaly přítomnost Pd uvnitř Pt obalu. Hmotnostní zastoupení Pd a Pt bylo stanoveno pomocí ICP-MS a potvrdilo

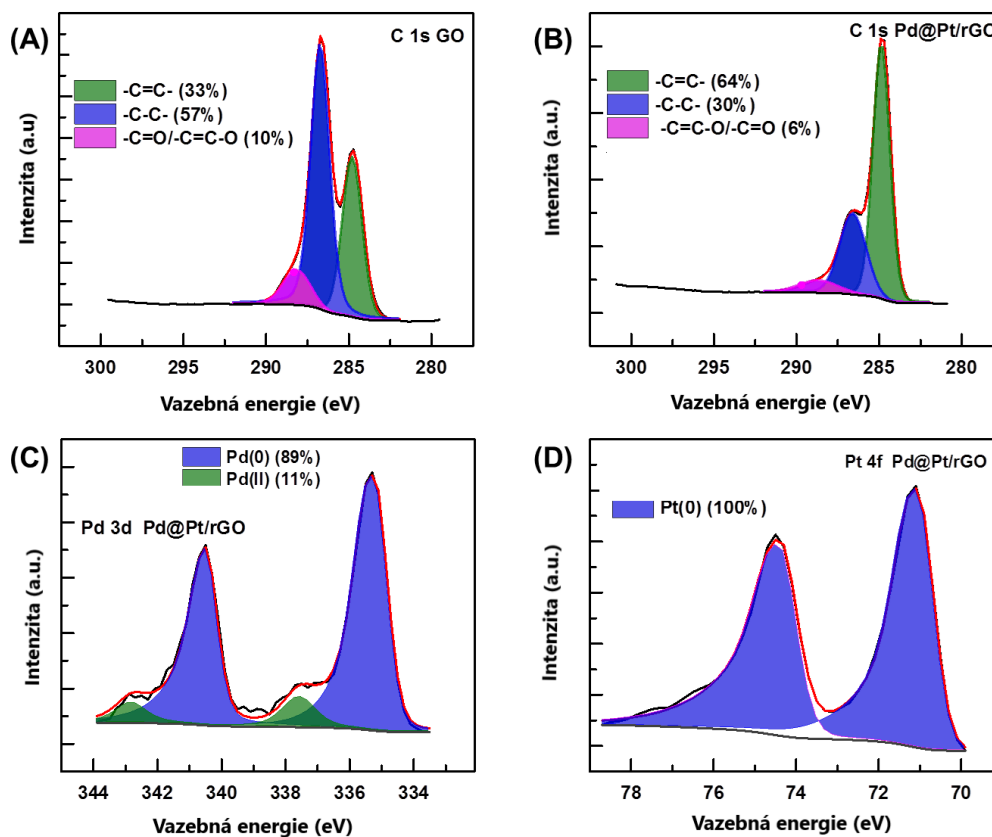
---

přítomnost prvků Pd a Pt a také měření obsahu prvků pomocí XRD. ICP-MS analýza určila 16,8 mg Pd a 22,6 mg Pt v 1 g kompozitu.

Snímky z HRTEM a HADDF prokazatelně ukázaly, že částice mají sférický tvar o průměru cca 100 nm. Elementární mapování a analýza definovaly Pd jádro o velikosti  $\approx 80$  nm a obal Pt o průměru  $\approx 15$  nm (viz. obr. 11). Srovnávací TEM analýza samotných Pd a Pt na GO povrchu potvrdila vznik a morfologii výsledných CSN. Nanočástice Pd jsou tvořena pentagonálním jádrem, oproti tomu Pt nanočástice vytváří specifické sférické nanočástice, které jsou svojí strukturou zřejmé i v CSN (viz. obr. 12).



**Obr. 12:** Připravené Pd (A) a Pt (B) nanočástice na rGO povrchu a jejich morfologické změny.



**Obr. 13:** XPS analýza připraveného kompozitu Pd@Pt/rGO, porovnání C vazeb (B) se samotným substrátem GO (A) a oxidačních stavů Pd (C) a Pt (D).

Pro stanovení vazebných interakcí a oxidačních stavů kovových nanočástic a grafen oxidu byla provedena měření pomocí XPS. Kompozit byl porovnáván s výchozím substrátem GO. Výsledky jsou znázorněny v na obr. 13. U C 1s spekter vzorků GO a Pd@Pt/rGO byly stanoveny uhlíkové vazby  $\text{-C=C-}$  (284,8 eV, pro  $\text{sp}^2$  hybridizaci),  $\text{-C-C-}$  (286,5 eV,  $\text{sp}^3$ ) a  $\text{-C=C-O/-C=O}$  (287,8-288,1 eV). Podle očekávání, díky redukci během syntézy, se množství uhlíku v  $\text{sp}^3$  formě snižuje oproti GO. Uhlík  $\text{sp}^2$  se zvyšuje, což ukazuje nárůst jeho grafitické povahy. Redukční proces syntézy potvrdil také úbytek kyslíkových funkčních skupin. Spektra Pd 3d a Pt 4f identifikovala dominantní přítomnost kovové formy (89 a 100 % pro Pd a Pt), zatímco oxidované částice jsou minoritní a to pouze pro Pd (11 %).

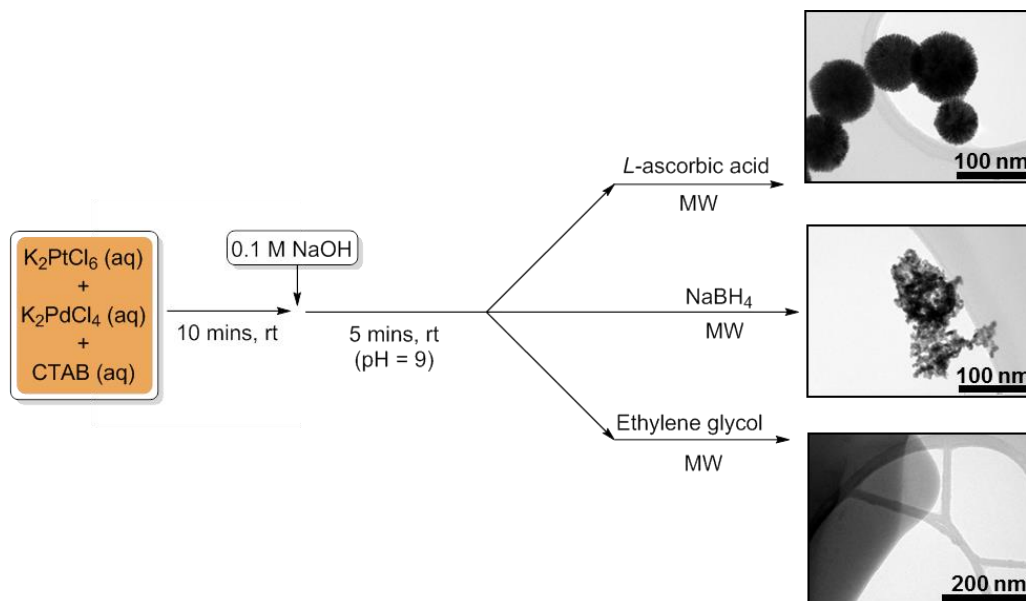
---

#### 4.2. Studium přípravy core@shell nanočástic a jejich uplatnění v katalytických procesech

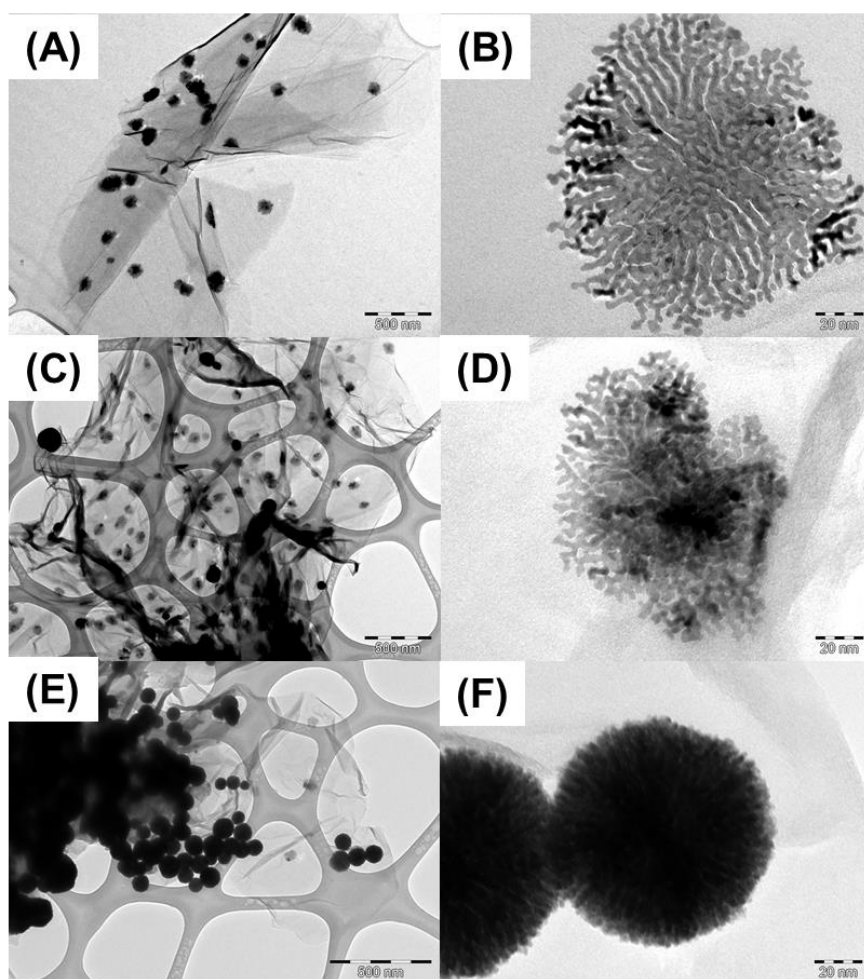
Jak již bylo zmíněno, existuje řada publikací studující problematika core@shell částic. Ovšem syntézy jsou často náročné, dlouhé a vyžadují specifické podmínky. V našem zájmu bylo vyvinout novou metodu pro přípravu CSN a jejich možné depozice na grafen oxid.

Příprava nanočástic byla zaměřena na mikrovlnnou syntézu, která nese v sobě řadu výhod - vysokou opakovatelnost, škálovatelnost a především rychlost reakce. Pro syntézu a redukci prekursoru nanočástic byly vybrány tři druhy redukčních činidel, kyselina L-askorbová, ethylenglykol a borohydrid sodný. Podmínky příprav jsou znázorněny graficky na obr. 14. V případě L-askorbové kyseliny jako redukční látky bylo zjištěno, že dochází ke tvorbě struktur popsanych jako core@shell nanočástice. Poté co byla zvolena vhodná metoda pro přípravu nanočástic, byl do systému vložen grafen oxid jako vhodný substrát. Jakmile byly všechny reakční složky smíchány, směs byla vložena do reakční zkumavky a umístěna do mikrovlnného reaktoru. V rámci optimalizace byla studována především doba reakce. V průběhu syntézy bylo pozorováno, že u reakce kratší 3 minuty nedocházelo k úplnému vytvoření částic. A naopak prodloužení reakce neukazovala žádné zásadní změny. Růst struktury core@shell lze vysvětlit pomocí kinetiky reakce pro tvorbu Pd a Pt nanočástic. Na začátku se vlivem vyšší rychlosti tvoří Pd nanočástice (tvorba Pd jádra). Pt obal se začal tvořit po počáteční adsorpci Pt prekursorů na jádro a jeho následné redukci. Průběh reakce byl monitorován pomocí transmisní elektronové mikroskopie (viz. obr. 15). Tímto postupem byly připraveny uhlíkové kompozitní materiály typu core@shell (Pd@Pt/rGO) i samotné Pd a Pt nanočástice na grafen oxidu (Pd/rGO, Pt/rGO), který byl redukcí pomocí kyseliny L-askorbové převeden na redukovaný grafen oxid.





*Obr. 14: Variace redukční látky při přípravě kompozitu Pd@Pt/rGO.*



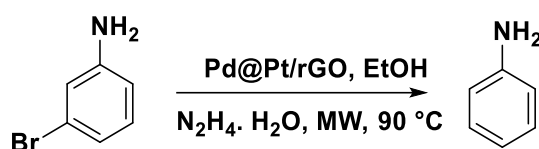
*Obr. 15: Monitorování formování Pd@Pt nanočástic na rGO povrchu pomocí transmisní elektronové mikroskopie.*

---

Katalytická aktivita připravených materiálů byla studována pro dva typy reakcí dehalogenační reakce a redukci alkenů.

- Dehalogenační reakce

Dehalogenační reakce mají širokou uplatnitelnost zejména ve výzkumu komplexů a jsou běžně katalyzovány pomocí komerčního kompozitu Pd-C s vodíkem a vyžadují bazickou aktivaci. V našem katalytickém systému byla snaha omezit přístup přídavných látek, tedy bez vodíku a anorganické báze. Jako modelová reakce byla dehalogenace 3-bromoanilinu s použitím hydrazinu jako redukčního činidla v prostředí ethanolu (viz. obr. 16 s podmínkami provedené reakce)..



**Podmínky reakce:** 3-bromoaniline (0,1 mmol), ethanol (1 mL), MW (60°C), 90 °C.

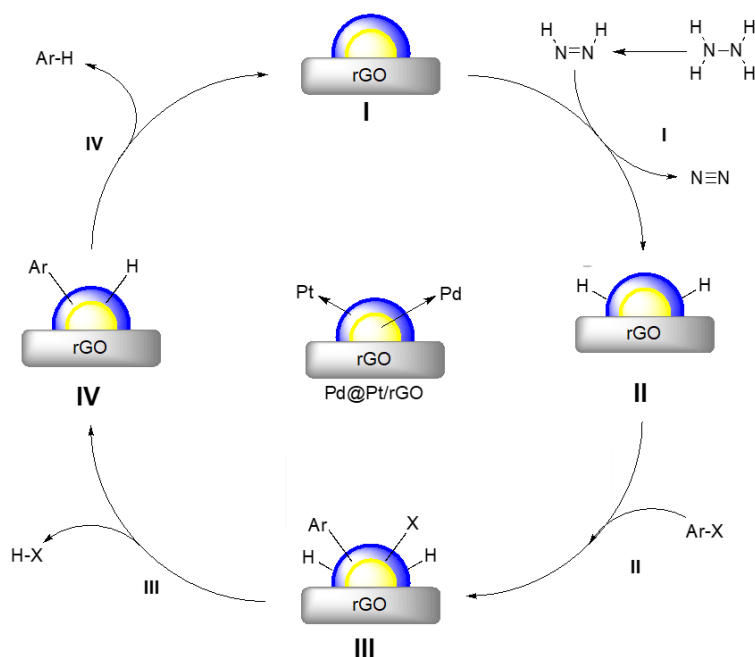
**Obr. 16:** Schéma dehalogenační reakce 3-bromoanilinu s použitím katalyzátoru Pd@Pt/rGO za daných podmínek.

Byly studovány různé parametry, koncentrace redukční látky, množství a typ katalyzátoru, doba i teplota reakce. Nejvyšších konverzí docházelo při použití 5 mg katalyzátoru v reakci s 20  $\mu$ l hydrazinu při MW ozáření po dobu 15-ti minut při teplotě 90°C. Zde je důležité uvést zásadní vliv mikrovlnného ozáření na reakci, kdy reakce může probíhat mnohem kratší dobu a při nižší teplotě než při klasické hydrotermální metodě. Katalýza bez přítomnosti katalyzátoru, či jen se substrátem rGO, či bez redukční složky neprobíhaly. Samotné Pt a Pd nanočástice na GO nevykazovaly výraznou míru konverze a ani jejich dodatečné smíchání nepomohlo ke zvýšení množství vznikajícího produktu. Všechny tyto reakční cesty ukazují na jedinečnost CNS nanočástic a jejich pravidelné rozložení na GO substrátu předchází aglomeraci a zvyšuje katalytickou aktivitu s organickými složkami. Byl zkoušen také alternativní donor vodíku, 2-propanolu (IPA), ovšem reakce za těchto podmínek neprobíhala.

V rámci vyhodnocení katalytické aktivity připraveného CNS substrátu byly zkoumány různé substituce anilinů. Byla pozorována tendence k dehalogenaci, která s rostoucím protonovým číslem substituentů klesala (F→I). Inertnost fluorovaných substituentů lze vysvětlit

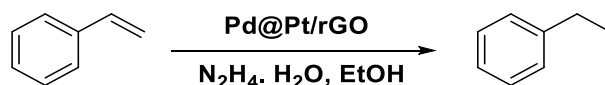
výraznějším překryvem fenylového C a F a jejich silné vzájemné interakci. U sterickeho efektu kolem reakčního centra reakce potřebují delší čas (pro ty byla volena doba reakce 30 minut, tab. 11-2.,9.+10. reakce). Byl sledován také efekt změny substrátu z anilinu na substráty s funkcionalizací -CN, -Ph, -OCH<sub>3</sub>. I tyto látky poskytly výbornou konverzi substrátu.

V rámci studie jsme se snažili aktivitu katalyzátoru porovnat s dalšími studii, ale tyto specifické reakční podmínky, typ katalyzátoru a jeho modifikaci, ukazují jedinečné výsledky a v literatuře nebyly dosud pro aromatickou dehalogenaci publikovány. V závislosti na tom bylo nutné navrhnout mechanismus reakce (viz. obr. 17) pro katalytický systém Pd@Pt/rGO, který počítá s rozkladem hydrazinu a vzniku hydridu kovu (krok I). Jelikož reakce neprobíhá bez přítomnosti kovových nanočástic, redukovaný grafen oxid zde plní funkci adsorpce, následného zakoncentrování a zvýšení rychlosti reakce. Dále dochází k adici a oxidaci arylhalogenidu na povrchu částice (krok II). Následuje přenos hydridu (krok III) a halogenvodíku (krok IV) s vytvořením komplexu. Při odstranění halogenvodíku plní svoji dodatečnou funkci i báze, přebytek hydrazinu a povrch rGO.



**Obr. 17:** Mechanismus dehalogenační katalytické reakce s využitím Pd@Pt/rGO jako katalyzátoru.

- Katalytická redukce alkenů



**Podmínky reakce:** 0,1 mmol styren, 30  $\mu\text{l}$  hydrazin hydrátu, 800  $\mu\text{l}$  ethanolu, 60  $^\circ\text{C}$ , 30 min.

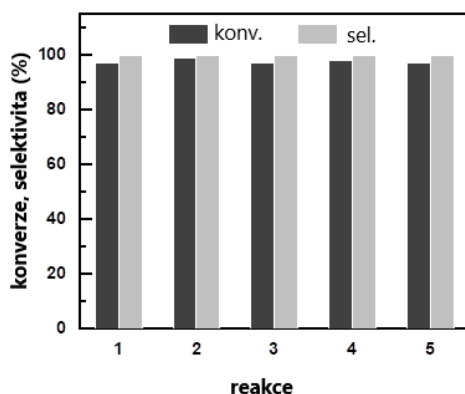
**Obr. 18:** Schéma redukční reakce styrenu s použitím katalyzátoru Pd@Pt/rGO za daných podmínek.

Podmínky optimalizace byly stanovovány i pro druhou katalytickou aplikaci CNS uhlíkového kompozitu. Redukce alkenů (olefinů) byla studována na základním substrátu styrenu s použitím hydrazin hydrátu jako redukčního činidla. Byla pozorována minimální konverze při reakci bez katalyzátoru. Je zajímavé, že samotný uhlíkový substrát (rGO) poskytoval 15% konverzi. Při studiu literatury týkající se bezkovové uhlíkové katalýzy a při porovnávání výsledků byla nalezena shoda s předpokladem, že funkční zastoupení na rGO a přítomnost nečistot může ovlivňovat tento typ reakcí.<sup>104,105</sup> Všechny kontrolní experimenty ukázaly, že interakce katalyzátoru Pd@Pt/rGO s hydrazinem vede k vynikající konverzi a vzniku produktu, ethylbenzenu, s konverzí 97%. Všestrannost katalyzátoru byla ověřena pro různě substituované styreny. Sterický efekt je znatelný u tohoto typu reakcí. Substituce v para- poloze s donorem elektronů poskytují vynikající konverzi. Meta- substituce ukazuje také ještě střední konverzi, ovšem stericky výrazný *trans*- $\beta$ -methylstyren požadoval i delší dobu reakce, aby bylo dosaženo 90% konverze. U substrátu methylfenylacetyleny bylo dosaženo nižší konverze 85% s 95%-ní selektivitou vůči *cis*- $\beta$ -methylstyrenu díky hydrogenaci u diimidu/hydrazinu.

- Recyklovatelnost kompozitu Pd@Pt/rGO

Jeden z hlavních parametrů katalyzátorů je jejich opakovatelné použití, recyklovatelnost. U Pd či Pt materiálů je nutné dbát zvýšené opatrnosti během filtrace (separace), aby nedošlo k vznícení, tzn. nejlépe pracovat pod dusíkovou atmosférou. Tento jev byl pozorován u kompozitů Pt/C a Pd/C. Námi připravovaný kompozit však ukázal, že je jedná o velmi stabilní materiál a lze jej centrifugovat a dále zpracovávat bez ztráty aktivity. Recyklační studie byla provedena na substrátu pro dehalogenační reakci, 3-bromoanilin, při níž bylo pozorováno, že nedochází ke ztrátě aktivity připraveného kompozitu. Byla také provedena ověřovací analýza pomocí XRD, XPS a TEM, která potvrdila stabilní morfologii katalyzátoru. ICP-MS analýza

ukázala silnou depozici nanočástic, kdy v reakční směsi bylo nalezeno pouze 0,001 mmol příslušného kovu.



*Obr. 19: Recyklovatelnost materiálu pro dehalogenační reakci 3-bromoanilinu s určením míry konverze a selektivity.*

## 5. Nanodiamanty a studium jejich katalytické aktivity

V rámci studia uhlíkových kompozitů byl zvolen materiál odlišný od samotného grafenu (grafen oxidu), nanodiamanty. Byla sledována jeho oxidace povrchu, interakce s nanočásticemi palladia a katalytická aktivita pro vybrané Suzuki-Miyaura „cross-couplingové“ reakce. Nanodiamant se ukázal jako vynikající materiál, který ve své oxidované formě poskytuje funkční povrch pro depozici částic. Připravený kompozit byl aplikován v Suzuki-Miyara reakcích arylhalogenidu za mírných podmínek. Výsledky ukázaly, že katalyzátor vykazuje vysokou efektivitu a samotný systém se vyhýbá vícestupňovým procesům s toxickými či komplexními sloučeninami.

Výsledky z této části výzkumu byly publikovány a vychází z publikace Pocklanová, R., Warkad, I. R., Pucek, R., Balzerová, A., Panáček, A., Kadam, R. G., ... & Gawande, M. B. (2024). Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catalysts*, 14(1), 53.<sup>106</sup>

---

## 5.1. Syntéza materiálu a jeho charakterizace

- Příprava oxidované formy NDs

V základním systému bylo 45 mg diamantového prášku (komerční nanoprášek, 636444-1g; Sigma-Aldrich) dispergováno ve směsi kyselin (20 ml, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>, 4:1). Tato disperze byla sonikována po dobu 15-ti minut za průběžného chlazení. Poté byla míchána po dobu 24 hodin při 130 °C. Výsledný zoxidovaný produkt byl odstředěn ve skleněných zkumavkách a několikrát promýván destilovanou vodou pro ustálení pH. Dále byl produkt vysušen při 60°C ve vakuové sušárně. Tento postup byl škálovatelný a byla připravována i 20-ti násobná množství.

- Syntéza kompozitu Pd/rNDs

50 mg oxidované formy ND bylo smícháno s 20 ml destilované vody a sonikováno po dobu 20-ti minut. Poté bylo přidáno 1,5 ml roztoku PdCl<sub>2</sub> (10 ml·ml<sup>-1</sup>). Směs byla míchána 30 minut a následně zredukována 3 ml roztoku NaBH<sub>4</sub> (15 mg·ml<sup>-1</sup>). Výsledný práškový materiál byl centrifugován a vysušen ve vakuu při 60°C.

- Příprava Pd NPs

Nanočástice palladia byly syntetizovány pro porovnání katalytické aktivity připraveného kompozitu. Prekurzor Pd (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) byl připraven pomocí reakce 0,25 mmol PdCl<sub>2</sub>, 3 ml 0,2 mol HCl s 125 ml destilované vody.

4,2 ml 2 mmol H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> bylo zredukováno 9,6 ml 10 mmol hydrazin hydrátu v přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP, 1 hm%; 1,2 ml). Výsledná disperze Pd NPs (15 ml) byla míchána po dobu 1 hodiny za vzniku stabilní disperze nanočástic Pd.

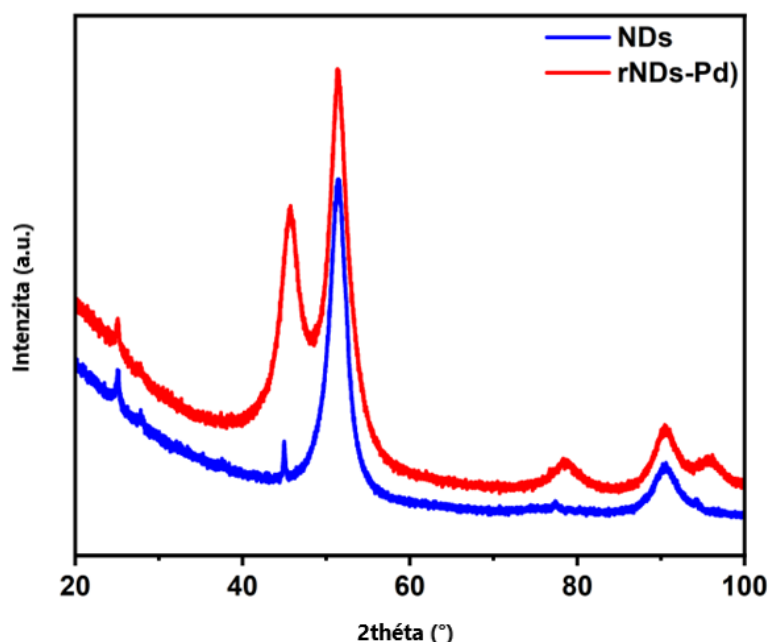
- Charakterizace připraveného kompozitu

Připravený kompozit Pd/rND pomocí redukce oxidovaných nanodiamantů a paladnaté soli byl charakterizován vybranými metodami pro definici strukturních a morfologických vlastností. Byly vybrány následující techniky: rentgenová difrakce (XRD), fotoelektronová spektroskopie (XPS) a mikroskopické techniky (SEM, TEM, HRTEM, HAADF-STEM). Pro stanovení kovu

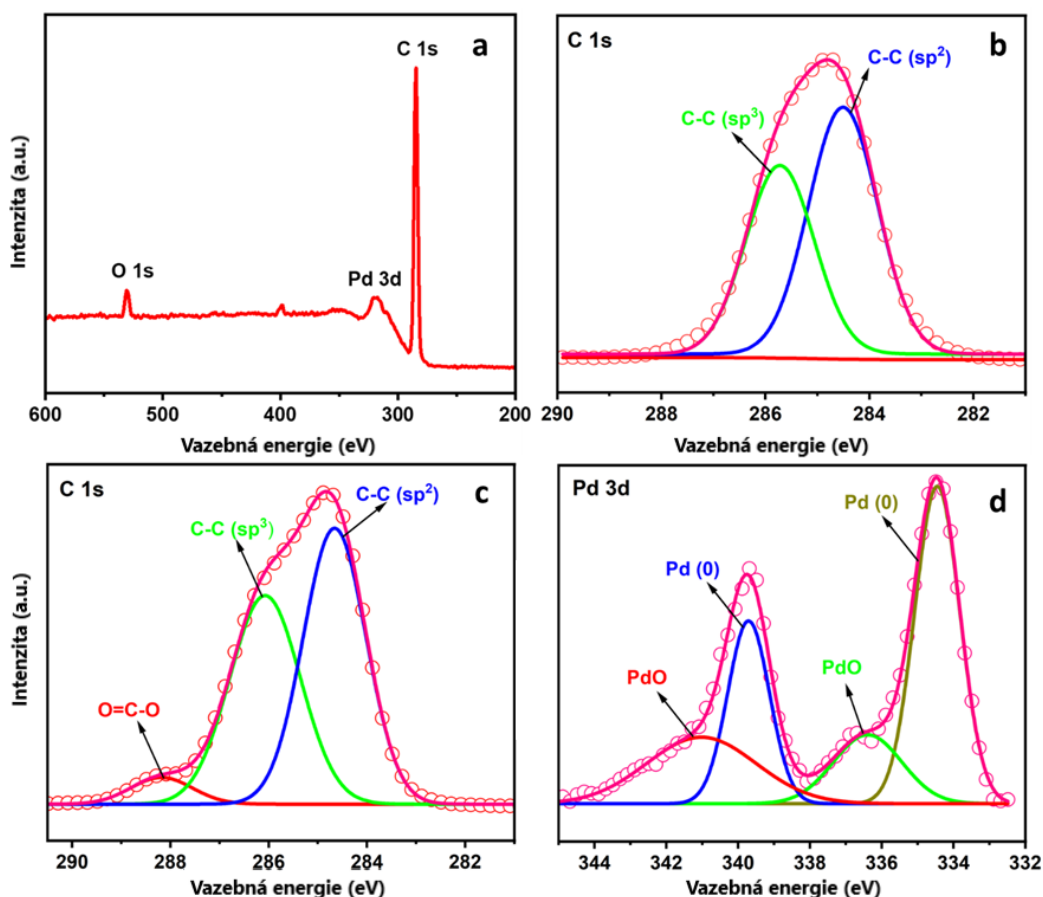
byly použity atomová absorpční spektroskopie (AAS) a hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

Záznam z rentgenové difrakce potvrdil modifikaci nanodiamantového substrátu s rovinami (111), (220), (331) palladnatými nanočásticemi, které definují krystalové roviny palladia (111), (200), (220), (311) ve spektru  $2\theta = 46,9^\circ, 54,8^\circ, 81,1^\circ, 99,4^\circ$ . Výsledky jsou porovnány na obr. 20.

XPS charakterizace, při kterých byla porovnávány vlastnosti základního substrátu a kompozitu Pd/rNDs, ukázaly úspěšnou redukci a vznik kompozitního materiálu. Na obrázku 21 je uvedeno přehledové spektrum (21a), které bylo následně fitováno a zpracováno pro studované píky. Na snímku 21b je uvedeno XPS spektrum čistého NDs materiálu. Při pohledu na spektra 21c a 21d je vidět úspěšnou oxidaci substrátu, vznik kyslíkových vazeb s uhlíkem, a jeho modifikaci Pd nanočásticemi, které charakterizuje Pd3d spektrální čára. Přítomnost oxidované formy Pd, PdO, byla potvrzena píky při 334,42 eV a 339,69 eV. Pd(0) bylo přiřazeno k vazebné energii 336,37 eV a 341,93 eV. Při porovnání intenzit píků byly procentuálně určeny hodnoty 83 % Pd(0) a 17 % PdO. Byla také pozorována funkce redukčního činidla, borohydridu sodného, která potvrzuje úspěšnou redukci palladnaté soli a oxidovaného nanodiamantu na redukovaný za vzniku kompozitu Pd/rNDs.



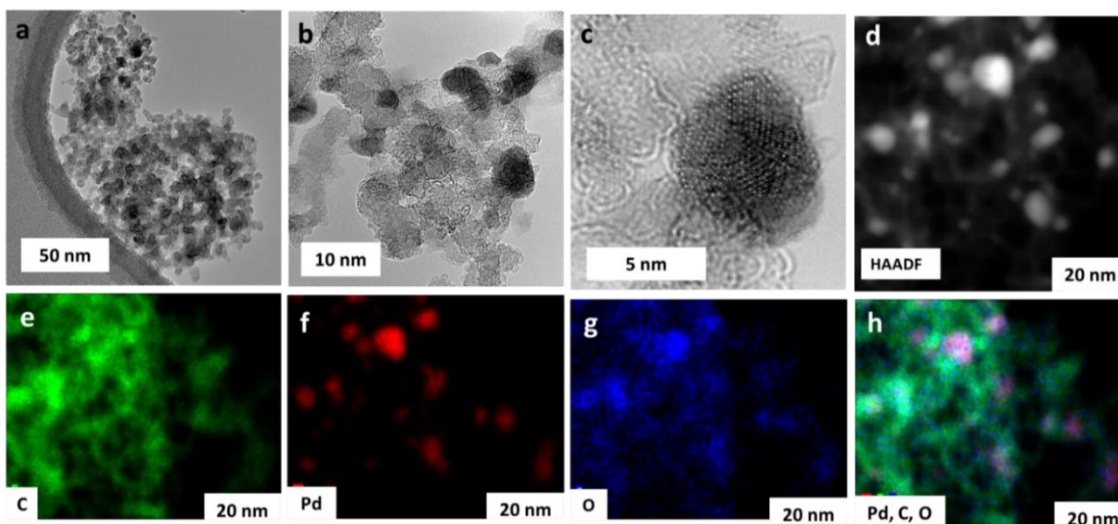
**Obr. 20:** Difrakční záznam kompozitu Pd/rND v porovnání se základním substrátem ND.



*Obr. 21: XPS charakterizace kompozitu (a-přehledové spektrum, b-substrát před modifikací, c+d-XPS kompozitu Pd/rNDs)*

Mikroskopická analýza potvrdila rovnoměrné rozptýlení Pd NPs na povrchu nanodiamantů. Na obrázku 22 jsou v postupně se přibližujícím měřítku ukázány sférické nanočástice nanodiamantů o velikosti menší než 10 nm s depozicí Pd nanočástic o velikosti  $5,3 \pm 0,6$  nm. Částice jsou homogenně distribuovány na povrchu NDs bez viditelné aglomerace. Charakterizace pomocí TEM s vysokým rozlišením (22c) potvrdila krystalovou mřížku Pd. Přítomnost Pd, C a O je znázorněna na obrázcích 22d-22h pomocí HAADF-STEM. Tím se potvrdil soulad všech charakterizačních metod a dominantnost Pd(0) nanočástic na povrchu NDs. Pomocí AAS byl stanoven obsah Pd v kompozitu na 6,5 hm.%. Toto měření bylo potvrzeno technikou ICP-MS.

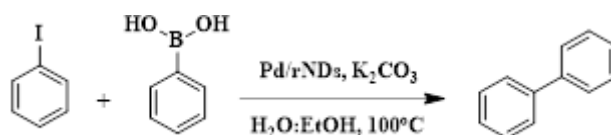




**Obr. 22:** Mikroskopická analýza připraveného kompozitu Pd/rNDs. TEM s vysokým rozlišením (a-c). HAADF-STEM (d-h)

## 5.2. Suzuki-Miyaura coupling reakce s využití kompozitů nanodiamantu

Jak již bylo naznačeno v úvodu do dané problematiky, katalytická aktivita kompozitu Pd/rNDs byla stanovena pro Suzuki-Miyaura kopulační reakce. Jako modelová a zároveň optimalizační reakce byla zvolena katalýza 1-jodobenzenu a kyseliny fenylboronové v přítomnosti  $K_2CO_3$  jako báze ve směsi rozpouštědel voda:ethanol (viz. obr. 23).



**Podmínky reakce:** 1-jodobenzene (0,5 mmol), fenylboronová kyselina (0,6 mmol),  $K_2CO_3$  (2 mmol), katalyzátor Pd/rNDs (10 mg),  $H_2O:EtOH$  (1:1,5 ml),  $100^\circ\text{C}$ , 1 h.

**Obr. 23:** Schéma katalytické Suzuki-Miyaura reakce s využitím kompozitu Pd/rNDs.

Díky optimalizačním reakcím byly nastaveny výsledné reakční podmínky Suzuki-Miyaura reakcí pro připravený kompozit. S pohledem na předem realizované reakční systémy bylo zvoleno ideální množství 0,025 mmol Pd kompozitu Pd/rNDs. Bylo porovnáváno několik modifikací reakce, tzn. s využitím samotného substrátu, s Pd NPs, s variací množství Pd na

---

substrátu NDs, pro které bylo ověřeno, že přítomnost nanodiamantového substrátu je důležitý pro depozici nanočástic a jejich katalytickou aktivitu.

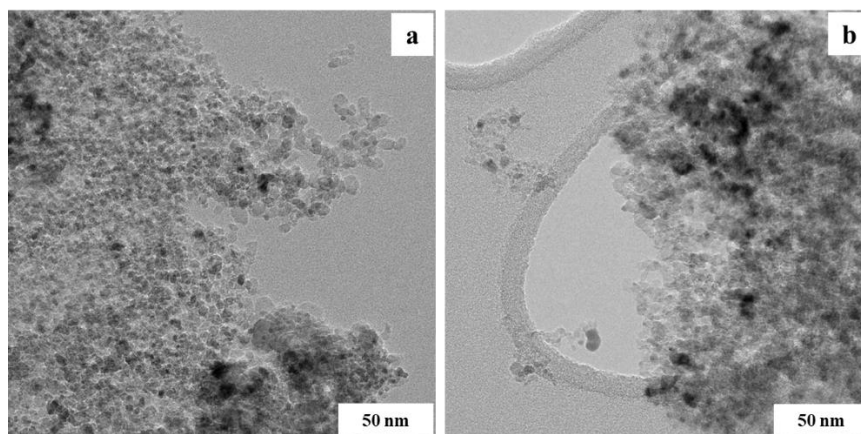
Pro různě substituované výchozí látky, jodobenzen, fluorobenzen, bromobenzen, byla zkoumána katalytická aktivita kompozitu a také vliv substituentů i kyseliny fenyloboronové na výtěžky reakcí. Všechny reakce probíhaly s vynikajícím výtěžkem, lze však pozorovat elektronový a sterický efekt vybraných substrátů. V případě methylových a methoxy- skupin se reakce zpomalila a i výtěžnost malinko klesla. Skupiny přitahující elektrony, jako jsou i hydroxy- a nitro- funkční deriváty ukázaly stejný efekt. Změna poloh v ortho- a para- poloze a studium elektron-donorových interakcí vykazovalo vynikající výsledky. Substituce CN-, F-, Br- skupinami v sobě skrývá řadu záhad a velice často se výsledky vymykají předchozím reakcím.

- Studium recyklovatelnosti připraveného kompozitu

V případě aplikovatelnosti našeho syntetizovaného kompozitu Pd/rNDs se ukázalo, že proces je velice stabilní, nevyžaduje žádné speciální podmínky či atmosféry. Stanovení recyklovatelnosti bylo studováno na modelové reakci 1-jodobenzenu s kyselinou fenyloboronovou. Katalyzátor byl vždy po reakci zcentrifugován, promýván a následně vysušen ve vakuové sušárně. V tabulce 5 jsou shrnuty výsledky po pěti cyklech reakcí. Zachování struktury katalyzátoru bylo potvrzeno TEM snímkem (viz. obr. 24). Stanovení výluhu palladia bylo určeno pomocí AAS, a pro všechny cykly byly hodnoty pod mezí detekce.

**Tab. 5:** Stanovení konverze pro katalyzátor Pd/NDs v pěti po sobě jdoucích reakcích.

<i>Suzuki-Miyaura reakce, kat. Pd/NDs</i>					
<i>reakce</i>	1	2	3	4	5
<i>konverze (%)</i>	99	99	99	99	99



**Obr. 24:** TEM snímek připraveného kompozitu (a) a recyklovaného po pěti cyklech reakcí(b).

---

## Závěr

Předložená disertační práce shrnuje výsledky výzkumné práce v rámci doktorského studia v oblasti vývoje nových syntetických metod depozice nanočástic na uhlíkové materiály. Připravené kompozity byly zcharakterizovány pomocí řady mikroskopických a spektroskopických technik a následně testovány v katalytických systémech heterogenních soustav.

Jako základní substráty z novějších typů uhlíkových nanomateriálů byly vybrány grafen oxid a nanodiamanty. Tyto materiály byly následně deponovány na grafen oxid různými typy nanočástic, a to částicemi zlata, core@shell nanočásticemi Pd@Pt a v oblasti nanodiamantové syntézy výzkum směřoval ke studiu interakce s palladnatými nanočásticemi.

Grafen oxid se svým funkčním zastoupením a možností modifikací ukázal jako vhodný substrát pro nanočástice zlata. Samotný grafen oxid byl připraven z grafitu podle modifikované Hummerovy metody a následně byl pomocí redukční reakce modifikován nanočásticemi zlata o velikosti cca 13 nm. Volbou vhodných podmínek byla syntéza vyladěna a nanočástice byly rovnoměrně distribuovány po grafenovém povrchu díky cílené redukci grafen oxidu na redukovaný grafen oxid. Kompozit byl podroben detailní analýze pomocí transmisní elektronové mikroskopie i ve vysokorozlišovací módu. Charakterizace funkční podstaty materiálu byla ověřena pomocí Ramanovy, XRD a XPS spektroskopie, které ukázaly úspěšnou redukci a depozici nanočástic se vzniklém kompozitu Au/rGO. Katalytická aktivita byla ověřena pro oxidaci ethylbenzenu s výtěžností 55 % až 95 % a pro katalytickou oxidaci aldehydů na estery v přítomnosti kyslíku s 73-97% výtěžkem reakce. Katalytická aktivita kompozitu byla provázena několikakrokovou optimalizací, kde byla ověřen význam vzniklého kompozitního materiálu, jelikož samotné nanočástice či substrát vykazovaly mnohem nižší výtěžnost, případně minimální, v porovnání s Au/rGO katalyzátorem. Recyklovatelnost, jako jeden ze základních parametrů úspěšnosti katalýzy a konkurenceschopnosti, byl proveden i případě našeho připraveného kompozitu. Ukázal výborné výsledky a svůj potenciál v oxidaci alkanů a aerobních oxidačních esterifikacích.

Další krok a stupeň modifikace grafenového sustrátu byl cílen na přípravu core@shell nanočástic. Z hlediska publikovaných syntéz v této oblasti byla vyzkoušena dosud minimálně prozkoumaná mikrovlnná příprava nanočástic typu core@shell. Jako zvolené prekurzory byly použity palladnaté a platité soli. Samotná syntéza nanočástic a jejich depozice na uhlíkový

---

substrát byla v průběhu mikrovlnných reakcí optimalizována, podmínky doby reakce, redukčního činidla byly detailně studovány pomocí vybraných technik. Bylo ověřeno, že katalytická aktivita u vybraných reakcích nebyla dříve provedena a proto se dehalogenační reakce stala hlavním směrem ve studiu katalýzy připraveného MW-Pd@Pt/rGO kompozitu. V této oblasti bylo dosaženo vynikajících výsledků, což potvrzuje míra konverze >99 % s vysokou mírou selektivity. Komplexnost katalyzátoru byla testována pro více typů organických reakcích, z nichž nejvýznamnějších výsledků bylo dosaženo v redukčním systému alkenů, což potvrdilo domněnku o rozsáhlé využitelnosti připraveného kompozitu. Obecně lze říci, že katalýza s využitím tohoto kompozitu probíhala s vynikající výsledky, bez ztráty aktivity po minimálně pěti cyklech, ve srovnání s komerčními materiály Pd/C a Pt/C. V rámci této problematiky byl navržen také mechanismus dehalogenační katalytické reakce, zahrnující organické procesy jako jsou oxidační adice a redukční eliminace.

Nanodiamanty se v posledních letech ukázaly jako slibný biologický materiál, ovšem jeho vliv na katalytické reakce nebyl detailně studován. Až v roce 2017 byla publikována kniha autora Neeraje Gupty na téma katalytické reakce a nanodiamanty. Z tohoto pohledu byly nanodiamanty vybrány jako další studovaný uhlíkový materiál pro námi vybrané organické syntézy. Hlavní problematikou byla depozice nanočástic na nanodiamantový materiál. Naším cílem se stala úspěšná oxidace nanodiamantového prekursoru a jeho následná komplexní redukce spolu s palladnatou solí pomocí tetrahydridoboritanu sodného na kompozit redukovaného nanodiamantu a nanočásticemi palladia Pd/rNDs. Syntéza byla doprovázena řadou optimalizací, především v oblasti oxidace nanodiamantového substrátu. Výsledný kompozit byl charakterizován především mikroskopickými technikami, které potvrdili interakci Pd NPs a NDs o velikosti částic cca 5 nm pro Pd a <10 nm pro ND částice. Oxidační stavy a funkční modifikace byla stanovena pomocí fotoelektronové spektroskopie. Ta ukázala přítomnost kyslíkových skupin a také formy palladia v Pd(0) a Pd(II). Ověření katalytické aktivity bylo realizováno pomocí základní Suzuki-Miyaura „cross-couplingových“ reakcí s výsledky 75-98% míry výtěžku reakce a i z pohledu recyklovatelnosti materiálu bylo dosaženo vysokých konverzí bez ztráty aktivity či vyluhování nanočástic v reakčním systému.

Využití uhlíkových materiálů v katalytických cestách ukazuje vysoké uplatnění především se zaměřením se jeho úspěšnou a vhodnou modifikací. Ovšem častým problémem se stává škálovatelnost a s tím spojená i opakovatelnost příprav nanokompozitů, která je stěžejní v průmyslové praxi. Přejít tedy ze základního do průmyslového měřítko je další cestou, která

---

by měla být studována a doprovázena zvýšením spolupráce s aplikovaným výzkumem a průmyslovou společností.

---

## Summary

The submitted dissertation thesis summarizes the results of the research activity within the doctoral studies in the development field of new synthetic methods of nanoparticle deposition on carbon materials. The prepared composites were characterized by a number of microscopic and spectroscopic techniques and subsequently tested in catalytic systems of heterogeneous catalysis.

Graphene oxide and nanodiamonds were chosen as basic substrates as two of newer types of carbon nanomaterials. These materials were deposited with different types of nanoparticles, namely gold particles and core@shell Pd@Pt nanoparticles in graphene chemistry, and in the field of nanodiamond synthesis, the research was aimed at process of the interaction with palladium nanoparticles.

Graphene oxide, with its functional properties and the possibility of modifications, proved to be a suitable substrate for gold nanoparticles. Graphene oxide itself was prepared from graphite according to the modified Hummer method and was subsequently modified with gold nanoparticles about 13 nm in size using a reduction reaction. After optimization of appropriate conditions, the synthesis was tuned and the nanoparticles were evenly distributed over the graphene surface due to the targeted reduction of graphene oxide to reduced graphene oxide. The composite was subjected to detailed analysis by transmission electron microscopy, also in high-resolution mode. The characterization of the material functional nature was verified by Raman, XRD and XPS spectroscopy, which showed the successful reduction and deposition of nanoparticles with the formation of the Au/rGO composite. The catalytic activity was verified for the oxidation of ethylbenzene with a yield of 55 to 95% and for the catalytic oxidation of aldehydes to esters in the presence of oxygen with a reaction yield of 73-97%. The catalytic activity of the composite was accompanied by a multi-step optimization, where the importance of the resulting composite material was verified, as alone nanoparticles or the substrate itself showed a much lower yield, or minimal, compared to the Au/rGO catalyst. Recyclability, as one of the basic parameters of the success of catalysis and competitiveness, was also carried out in the case of our prepared composite. It showed excellent results and its potential in alkane oxidation and aerobic oxidative esterifications.

The next step and degree of modification of the graphene substrate was aimed at the preparation of core@shell nanoparticles. From the point of view of published syntheses in this area, the

---

minimally investigated microwave preparation of core@shell type nanoparticles was tested. Palladium and platinum salts were used as selected precursors. The synthesis of nanoparticles and their deposition on the carbon substrate was optimized during microwave reactions, the conditions of the reaction time, the reducing agent were studied in detail characterized by selected techniques. It was verified that the catalytic activity in the selected reactions had not been performed before and therefore the dehalogenation reaction became the main direction in the study of the catalysis of the prepared MW-Pd@Pt/rGO composite. Excellent results have been achieved in this area, as confirmed by a conversion rate of >99% with a high degree of selectivity. The complexity of the catalyst was tested for several types of organic reactions, of which the most significant results were achieved in the reduction system of alkenes, which confirmed the assumption about the usability of the prepared composite. In general, catalysis using this composite performed with excellent results, with no loss of activity after at least five cycles compared to commercial Pd/C and Pt/C materials. Within this issue, the mechanism of the dehalogenation catalytic reaction was also proposed, including organic processes such as oxidative addition and reductive elimination.

In recent years, nanodiamonds have proven to be a promising biological material, but their influence on catalytic reactions has not been studied in detail. It was not until 2017 that a book by author Neeraj Gupta was published on the subject of nanodiamonds in catalytic reactions. From this point of view, nanodiamonds were chosen as another studied carbon material for our selected organic syntheses. The main issue was the deposition of nanoparticles on the nanodiamond material. Our goal was the successful oxidation of the nanodiamond precursor and its subsequent complex reduction together with palladium salt using sodium borohydride to produce a composite of reduced nanodiamond and palladium nanoparticles. The synthesis was accompanied by a number of optimizations, especially in the field of oxidation of the nanodiamond substrate. The resulting composite was mainly characterized by microscopic techniques, which confirmed the interaction of Pd NPs and NDs with a particle size of about 5 nm for Pd and <10 nm for ND particles. Oxidation states and functional modification were determined using X-ray photoelectron spectroscopy. Results confirmed the presence of oxygen groups and also palladium forms in Pd(0) and Pd(II). The verification of the catalytic activity was carried out using basic Suzuki Miyaura "cross-coupling" reactions with results of 75-98% reaction yield rate and also from the point of view of recyclability of the material, high conversions were achieved without loss of activity or leaching of nanoparticles in the reaction system.



---

The use of carbon materials in catalytic pathways shows high value of application, especially with a focus on and its successful and appropriate modifications. However, scalability and the associated repeatability of nanocomposite preparations, which is crucial in industrial practice, become a frequent problem. Thus, the transition from basic to industrial scale is another path that should be studied and accompanied by increased collaboration with applied research and industrial society.

---

## Reference

1. Shoukat R, Khan MI. Carbon nanotubes/nanofibers (CNTs/CNFs): a review on state of the art synthesis methods. *Microsystem Technologies*. 2022;28(4):885-901. doi:10.1007/s00542-022-05263-2
2. Feng L, Xie N, Zhong J. Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications. *Materials*. 2014;7(5):3919-3945. doi:10.3390/ma7053919
3. Parveen S, Rana S, Fanguero R. A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites. *J Nanomater*. 2013;2013:1-19. doi:10.1155/2013/710175
4. Keshavarz S, Okoro OV, Hamidi M, et al. Synthesis, surface modifications, and biomedical applications of carbon nanofibers: Electrospun vs vapor-grown carbon nanofibers. *Coord Chem Rev*. 2022;472:214770. doi:10.1016/j.ccr.2022.214770
5. Atif M, Afzaal I, Naseer H, Abrar M, Bongiovanni R. Review—Surface Modification of Carbon Nanotubes: A Tool to Control Electrochemical Performance. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020;9(4):041009. doi:10.1149/2162-8777/ab8929
6. Zhu J, Holmen A, Chen D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences. *ChemCatChem*. 2013;5(2):378-401. doi:10.1002/cctc.201200471
7. Huang C, Li C, Shi G. Graphene based catalysts. *Energy Environ Sci*. 2012;5(10):8848. doi:10.1039/c2ee22238h
8. SERP PFJL (ed. ). *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons; 2008.
9. W. John Thomas JMT. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*.; 2014.
10. Antolini E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B*. 2012;123-124:52-68. doi:10.1016/j.apcatb.2012.04.022
11. Soo LT, Loh KS, Mohamad AB, Daud WRW, Wong WY. An overview of the electrochemical performance of modified graphene used as an electrocatalyst and as a catalyst support in fuel cells. *Appl Catal A Gen*. 2015;497:198-210. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.008
12. Gupta N, Wang Q, Wen G, Su D. Nanodiamonds for catalytic reactions. In: *Nanodiamonds*. Elsevier; 2017:439-463. doi:10.1016/B978-0-32-343029-6.00019-2
13. Basso L, Cazzanelli M, Orlandi M, Miotello A. Nanodiamonds: Synthesis and Application in Sensing, Catalysis, and the Possible Connection with Some Processes Occurring in Space. *Applied Sciences*. 2020;10(12):4094. doi:10.3390/app10124094
14. Moosa B, Fhayli K, Li S, Julfakyan K, Ezzeddine A, Khashab NM. Applications of Nanodiamonds in Drug Delivery and Catalysis. *J Nanosci Nanotechnol*. 2014;14(1):332-343. doi:10.1166/jnn.2014.9141
15. Zhang L, Liu H, Huang X, et al. Stabilization of Palladium Nanoparticles on Nanodiamond–Graphene Core–Shell Supports for CO Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(52):15823-15826. doi:10.1002/anie.201507821

- 
16. Carabineiro SAC, Martins LMDRS, Avalos-Borja M, Buijnsters JG, Pombeiro AJL, Figueiredo JL. Gold nanoparticles supported on carbon materials for cyclohexane oxidation with hydrogen peroxide. *Appl Catal A Gen.* 2013;467:279-290. doi:10.1016/j.apcata.2013.07.035
  17. Zhang L, Liu H, Huang X, et al. Stabilization of Palladium Nanoparticles on Nanodiamond–Graphene Core–Shell Supports for CO Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition.* 2015;54(52):15823-15826. doi:10.1002/anie.201507821
  18. Rahman MdM, Ara MG, Alim MA, et al. Mesoporous Carbon: A Versatile Material for Scientific Applications. *Int J Mol Sci.* 2021;22(9):4498. doi:10.3390/ijms22094498
  19. Maldonado-Hódar FJ. Advances in the development of nanostructured catalysts based on carbon gels. *Catal Today.* 2013;218-219:43-50. doi:10.1016/j.cattod.2013.06.005
  20. Xin W, Song Y. Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. *RSC Adv.* 2015;5(101):83239-83285. doi:10.1039/C5RA16864C
  21. Azhar MR, Arafat Y, Zhong Y, et al. An Adsorption–Catalysis Pathway toward Sustainable Application of Mesoporous Carbon Nanospheres for Efficient Environmental Remediation. *ACS ES&T Water.* 2021;1(1):145-156. doi:10.1021/acsestwater.0c00026
  22. Figueiredo JL, Pereira MFR. Synthesis and functionalization of carbon xerogels to be used as supports for fuel cell catalysts. *Journal of Energy Chemistry.* 2013;22(2):195-201. doi:10.1016/S2095-4956(13)60025-X
  23. Rodrigues EG, Pereira MFR, Órfão JJM. Glycerol oxidation with gold supported on carbon xerogels: Tuning selectivities by varying mesopore sizes. *Appl Catal B.* 2012;115-116:1-6. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.008
  24. Arenillas A, Menéndez JA, Reichenauer G, et al. Carbon Gels for Electrochemical Applications. In: ; 2019:149-189. doi:10.1007/978-3-030-13897-4\_5
  25. Axet MR, Dechy-Cabaret O, Durand J, Gouygou M, Serp P. Coordination chemistry on carbon surfaces. *Coord Chem Rev.* 2016;308:236-345. doi:10.1016/j.ccr.2015.06.005
  26. Martins LMDRS, de Almeida MP, Carabineiro SAC, Figueiredo JL, Pombeiro AJL. Heterogenisation of a C-Scorpionate Fe<sup>II</sup> Complex on Carbon Materials for Cyclohexane Oxidation with Hydrogen Peroxide. *ChemCatChem.* 2013;5(12):3847-3856. doi:10.1002/cctc.201300432
  27. Maia F, Mahata N, Jarrais B, et al. Jacobsen catalyst anchored onto modified carbon xerogel as enantioselective heterogeneous catalyst for alkene epoxidation. *J Mol Catal A Chem.* 2009;305(1-2):135-141. doi:10.1016/j.molcata.2008.10.045
  28. Lu A, Bao X. Carbon in the Catalysis Community. *ChemCatChem.* 2015;7(18):2724-2725. doi:10.1002/cctc.201500953
  29. Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat Rev Mater.* 2016;1(11):16064. doi:10.1038/natrevmats.2016.64
  30. Schlögl R. Carbon in Catalysis. In: ; 2013:103-185. doi:10.1016/B978-0-12-420173-6.00002-4
  31. Figueiredo JL. Application of Nanocarbon Materials to Catalysis. In: *Nanotechnology in Catalysis.* Wiley; 2017:37-56. doi:10.1002/9783527699827.ch3

- 
32. Rocha RP, Pereira MFR, Figueiredo JL. Carbon as a catalyst: Esterification of acetic acid with ethanol. *Catal Today*. 2013;218-219:51-56. doi:10.1016/j.cattod.2013.09.049
  33. Krzyżyńska B, Malaika A, Ptaszyńska K, Tolińska A, Kirszensztejn P, Kozłowski M. Modified activated carbons for esterification of acetic acid with ethanol. *Diam Relat Mater*. 2020;101:107608. doi:10.1016/j.diamond.2019.107608
  34. Geng L, Yu G, Wang Y, Zhu Y. Ph-SO<sub>3</sub>H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic acid. *Appl Catal A Gen*. 2012;427-428:137-144. doi:10.1016/j.apcata.2012.03.044
  35. Zarubina V, Nederlof C, van der Linden B, et al. Making coke a more efficient catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene using wide-pore transitional aluminas. *J Mol Catal A Chem*. 2014;381:179-187. doi:10.1016/j.molcata.2013.10.010
  36. Su C, Loh KP. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Acc Chem Res*. 2013;46(10):2275-2285. doi:10.1021/ar300118v
  37. Kadam SA, Sandoval S, Bastl Z, et al. Cyclohexane Oxidative Dehydrogenation on Graphene-Oxide-Supported Cobalt Ferrite Nanohybrids: Effect of Dynamic Nature of Active Sites on Reaction Selectivity. *ACS Catal*. 2023;13(20):13484-13505. doi:10.1021/acscatal.3c02592
  38. Liu W, Cao T, Dai X, et al. Nitrogen-Doped Graphene Monolith Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Front Chem*. 2021;9. doi:10.3389/fchem.2021.759936
  39. Mao S, Li B, Su D. The first principles studies on the reaction pathway of the oxidative dehydrogenation of ethane on the undoped and doped carbon catalyst. *J Mater Chem A Mater*. 2014;2(15):5287. doi:10.1039/c3ta14837h
  40. Martin-Sanchez N, Soares OSGP, Pereira MFR, Sanchez-Montero MJ, Figueiredo JL, Salvador F. Oxidative dehydrogenation of isobutane catalyzed by an activated carbon fiber cloth exposed to supercritical fluids. *Appl Catal A Gen*. 2015;502:71-77. doi:10.1016/j.apcata.2015.05.037
  41. Luo H, Fu H, Yin H, Lin Q. Carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: The roles and construction of active sites. *J Hazard Mater*. 2022;426:128044. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.128044
  42. Yang Y, Li X, Zhou C, et al. Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review. *Water Res*. 2020;184:116200. doi:10.1016/j.watres.2020.116200
  43. Zhao Q, Mao Q, Zhou Y, et al. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Chemosphere*. 2017;189:224-238. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.09.042
  44. Silva AMT, Machado BF, Figueiredo JL, Faria JL. Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO<sub>3</sub>-hydrothermal oxidation. *Carbon N Y*. 2009;47(7):1670-1679. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.022
  45. Zeng Y, Almatrafi E, Xia W, et al. Nitrogen-doped carbon-based single-atom Fe catalysts: Synthesis, properties, and applications in advanced oxidation processes. *Coord Chem Rev*. 2023;475:214874. doi:10.1016/j.ccr.2022.214874

- 
46. Wang X, Shi G. An introduction to the chemistry of graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015;17(43):28484-28504. doi:10.1039/C5CP05212B
  47. Torres T. Graphene chemistry. *Chem Soc Rev*. 2017;46(15):4385-4386. doi:10.1039/C7CS90061A
  48. Julkapli NM, Bagheri S. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(2):948-979. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.129
  49. Shemella P, Nayak SK. Electronic structure and band-gap modulation of graphene via substrate surface chemistry. *Appl Phys Lett*. 2009;94(3). doi:10.1063/1.3070238
  50. Bie C, Yu H, Cheng B, Ho W, Fan J, Yu J. Design, Fabrication, and Mechanism of Nitrogen-Doped Graphene-Based Photocatalyst. *Advanced Materials*. 2021;33(9). doi:10.1002/adma.202003521
  51. Araújo MP, Soares OSGP, Fernandes AJS, Pereira MFR, Freire C. Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. *RSC Adv*. 2017;7(23):14290-14301. doi:10.1039/C6RA28868E
  52. Yam K, Guo N, Jiang Z, Li S, Zhang C. Graphene-Based Heterogeneous Catalysis: Role of Graphene. *Catalysts*. 2020;10(1):53. doi:10.3390/catal10010053
  53. Hu M, Yao Z, Wang X. Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. *Ind Eng Chem Res*. 2017;56(13):3477-3502. doi:10.1021/acs.iecr.6b05048
  54. Layek RK, Samanta S, Nandi AK. The physical properties of sulfonated graphene/poly(vinyl alcohol) composites. *Carbon N Y*. 2012;50(3):815-827. doi:10.1016/j.carbon.2011.09.039
  55. Cao N, Hu K, Luo W, Cheng G. RuCu nanoparticles supported on graphene: A highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *J Alloys Compd*. 2014;590:241-246. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.134
  56. Zhang M, Lei D, Du Z, et al. Fast synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphene composites by reducing graphene oxide with stannous ions. *J Mater Chem*. 2011;21(6):1673-1676. doi:10.1039/C0JM03410J
  57. Kou R, Shao Y, Mei D, et al. Stabilization of Electrocatalytic Metal Nanoparticles at Metal–Metal Oxide–Graphene Triple Junction Points. *J Am Chem Soc*. 2011;133(8):2541-2547. doi:10.1021/ja107719u
  58. Obodo RM, Onah EO, Nsude HE, et al. Performance Evaluation of Graphene Oxide Based Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO, MnO<sub>2</sub>@GO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>@GO Electrodes for Supercapacitors. *Electroanalysis*. 2020;32(12):2786-2794. doi:10.1002/elan.202060262
  59. Danilenko V V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State*. 2004;46(4):595-599. doi:10.1134/1.1711431
  60. Greiner NR, Phillips DS, Johnson JD, Volk F. Diamonds in detonation soot. *Nature*. 1988;333(6172):440-442. doi:10.1038/333440a0
  61. Maze JR, Stanwix PL, Hodges JS, et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*. 2008;455(7213):644-647. doi:10.1038/nature07279
  62. Turcheniuk K, Mochalin VN. Biomedical applications of nanodiamond (Review). *Nanotechnology*. 2017;28(25):252001. doi:10.1088/1361-6528/aa6ae4

- 
63. Schrand AM, Hens SAC, Shenderova OA. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2009;34(1-2):18-74. doi:10.1080/10408430902831987
  64. Passeri D, Rinaldi F, Ingallina C, et al. Biomedical Applications of Nanodiamonds: An Overview. *J Nanosci Nanotechnol*. 2015;15(2):972-988. doi:10.1166/jnn.2015.9734
  65. Badea I, Kaur R. Nanodiamonds as novel nanomaterials for biomedical applications: drug delivery and imaging systems. *Int J Nanomedicine*. Published online January 2013:203. doi:10.2147/IJN.S37348
  66. Mochalin VN, Gogotsi Y. Wet Chemistry Route to Hydrophobic Blue Fluorescent Nanodiamond. *J Am Chem Soc*. 2009;131(13):4594-4595. doi:10.1021/ja9004514
  67. WILLIAMS OA (ed. ). Nanodiamond. *Royal Society of Chemistry*. Published online 2014.
  68. Amans D, Chenu AC, Ledoux G, et al. Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids. *Diam Relat Mater*. 2009;18(2-3):177-180. doi:10.1016/j.diamond.2008.10.035
  69. Zheng WW, Hsieh YH, Chiu YC, Cai SJ, Cheng CL, Chen C. Organic functionalization of ultradispersed nanodiamond: synthesis and applications. *J Mater Chem*. 2009;19(44):8432. doi:10.1039/b904302k
  70. Butler JE, Sumant A V. The CVD of Nanodiamond Materials. *Chemical Vapor Deposition*. 2008;14(7-8):145-160. doi:10.1002/cvde.200700037
  71. Fendrych F, Taylor A, Peksa L, et al. Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system. *J Phys D Appl Phys*. 2010;43(37):374018. doi:10.1088/0022-3727/43/37/374018
  72. Bernat-Quesada F, Vallés-García C, Montero-Lanzuela E, et al. Hybrid sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> nanodiamonds as heterogeneous metal-free ozonation catalysts in water. *Appl Catal B*. 2021;299:120673. doi:10.1016/j.apcatb.2021.120673
  73. Slocombe D, Porch A, Bustarret E, Williams OA. Microwave properties of nanodiamond particles. *Appl Phys Lett*. 2013;102(24). doi:10.1063/1.4809823
  74. Girard HA, Petit T, Perruchas S, et al. Surface properties of hydrogenated nanodiamonds: a chemical investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(24):11517. doi:10.1039/c1cp20424f
  75. Dementjev A, Maslakov K, Kulakova I, Korolkov V, Dolmatov V. State of C-atoms on the modified nanodiamond surface. *Diam Relat Mater*. 2007;16(12):2083-2086. doi:10.1016/j.diamond.2007.07.011
  76. Reina G, Zhao L, Bianco A, Komatsu N. Chemical Functionalization of Nanodiamonds: Opportunities and Challenges Ahead. *Angewandte Chemie International Edition*. 2019;58(50):17918-17929. doi:10.1002/anie.201905997
  77. Jariwala DH, Patel D, Wairkar S. Surface functionalization of nanodiamonds for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;113:110996. doi:10.1016/j.msec.2020.110996

- 
78. Williams OA, Nesladek M, Daenen M, et al. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. *Diam Relat Mater.* 2008;17(7-10):1080-1088. doi:10.1016/j.diamond.2008.01.103
  79. Crane MJ, Petrone A, Beck RA, et al. High-pressure, high-temperature molecular doping of nanodiamond. *Sci Adv.* 2019;5(5). doi:10.1126/sciadv.aau6073
  80. Nunn N, Torelli M, McGuire G, Shenderova O. Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2017;21(1):1-9. doi:10.1016/j.cossms.2016.06.008
  81. Wu S, Wen G, Zhong B, et al. Reduction of nitrobenzene catalyzed by carbon materials. *Chinese Journal of Catalysis.* 2014;35(6):914-921. doi:10.1016/S1872-2067(14)60102-9
  82. Mironova EYu, Ermilova MM, Efimov MN, et al. Detonation nanodiamonds as catalysts of steam reforming of ethanol. *Russian Chemical Bulletin.* 2013;62(11):2317-2321. doi:10.1007/s11172-013-0336-2
  83. Zhang J, Su DS, Blume R, et al. Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Angewandte Chemie.* 2010;122(46):8822-8826. doi:10.1002/ange.201002869
  84. Carabineiro SAC, Martins LMDRS, Avalos-Borja M, Buijnsters JG, Pombeiro AJL, Figueiredo JL. Gold nanoparticles supported on carbon materials for cyclohexane oxidation with hydrogen peroxide. *Appl Catal A Gen.* 2013;467:279-290. doi:10.1016/j.apcata.2013.07.035
  85. Matassa R, Orlanducci S, Reina G, et al. Structural and morphological peculiarities of hybrid Au/nanodiamond engineered nanostructures. *Sci Rep.* 2016;6(1):31163. doi:10.1038/srep31163
  86. Tveritinova EA, Kulakova II, Zhitnev YuN, et al. Effect of the detonation nanodiamond surface on the catalytic activity of deposited nickel catalysts in the hydrogenation of acetylene. *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2013;87(7):1114-1120. doi:10.1134/S0036024413070352
  87. Huang F, Deng Y, Chen Y, et al. Atomically Dispersed Pd on Nanodiamond/Graphene Hybrid for Selective Hydrogenation of Acetylene. *J Am Chem Soc.* 2018;140(41):13142-13146. doi:10.1021/jacs.8b07476
  88. Gupta N, Ding Y, Feng Z, Su D. Palladium Supported on Nanodiamonds as an Efficient Catalyst for the Hydrogenating Deamination of Benzonitrile and Related Compounds. *ChemCatChem.* 2016;8(5):922-928. doi:10.1002/cctc.201501243
  89. Golubina EV, Lokteva ES, Erokhin AV, et al. The role of metal-support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation. *J Catal.* 2016;344:90-99. doi:10.1016/j.jcat.2016.08.017
  90. Pocklanova R, Rathi AK, Gawande MB, et al. Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *J Mol Catal A Chem.* 2016;424:121-127. doi:10.1016/j.molcata.2016.07.047
  91. Chen J, Yao B, Li C, Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon N Y.* 2013;64:225-229. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.055

- 
92. Abdullah MM, Pal K, Singh P, et al. In-situ growth, and potent photocatalytic performance of gold-decorated reduced graphene oxide (Au/rGO): A soft nanocomposite material. *J Mol Liq.* 2024;406:125096. doi:10.1016/j.molliq.2024.125096
  93. Crasto D, Malola S, Brososky G, Dass A, Häkkinen H. Single Crystal XRD Structure and Theoretical Analysis of the Chiral Au<sub>30</sub>S(S-*t*-Bu)<sub>18</sub> Cluster. *J Am Chem Soc.* 2014;136(13):5000-5005. doi:10.1021/ja412141j
  94. Khoshsefat M, Dechal A, Ahmadjo S, Mortazavi SMM, Zohuri G, Soares JBP. Cooperative effect through different bridges in nickel catalysts for polymerization of ethylene. *Appl Organomet Chem.* 2019;33(6). doi:10.1002/aoc.4929
  95. Ke YH, Qin XX, Liu CL, Yang RZ, Dong WS. Oxidative esterification of ethylene glycol in methanol to form methyl glycolate over supported Au catalysts. *Catal Sci Technol.* 2014;4(9):3141-3150. doi:10.1039/C4CY00556B
  96. Wei H, Li J, Yu J, Zheng J, Su H, Wang X. Gold nanoparticles supported on metal oxides as catalysts for the direct oxidative esterification of alcohols under mild conditions. *Inorganica Chim Acta.* 2015;427:33-40. doi:10.1016/j.ica.2014.11.024
  97. An H, He X, Li J, et al. Design, synthesis of uniform Au nanoparticles modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> coaxial nanotubes and their enhanced thermal stability and photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry.* 2015;39(6):4611-4623. doi:10.1039/C5NJ00239G
  98. Gawande MB, Rathi AK, Tucek J, et al. Magnetic gold nanocatalyst (nanocat-Fe-Au): catalytic applications for the oxidative esterification and hydrogen transfer reactions. *Green Chem.* 2014;16(9):4137-4143. doi:10.1039/C4GC00774C
  99. Kotionova T, Lee C, Miedziak PJ, et al. Oxidative Esterification of Homologous 1,3-Propanediols. *Catal Letters.* 2012;142(9):1114-1120. doi:10.1007/s10562-012-0872-7
  100. Goswami A, Rathi AK, Aparicio C, et al. In Situ Generation of Pd-Pt Core-Shell Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide (Pd@Pt/rGO) Using Microwaves: Applications in Dehalogenation Reactions and Reduction of Olefins. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017;9(3):2815-2824. doi:10.1021/acsami.6b13138
  101. Song J, Wang X, Chang CT. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *J Nanomater.* 2014;2014:1-6. doi:10.1155/2014/276143
  102. Surekha G, Krishnaiah KV, Ravi N, Padma Suvarna R. FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *J Phys Conf Ser.* 2020;1495(1):012012. doi:10.1088/1742-6596/1495/1/012012
  103. Ramos-Guivar JA, Gonzalez-Gonzalez JC, Litterst FJ, Passamani EC. Rietveld Refinement,  $\mu$ -Raman, X-ray Photoelectron, and Mössbauer Studies of Metal Oxide-Nanoparticles Growth on Multiwall Carbon Nanotubes and Graphene Oxide. *Cryst Growth Des.* 2021;21(4):2128-2141. doi:10.1021/acs.cgd.0c01551
  104. Navalon S, Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem Rev.* 2014;114(12):6179-6212. doi:10.1021/cr4007347
  105. Primo A, Neatu F, Florea M, Parvulescu V, Garcia H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nat Commun.* 2014;5(1):5291. doi:10.1038/ncomms6291



- 
106. Pocklanová R, Warkad IR, Pucek R, et al. Nanodiamond Supported Ultra-Small Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Catalysts*. 2024;14(1):53. doi:10.3390/catal14010053