Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie

Syntéza, charakterizace a katalytické aplikace grafenových derivátů nesoucí formy palladia

Bakalářská práce

Autor: Štěpán Vidlák

Vedoucí práce: Mgr. Vítězslav Hrubý

Studijní obor: Aplikovaná chemie

Forma studia: denní

Rok: 2024

Bibliografické identifikace

Jméno a příjmení autora: Štěpán Vidlák

Název práce: Syntéza, charakterizace a katalytické aplikace grafenových derivátů nesoucí formy palladia

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie, RCPTM

Vedoucí práce: Mgr. Vítězslav Hrubý

Rok obhajoby práce: 2024

Abstrakt:

Tato práce se zabývá syntézou grafenového derivátu s částicemi palladia a katalytickými aplikacemi připraveného materiálu. Proces je inovativní svou jednoduchostí, kdy pomocí Heckovy reakce byl z fluorografenu jednokrokově vytvořen aktivní katalyzátor, a to bez použití nebezpečných chemikálií. Katalytická aktivita byla ověřena pomocí redukce paranitrofenolu metodou UV-VIS spektrofotometrie. Poté byla studována aktivita materiálu pro Suzuki-Miyaurovu reakci. Na základě složení produktů reakce byly určeny konverze pomocí spektroskopie nukleární magnetické rezonance a plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Výsledky byly porovnány s palladiem na uhlíku (Pd-C), komerčním katalyzátorem pro couplingové reakce.

Klíčová slova: grafitfluorid, chemie fluorografenu, heterogenní katalýza, palladium, syntéza katalyzátoru, Heckova reakce, Suzuki-Miyaurova reakce, NMR, GC-MS

Počet stran: 70

Počet příloh: 1

Jazyk: Čeština

Bibliographical identification

Author`s first name and surname: Štěpán Vidlák

Title: Synthesis, characterization and catalytic applications of graphene derivatives bearing palladium forms

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry, RCPTM

Supervisor: Mgr. Vítězslav Hrubý

Defense year: 2024

Abstract:

This work deals with the synthesis of graphene derivative with palladium particles and catalytic applications of the prepared material. The process is innovative in its simplicity, whereby a single-step Heck reaction was used to produce an active catalyst from fluorographene without hazardous chemicals. The catalytic activity was verified by the reduction of para nitrophenol using UV-VIS spectrophotometry. Then, the activity of the material for the Suzuki-Miyaura reaction was studied. Based on the composition of the reaction products, the conversions were determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry. The results were compared with palladium on carbon (Pd-C), a commercial catalyst for coupling reactions.

Keywords: graphite fluoride, fluorographene chemistry, heterogeneous catalysis, palladium, catalyst synthesis, Heck reaction, Suzuki-Miyaura reaction, NMR, GC-MS

Number of pages: 70

Number of appendices: 1

Language: Czech

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Vítězslava Hrubého. Jedná se o výsledek mé vlastní práce, s výjimkou případů, kdy je uvedeno jinak, formou poděkování nebo odkazu na informační zdroj citovaný v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne …….

……..

Štěpán Vidlák

Poděkování:

Obrovský dík patří vedoucímu práce Mgr. Vítězslavovi Hrubému. Velice si vážím vzorného vedení, odborných diskuzí a nespočtu dobrých rad a informací. Dále musím vyzdvihnout ochotu, trpělivost, obrovské nasazení a maximální vstřícnost, jak při práci v laboratoři, tak i při zpracovávání dat. Děkuji také za příležitost vyzkoušet si samostatnou práci s řadou analytických metod, ke kterým se mi vždy dostalo odborné diskuze a pomoci s interpretací výsledků. V neposlední řadě také děkuji za podnětné materiály a literaturu, pokročilé softwarové rady a doporučení i za modely chemických molekul (uvedeno v textu).

Dále bych rád poděkoval Mgr. Alexandře Rancové, za její ochotné a věcné zaučení na práci s přístrojem SDT 650. Děkuji také Mgr. Janě Stránské za vyhotovení snímků pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Měření pomocí Ramanovy spektroskopie provedla Mgr. Klára Gajdošová, za což ji také patří dík. Za měření pomocí XPS děkuji Mgr. Martinu Petrovi, Ph.D. Dále děkuji Mgr. Josefu Kašlíkovi, Ph.D. za měření metodou XRD a také za pomoc s vyhodnocením dat a odbornou diskuzi.

Obsah

1. ÚVOD 8

1.1 Syntéza grafenových derivátů 9

1.1.1 Grafitfluorid 9

1.1.2 Fluorografen 11

1.1.3 Deriváty grafenu 13

1.2 Chemická kinetika 15

1.2.1 Rychlostní rovnice chemických reakcí 15

1.2.2 Katalýza 16

1.3 Palladiem katalyzované C-C spojovací reakce 20

1.3.1 Heckova reakce (Heckův coupling) 20

1.3.2 Suzuki-Miyaurova reakce (S-M coupling) 21

2. CÍLE PRÁCE 24

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 27

3.1 Chemikálie 27

3.2 Syntéza katalyzátoru 27

3.3 Charakterizace syntetizovaných materiálů 29

3.3.1 Transmisní elektronová mikroskopie 29

3.3.2 Zeta potenciál 29

3.3.3 Vibrační spektroskopie 29

3.3.4 Rentgenová fotoelektronová spektrometrie 30

3.3.5 Rentgenová prášková difraktometrie 30

3.3.6 Termogravimetrická analýza 31

3.3.7 Určení koncentrace disperze pomocí odparu rozpouštědla 31

3.4 Testování katalytické aktivity pomocí redukce p-nitrofenolu 31

3.5 Suzuki-Miyaurova reakce 32

3.6 Analýza produktů Suzuki-Miyaurovy reakce 33

3.6.1 Nukleární magnetická rezonance 34

3.6.2 Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií 35

4. VÝSLEDKY A DISKUZE 37

4.1 Charakterizace produktů syntézy 37

4.1.1 Základní vlastnosti materiálů 37
4.1.2 TEM a EDS 37
4.1.3 Zeta potenciál 42
4.1.4 Vibrační spektroskopie 43
ATR-FTIR spektroskopie 43
Ramanova spektroskopie 44
4.1.5 XPS 45
4.1.6 XRD 49
4.1.7 TGA 50
4.1.8 Koncentrace disperzí 53
4.2 Redukce p-nitrofenolu 53
4.3 Suzuki-Miyaurova reakce 57
4.3.1 Analýza produktů pomocí NMR 57
4.3.2 Analýza produktů pomocí GC-MS 59
4.3.3 Porovnání metod NMR a GC-MS 60
5. ZÁVĚR 62
6. SUMMARY 63
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 65

1. ÚVOD

Prvek uhlík má řadu unikátních vlastností. Stojí na něm celá organická chemie, která zahrnuje nejpočetnější spektrum reakcí a sloučenin. Souvisí to hlavně s vlastností řetězit se a vyskytovat se v hybridizacích sp; sp^2 a sp^3. Grafit je jedna z několika přírodních alotropických modifikací uhlíku. Jedná se o vrstvy atomů uhlíku spojených do šestiúhelníků, jež tvoří roviny připomínající včelí plástve. Jednotlivé roviny jsou vzájemně spojeny slabými vazebnými interakcemi, celá struktura je tak trojrozměrná. V případě, že se slabé vazebné interakce naruší, vznikne 2D struktura uhlíku, která se nazývá grafen. Název grafen byl poprvé navrhnut v roce 1986. 2D vrstva tvořena uhlíkem byla však známa už od druhé poloviny 20. století.[1] Největší boom zažila chemie grafenu až po roce 2004, kdy se vědcům Geimovi a Novoselovy podařilo navrhnout jednoduchý mechanismus pro exfoliaci grafitu.[1] Pro jeho unikátní vlastnosti jako vysoká mechanická pevnost a elektrická vodivost, započalo intenzivní studium grafenu směrem k praktickým aplikacím.

Samotný grafen není příliš reaktivní a skrze svůj hydrofobní charakter je přímo nevhodný pro řadu aplikací. Pro jeho chemickou modifikaci je nutno si vypomoci reaktivnějšími deriváty grafenu. Jedním z nejznámějších derivátů grafenu je grafenoxid. Tento materiál byl znám již před objevem grafenu.[2] Je však nevodivý a jeho složení je komplikované a nestechiometrické.[3] Nelze jej tedy využít pro přípravu definovaných grafenových materiálů s vysokou mírou funkcionalizace. Slibnějším materiálem je fluorografen, který vzniká reakcí grafenu s fluorem. Tato syntéza má za výsledek stechiometrický, avšak elektricky izolující a opticky transparentní produkt. Přechod uhlíků z hybridizace sp^2 do sp^3 způsobí ztrátu vodivosti.[4] Pro lepší škálovatelnost přípravy fluorografenu se více osvědčilo použití komerčně dostupného grafitfluoridu a následné exfoliace.[5] Jedná se tak o skvělou platformu pro syntézu řady dalších grafenových derivátů. Pomocí nukleofilní substituce lze na grafenovou matrici vázat nukleofilní skupiny. To se týká i nitrilové skupiny (CN), kterou lze po navázání na grafen následnou hydrolýzou přeměnit na karboxylovou skupinu. Tímto způsobem lze vytvořit grafenovou kyselinu,[6] která má velkou afinitu k částicím palladia.[7]

Palladiové katalyzátory jsou zásadní složkou mnoha chemických reakcí a procesů v průmyslové výrobě i v laboratorní praxi. Jmenovitě se jedná například o hydrogenace, Heckovu reakci nebo Suzuki-Miyaurovu reakci (viz kapitoly 1.5 a 1.6). Pro průmyslové využití jsou vhodné zejména heterogenní katalyzátory pro svou stabilitu a možnost recyklace. Žádoucím reakčním prostředím je voda či jiné netoxické rozpouštědlo.[8] Grafenová kyselina

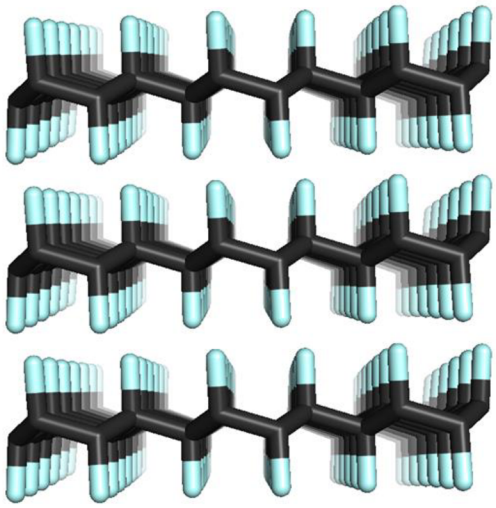
nesoucí formy palladia by pro své karboxylové skupiny a hydrofilní charakter byla ideální katalytickou volbou. Běžný způsob výroby podobného katalyzátoru je však náročný a vícekrokový proces zahrnující práci s vysoce toxickým kyanidem sodným a kyselinou dusičnou. Časovou náročnost umocňuje nutnost promývání jednotlivých meziproduktů.[9]

Tato práce se bude zabývat inovativní jednokrokovou syntézou grafenového materiálu podobného grafenové kyselině nesoucího formy palladia. Využito k tomu bude fluorografenu připraveného exfoliací grafitfluoridu. Po důkladné charakterizaci se pomocí katalytických testů ověří funkčnost daných materiálů a nebude chybět ani porovnání s komerčně dostupným a běžně používaným katalyzátorem.

1.1 Syntéza grafenových derivátů

1.1.1 Grafitfluorid

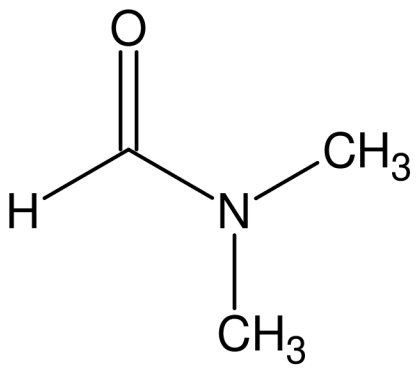
Jedná se o materiál vytvořený reakcí grafitu s fluorem, přičemž jsou jednotlivé atomy uhlíku kovalentně vázány s atomy fluoru. Podobně jako u grafitu jsou jednotlivé vrstvy grafitfluoridu navzájem trojrozměrně propojeny slabými vazebnými interakcemi. Uhlík v nemodifikovaném grafitu se nachází v hybridizaci sp^2 a je tedy černý (dochází k absorpci celého spektra záření).[10] Modifikace fluorem způsobí přechod do hybridizace sp^3, což změní původně striktně dvojrozměrný plát uhlíku na trojrozměrnou strukturu s atomy fluoru nacházejícími se mimo uhlíkovou rovinu.[10] Nejstabilnější konformací je židličková, jak je vyobrazeno na *Obrázku 1*. Více je tato problematika popsána v kapitole 1.2 věnující se vlastnostem fluorografenu, který sdílí se svým prekurzorem řadu vlastností.



Obrázek 1: Struktura grafitfluoridu v židličkové konformaci, černou barvou jsou vyobrazeny atomy uhlíku, tyrkysovou atomy fluoru (nákres vytvořen v programu ChemSketch, optimalizace provedena v programu Avogadro a finální úpravy v programu PyMOL).

Již v 60. letech minulého století byl grafitfluorid studován pro využití ve výrobě industriálních maziv, kde slouží jakožto aditivum zlepšující mazací vlastnosti.[11] Tato vlastnost je dána hydrofobicitou a slabou povrchovou interakcí grafitfluoridu. Dále je to vhodný materiál pro výrobu katod baterií, jelikož má dobrou afinitu k Li^+ iontům.[12] Vyrábí se z přírodního či syntetického grafitu, který reaguje s plynným fluorem za vyšších teplot (může být přítomen i katalyzátor, např. HF) po dobu několika hodin.[12] Výsledné produkty se liší různým stupněm fluorace a přítomností defektů v závislosti na konkrétním procesu a vstupním materiálu.[12] Pro své široké využití je proces výroby grafitfluoridu zvládnutou technologií. Materiál je dostupný a poměrně levný.[11] Lze ho využít k výrobě fluorografenu pomocí tzv. exfoliace. Tento způsob výroby patří mezi top-down metody, při níž dojde k oddělení jednotlivých rovin. Mezi způsoby, jak provést exfoliaci patří například mechanický, elektrochemický, termální či sonikační způsob v prostředí rozpouštědla.[5] Zejména poslední metoda poskytuje produkty o vysoké kvalitě, není technicky náročná a je poměrně levná. Krom *N,N*-dimethylformamidu (DMF) je možno použít i rozpouštědla: ethanol, *N*-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), chloroform, sulfolan nebo vodu s určitými surfaktanty.[5] Mechanismus reakce spočívá v oddělení vrstev pomocí narušení Van der Waalsových sil rozpouštědlem, ve kterém reakce probíhá. Následně se sonikací oddělí jednotlivé pláty a vznikne tak dvojrozměrný fluorografen, se kterým je možno nadále pracovat.[5] Exfoliace grafitfluoridu v porovnání s grafitem je jednodušší, jelikož přítomnost fluorových atomů znatelně oslabuje slabé vazebné interakce mezi jednotlivými rovinami. V laboratorním měřítku lze fluorografen připravit přímou reakcí grafenu s plynným fluorem nebo pomocí plasmové fluorace.[12]

DMF



Obrázek 2: Strukturní vzorec DMF (vytvořeno v programu ChemSketch).

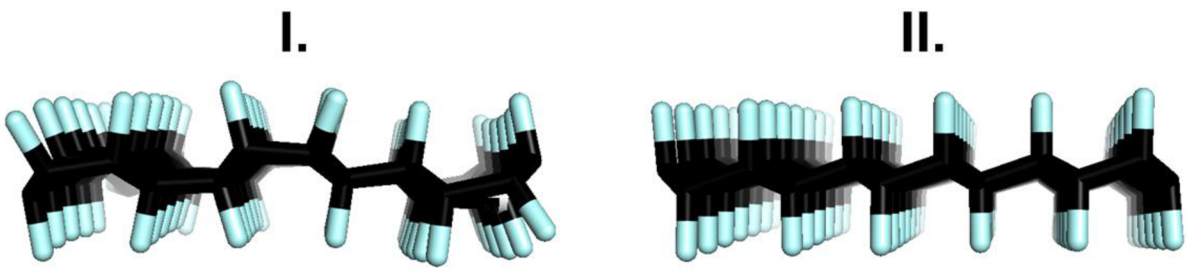
N,N-dimethylformamid neboli DMF je aprotické polární rozpouštědlo, které je nejčastější volbou pro exfoliaci fluorografenu.[5] Exfoliace v prostředí DMF probíhá i za běžných laboratorních podmínek.[12] Jedná se o čirou kapalinu mísitelnou s vodou a s většinou

organických rozpouštědel.[13] Zápach je připodobňován lehce rybímu odéru, a to z důvodu rozkladu na dimethylamin. Páry DMF jsou těžší než vzduch. Látka je toxická inhalací i absorpcí prostřednictvím kůže. Použití je široké, jelikož se jedná o důležitou chemikálii, jak v laboratorní praxi, tak i v průmyslové sféře. Používá se například při výrobě vláken, filmů a povrchových nátěrů. Bylo zjištěno, že krátkodobá expozice poškozuje játra u zvířat i u lidí. Příznaky krátkodobé expozice u lidí zahrnují bolesti břicha, nevolnost, zvracení, žloutenku, nesnášenlivost alkoholu a vyrážky. Dlouhodobá expozice DMF inhalací vedla u zasažených pracovníků k účinkům na játra a zažívacím poruchám. Agentura EPA neklasifikovala dimethylformamid z hlediska jeho karcinogenity. Některé studie však naznačily spojitost mezi expozicí a rakovinou varlat.[14]

Od 12. prosince 2023 vstoupilo v platnost omezení Evropské unie na distribuci a používání tohoto rozpouštědla, které zní: *„DMF se nesmí uvádět na trh jako látka samotná, jako složka jiných látek nebo obsažená ve směsích v koncentraci rovné 0,3 % nebo vyšší, pokud výrobci, dovozci a následní uživatelé v příslušných zprávách o chemické bezpečnosti a bezpečnostních listech neuvedli odvozené úrovně, při kterých nedochází k nepříznivým účinkům (DNEL), které se vztahují k expozici pracovníků a činí 6 mg/m3 v případě inhalační expozice a 1,1 mg/kg/den v případě dermální expozice.“* Některým pracovištím (např. polyuretanová povrstvení, výroba membrán a syntetických vláken) bylo poskytnuto delší překlenovací období.[15] Lze předpokládat, že omezování této látky, bude v budoucnu pokračovat. Proto je žádoucí toto rozpouštědlo postupně nahrazovat netoxickými alternativami.

1.1.2 Fluorografen

Strukturně se jedná o grafen modifikovaný atomy fluoru. Stechiometrický materiál je tvořen 3.3 Å širokými pláty sestávajícími se z atomů uhlíku, z nichž každý je spojen s jedním atomem fluoru (viz *Obrázek 3)*. Nejstabilnější konformace je židličková. Materiál se však může vyskytovat i ve vaničkové či v kombinaci obou konformací (viz *Obrázek 3*).[16] Fluorografen sdílí podobné vlastnosti jako ostatní fluorované uhlovodíky (například tetrafluorethylen). Mezi charakteristické vlastnosti patří: hydrofobicita (viz *Obrázek 22*), mechanická pevnost, chemická a termická stabilita do 300–400 °C, kdy poté dochází k tepelnému rozkladu struktury.[11] U velmi fluorovaných vzorků grafenu byl pozorován paramagnetismus, který je připisován přirozeným bodovým defektům, které vznikají během syntézy fluorografenu.[6] Vazby C-F se zde nacházejí iontové, semiiontové, semikovalentí a kovalentí. Množství a poměr těchto vazeb závisí na množství atomů fluoru.[12]



Obrázek 3: Vaničková (I.) a židličková (II.) konformace fluorografenu (nákres vytvořen v programu ChemSketch, optimalizace provedena v programu Avogadro a finální úpravy v programu PyMOL).

Přítomnost fluoru významně pozměňuje vlastnosti fluorografenu v porovnání s grafenem. Grafen je díky konjungované sítí π elektronů velmi dobře vodivý z důvodu nulové šíře jeho zakázaného pásu (anglicky *band-gap*).[11] I při nízké koncentraci atomů fluoru dochází k významnému zhoršení vodivosti. Změna hybridizace uhlíků z sp^2 do sp^3 má za následek zvětšení zakázaného pásu.[17] Jedná se tak o jeden z nejtenčích známých izolantů.[11] Pro čistý fluorografen je předpokládaná šíře zakázaného pásu 7.1 eV, opticky změřená hodnota je však 5.75 eV z důvodu vysoké vazebné energie vzniklého excitonu snižující energii potřebnou k jeho vytvoření.[11] Optické vlastnosti opět ovlivňuje množství navázaného fluoru. Z černého grafenu se barva mění přes šedočernou až po bílou, která je typická pro plně fluorovaný fluorografen.[12] Pro praktické využití by bylo nutno precizně regulovat jakost a stechiometrii výsledného produktu.[10]

Za normálních podmínek se jedná o chemicky stabilní materiál. Přesto je však fluorografen branou k řadě grafenových derivátů (viz kapitola 1.3). Klíčem k této pomyslné bráně je nukleofilní substituce, která je doprovázena spontánní defluorinací, pokud proces probíhá v přítomnosti redukujícího rozpouštědla (např. DMF).[4] Defluorinace je komplexní proces, který zahrnuje sérii podreakcí úzce související s redukčními a nukleofilními vlastnostmi rozpouštědla.[4]

Využití fluorografen nachází například v podobě **tribologických aplikací**. Podobně jako graftifluorid má fluorografen velice nízké povrchové napětí a je hydrofobní. Zachovává si inertní povahu a je stabilní. Přichází tedy v úvahu jakožto aditivum do maziv, kde efektivně zlepšuje lubrikační vlastnosti a snižuje tření.[5] Je však třeba brát v potaz, že fluorografen pouze zlepšuje vlastnosti daného mazadla.[12]

Fluorografen má velký potenciál v **elektronických aplikacích**. Hodí se k uchovávání elektrické energie. Je lehký, mechanicky odolný a jeho vodivostně/izolační vlastnosti lze modulovat v závislosti na množství navázaného fluoru. Primární lithiové baterie mohou mít

katodu z fluorografenu, čímž dojde k markantnímu vylepšení jejich vlastností.[5] Anody lithium-iontových baterií lze impregnovat fluorografenem za účelem zvýšení stability dodávaného proudu nebo životnosti celého článku.[5] Dále je vhodný pro výrobu superkapacitorů.[11] Vrstva z fluorografenu vyřešila problém s oxidací germánia a zároveň posloužila jakožto difúzní vrstva pro použití v nanoelektronice.[11] V neposlední řadě lze fluorografen, díky velkému zakázanému pásu použít pro vysokoteplotní a vysoko výkonnostní elektroniku[10].

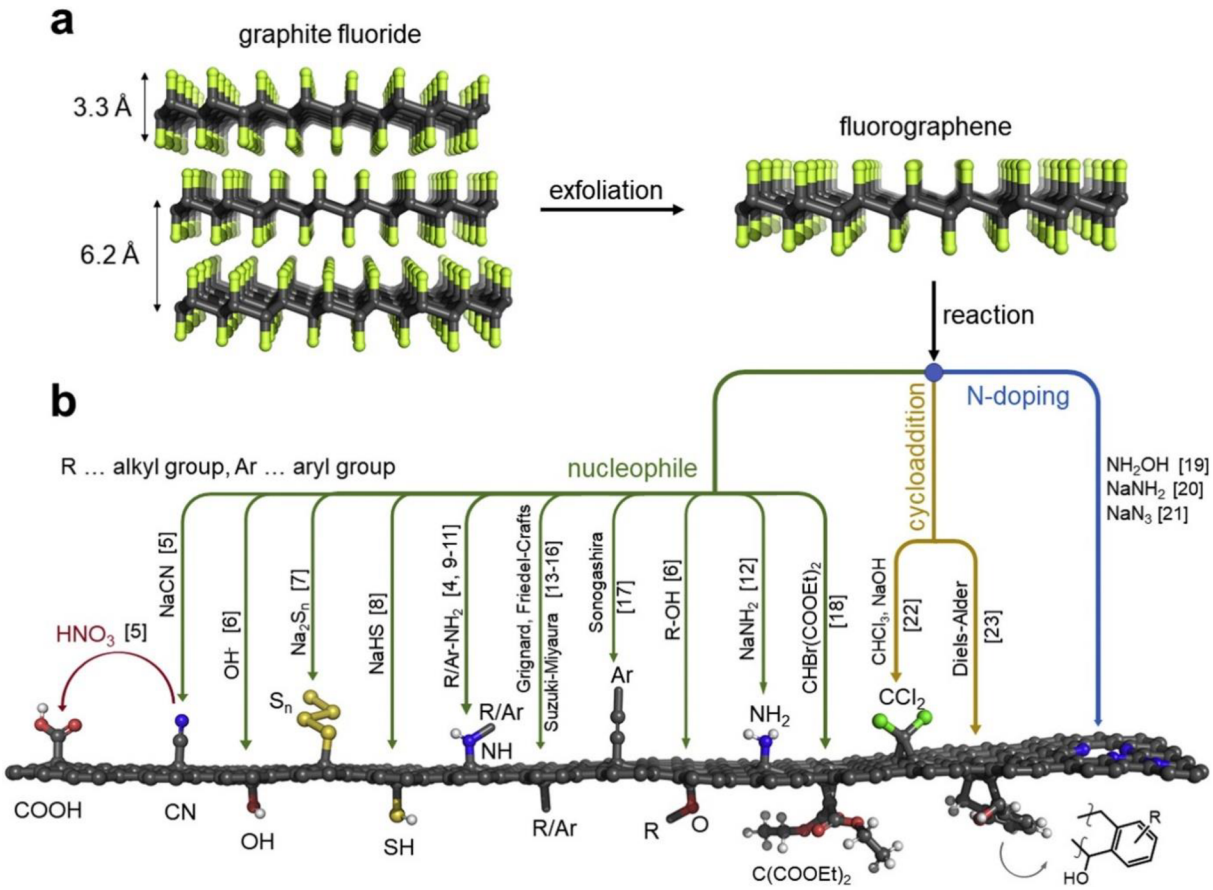
Plynové senzory založené na adsorbce plynů na fluorografenu byly předpovězeny na základě molekulárních simulací.[5] Velká plocha a poréznost materiálu umožňuje interakce s CO_2, N_2, NH_3 a dalšími plyny. Flurografen s takto navázanými plyny lze jednoduše regenerovat proplachem pomocí argonu, a to i za laboratorních teplot.[5] Fluorografen prokázal citlivost i na etanol, metan a formaldehyd.[5] I nemodifikovaný grafen má podobné použití. Nevykazuje však tak vysokou citlivost a je tedy žádoucí ho dopovat atomy platiny. Oxid grafenu naopak s plyny neinteraguje a nelze ho tedy k podobné aplikaci použít.[12] Některé polymery, jako například polypropylen, polyimid nebo polyvinyl alkohol lze pomocí fluorografenu modifikovat a zlepšit tak požadované vlastnosti tvorbou **nanokompozitů**.[5] Pomocí fluorografenu lze elektrochemicky detekovat NADH a dopamin. V tomto případě se jedná o tzv. **biosenzor.**[5]

1.1.3 Deriváty grafenu

Díky nukleofilní substituci nabývá chemie fluorografenu širokých rozměrů (viz *Obrázek 4)*. První nukleofilně navázanou skupinou byl kovalentně vázaný ethylendiamin.[11] Úspěšně také reagovaly alkoholy a aminy.[11] Aminografen je dokonce rozpustný ve vodě, stejně tak i močovinou modifikovaný fluorografen.[11] Je možno připravit i hydroxidovaný grafen působením OH^- iontů. Dále s fluorografenem reagují Grignardova činidla a intermediáty Friedel-Craftsovy reakce, Suzuki-Miyaura a Songashira spojování (anglicky couplingy).[6] Kyanidová skupina (-CN) může substituovat fluor za vzniku kyanografenu. Ten lze v kyselém prostředí hydrolyzovat na karboxlovou skupinu. Tímto způsobem byla vyrobena první 2D karboxylová kyselina.[11]

Využití fluorografenových derivátů rozšiřuje využití samotného fluorografenu. Opět zde figurují skvělé elektrické vlastnosti, díky nimž je například grafen s navázanými sírovými řetězci možno aplikovat pro tvorbu katody pro lithium-sírové baterie.[6] Dopováním dusíkem získáme materiál vhodný pro výrobu symetrických superkapacitorů.[6] Thiofluorografeny mohou adsorbovat biomolekuly, jako například enzymy a nukleové kyseliny. Jedná se o spolehlivé

biosenzory.[11] Kyanografen umožňuje ukotvit přechodné kovy vhodné pro jednoatomovou katalýzu.[6] Dále dokáže pěvně ukotvit nanočástice stříbra, které pak brzdí obranný mechanismus stříbro-rezistentních bakterií.[18]



Obrázek 4: (a) způsob výroby fluorografenu pro přípravu grafenových derivátu z grafitfluoridu; (b) přehled derivátů grafenu, jež lze z takto připraveného fluorografenu syntetizovat (převzato z literatury).[17]

Grafenová kyselin (GA) si podobně, jako nemodifikovaný grafen, zachovává velmi dobré vodivostní vlastnosti,[9] mechanickou pevnost a stabilitu.[7] pK_a této kyseliny se pohybuje kolem hodnoty 5,2. Materiál je biokompatibilní a skvěle dispergovatelný ve vodném prostředí.[1,9] Byly zaznamenány i katalytické vlastnosti GA. V prostředí HNO_3 se jednalo o ko-katalyzátor oxidace benzyl alkoholu.[19] Výsledky překonaly ostatní uhlíkové katalyzátory, dokonce i katalyzátory z ušlechtilých kovů.[1] Teoreticky byla předpovězena možnost ukotvení jednoatomového katalyzátoru na GA. Týká se to přechodových kovů např. Fe, Co, Ni, Ru, Rb, Cu, Ag, Au a Pd.[20] Nechtěnými procesy u jednoatomové katalýzy je formování větších kovových clusterů a ztráta aktivního kovu během reakce tzv. vyluhováním (anglicky leaching).[6] I přes to lze GA úspěšně využít k čištění vody nebo k zachytávání drahých kovů z odpadu.[6]

Podobně jako grafen má i grafenová kyselina vysokou afinitu k palladiu.[7,21] Tato vlastnost a využití hybridních materiálů pro katalytické aplikace je předmětem této práce.

1.2 Chemická kinetika

Jedná se o kapitolu fyzikální chemie zabývající se studiem rychlosti chemické reakce a reakčními mechanismy.[22,23] Reakční rychlost odpovídá množství chemické látky, která zanikne nebo vznikne za jednotku času. Pomocí rychlostních rovnic lze vypočítat koncentraci jednotlivých složek v libovolném čase od zahájení reakce. Rychlost chemické reakce lze mimo jiné upravit změnou reakčních podmínek, mezi které patří: tlak, teplota či přítomnost katalyzátoru.

1.2.1 Rychlostní rovnice chemických reakcí

Obecný tvar chemické reakce je: **A + B → P (produkty).** Rychlostní rovnice pro tento děj je následující (1):

$$\boldsymbol{v = k_r[A]^a[B]^b} \qquad (1)$$

Člen $\mathbf{k_r}$ se nazývá rychlostní konstanta. S vyšší hodnotou rychlostní konstanty se zvyšuje rychlost reakce.[23] V případě, že jsou známy rychlostní rovnice a hodnoty rychlostní konstanty, lze předpovědět rychlost reakce na základě složení reakční směsi.[22] Exponent, na který jsou umocněny koncentrace jednotlivých složek v rychlostní rovnici je tzv. řád reakce vzhledem k dané složce. Řád reakce je roven součtu dílčích řádů reakce (a + b + …).

Reakce **I. řádu** jsou charakteristické pouze jedním reaktantem: **A → P**. Jedná se například o rozkladné reakce, izomerace nebo radioaktivní rozpady. Rychlost reakce je tedy úměrná koncentraci výchozí látky. Viz rychlostní rovnice (2). Rozměr rychlostní konstanty je v tomto případě s^{-1}. Člen $\boldsymbol{v}$ vyjadřuje rychlost, $\boldsymbol{k_r}$ je rychlostní konstanta a **[A]** značí koncentraci výchozí látky A. Rovnice (3) je integrální tvar této rychlostní (2), který reprezentuje vztah času a koncentrace výchozí látky.

$$\boldsymbol{v = k_r[A]} \qquad (2)$$

$$\boldsymbol{[A] = [A_0]exp(-kt)} \qquad (3)$$

Mezi reakce **II. řádu** patří většina reakcí, kdy rychlost závisí na koncentraci dvou reaktantů prvního řádu: **2A → P** (4) nebo jednoho reaktantu druhého řádu: **A+B → P** (5). Rozměr rychlostní konstanty je $dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

$$\boldsymbol{v = k_r[A]^2} \qquad (4)$$

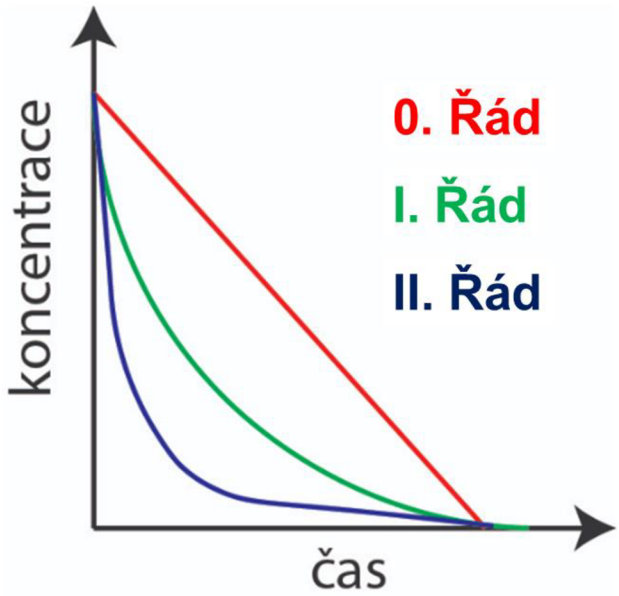
$$v = k_r[A][B] \quad (5)$$

Mezi reakce **nultého řádu** patří nejčastěji biochemické reakce katalyzované enzymy, jako například odbourávání alkoholu v játrech alkoholdehydrogenázou. Rozměr rychlostní konstanty je $mol.dm^{-3}.s^{-1}$. Rychlost závisí na množství katalyzátoru. Rychlostní rovnice **nultého řádu** (6) a její integrální tvar (7) jsou uvedeny níže.

$$v = k_r \quad (6)$$

$$[A] = [A]_0 - k_r t \quad (7)$$

Reakce **pseudoprvního** řádu jsou reakce vyššího řádu s průběhem velmi podobným reakci prvního řádu. V takovýchto případech jsou ostatní reaktanty ve velkém nadbytku oproti reaktantu sledovanému. [22–24] Vhodná volba experimentu vedoucí ke kinetice pseudoprvního řádu pak velmi zjednodušuje zpracování kinetických dat, jelikož tvar rychlostní rovnice je shodný s tvarem pro reakci prvního řádu. Přehled grafického znázornění průběhu reakcí vzhledem k jednotlivým řádům reakce je uveden na *Obrázku 5*.

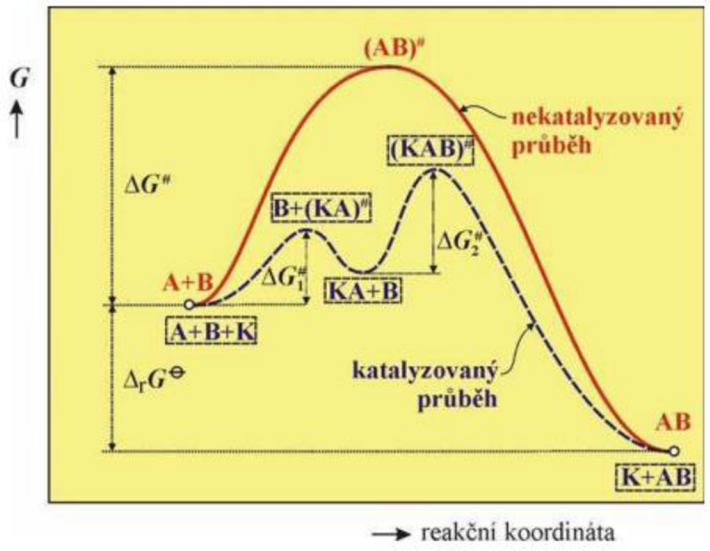


Obrázek 5: Grafické znázornění průběhu chemické reakce dle jejího řádu (upraveno a převzato z literatury).[24]

1.2.2 Katalýza

Již první doložené civilizace používali chemické katalyzátory. Byli jimi kvasnice obsahující enzymy schopny alkoholového kvašení.[25] Vědecké obci se však podařilo až počátkem 19. století objevit chemické reakce, jejichž průběh byl ovlivněn přítomností látky, která se nespotřebovávala. Jöns Jacob Berzelius tyto reakce v roce 1836 pojmenoval, jako katalytické. Později v roce 1902 Wilhelm Ostwald definoval pojem katalyzátor.[26] Obecně se jedná se

o látku, která snižuje aktivační energii a tudíž neovlivňuje rovnováhu reakce, ale pouze přispívá k jejímu rychlejšímu dosažení (viz *Obrázek 6)*.[26] V praxi to znamená, že přeměna probíhá při nižší teplotě a často také bývá omezen vznik vedlejších produktů (reakce jsou více selektivní).[22] V dnešní době je až 80 % všech chemických produktů vyráběno za použití katalyzátoru, a to aspoň v jedné části výrobního procesu.[27] Většina těchto procesů využívá převážně heterogenní katalyzátory, jež lze pak následně recyklovat a používat opakovaně.[6]

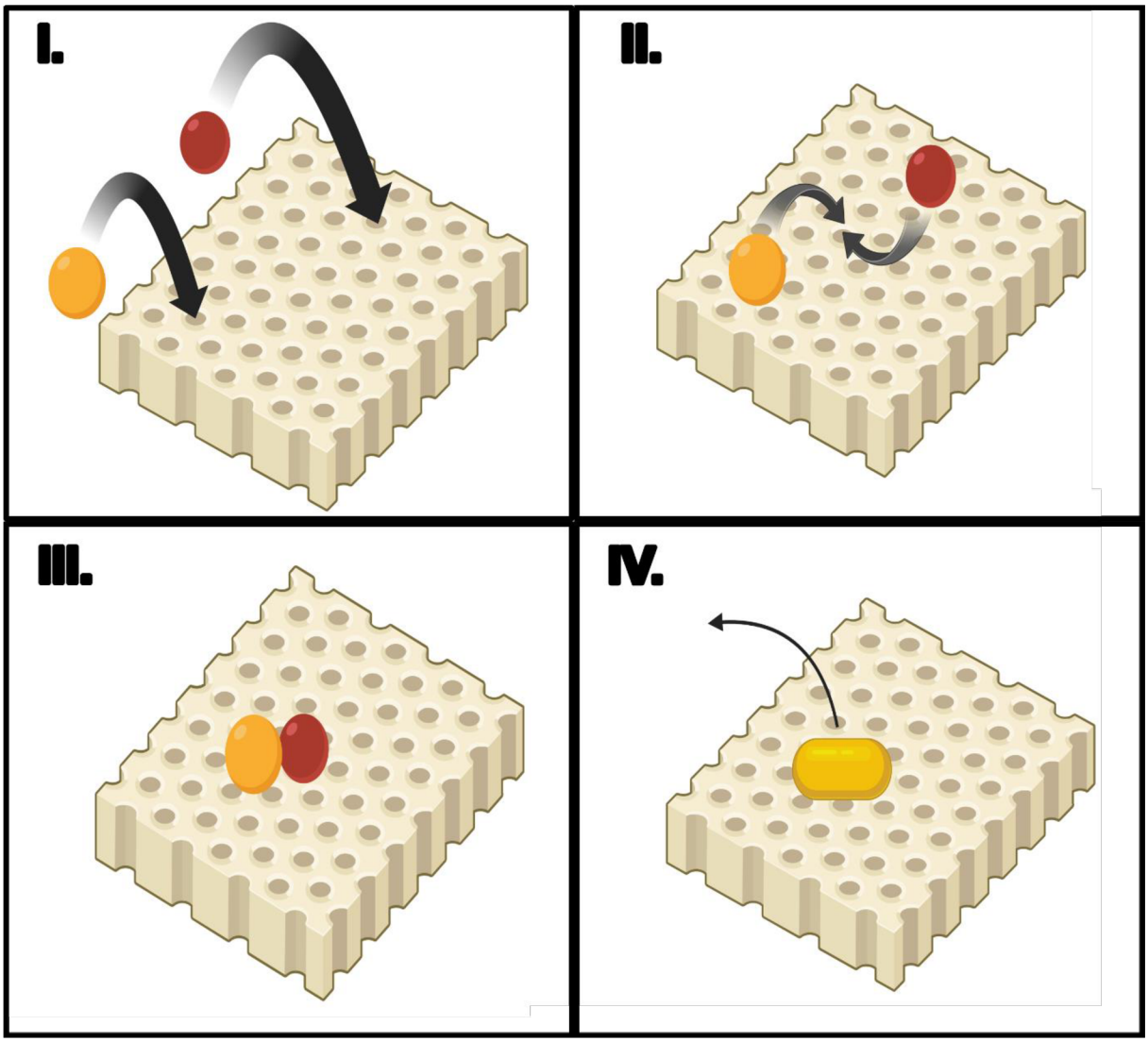


Obrázek 6: Energetický rozdíl nekatalyzované reakce (červená linie) a katalyzované reakce (modrá linie); (převzato z literatury).[26]

Homogenní katalyzátor je rozpuštěn ve fázi, kde probíhá chemická reakce. Výhodou je intenzivní kontakt reaktantů s katalyzátorem. Nevýhodou je naopak složitá technologická separace od výsledných produktů a velmi omezená možnost recyklace.[22] Heterogenně katalyzovaná reakce je zprostředkována katalyzátorem, který je ve formě oddělené fáze. V praxi se běžně jedná o pevnou látku, která umožňuje reakci látek plynných či kapalných. Reakce probíhá na povrchu katalyzátoru tedy na rozhraní obou fází.[26] Heterogenní katalyzátory však mají svou životnost a je nutno je po určité době nahradit.

Hlavním omezením řady heterogenních katalyzátorů na bázi vzácných kovů je malá dostupnost aktivních center pro probíhající reakci vzhledem k celkovému obsahu kovu v daném katalyzátoru. Zmenšením rozměrů těchto kovů do formy nanočástic imobilizovaných na vhodném substrátu se tak zvětšuje jejich reakční plocha. Tímto se maximalizuje efektivita katalyzátoru, přičemž je uchována jeho schopnost recyklace.[27] Slitiny kovů, oxidy, karbidy, nitridy, sulfidy a uhlíkové materiály byly shledány vhodnou volbou pro ukotvení katalyticky aktivních částic.[6] Ukotvení na substrát slouží zejména pro stabilizaci částic a k jejich ochraně

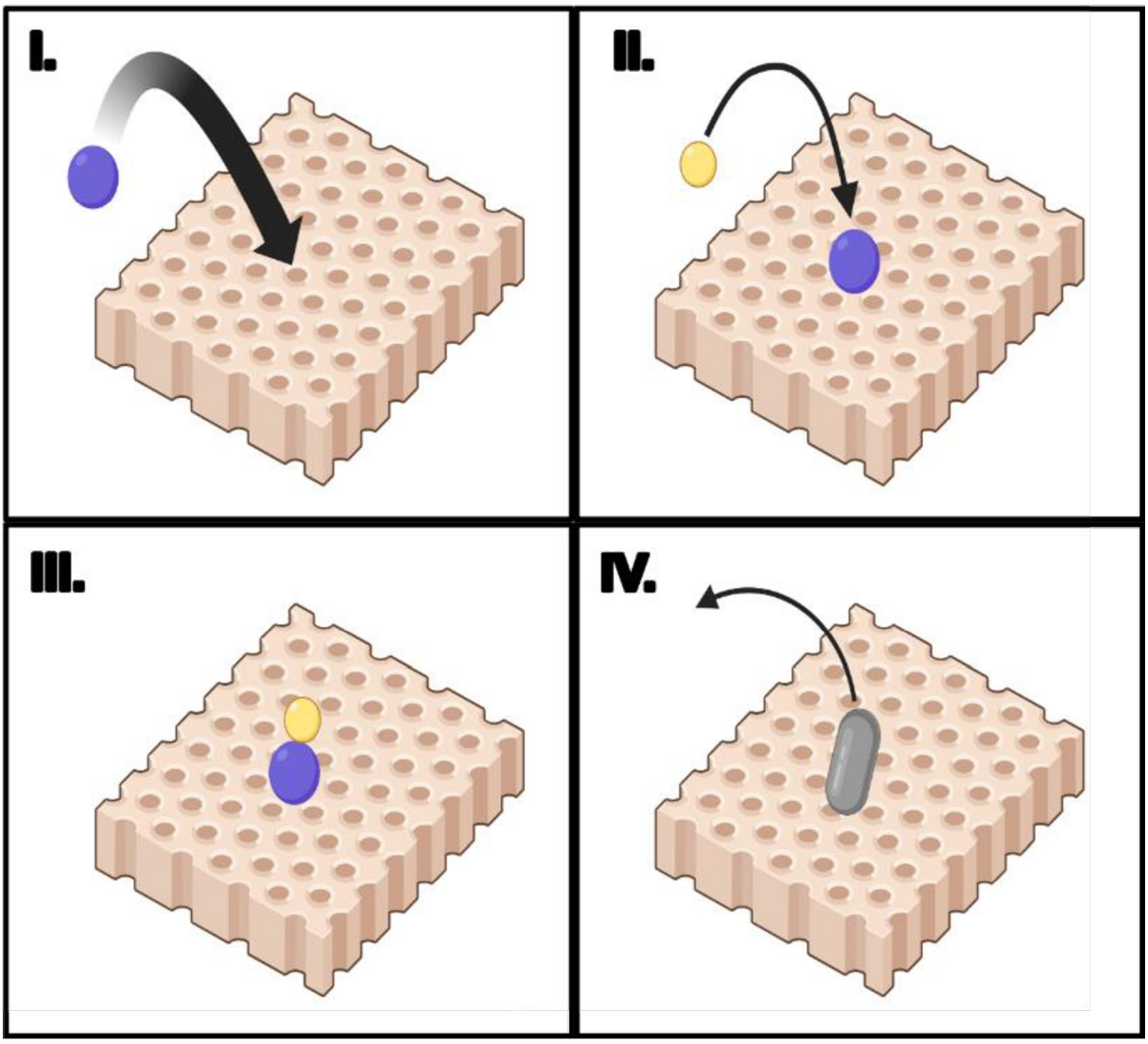
před aglomerací.[20] Grafen a jeho deriváty jsou lákavé, a to pro svou vysokou odolnost, nízkou váhu, netoxicitu, vodivost a obrovskou aktivní plochu. Dále je grafen vysoce afinitní ke katalyticky aktivním kovům a imobilizace je tak stabilní. Ultimátním řešením tohoto problému jsou aktuálně intenzivně vyvíjené jednoatomové (anglicky *single-atom*) katalyzátory, kde namísto částic jsou jednotlivé atomy katalyticky aktivního kovu imobilizován na substrátu a dostupného pro katalyzovanou reakci.[20,27] Tato technologie má potenciál ušetřit značné množství zdrojů a vzácných kovů.



Obrázek 7 Reakční schéma dle Langmuirova-Hinshelwoodova mechanismu; I. adsorpce reaktantů na povrch katalyzátoru; II. a III. vzájemná reakce reaktantů; IV. vznik reakčního produktu a jeho následná desorpce z povrchu katalyzátoru (vytvořeno v BioRender.com).

Heterogenní katalýza probíhá na základě jednoho ze dvou možných mechanismů. První je Langmirův-Hinshelwoodův mechanismus, jenž je založen na představě, že přeměna látek probíhá na povrchu katalyzátoru, na kterém jsou reaktanty adsorbovány. Podrobněji je

mechanismus znázorněn na *Obrázku 7*. V prvním kroku dochází k adsorbci reaktantů na povrch katalyzátoru. Druhý a třetí krok vyobrazuje jejich vzájemnou reakci, a poslední krok zahrnuje vznik reakčního produktu a jeho odloučení z povrchu katalyzátoru. Tímto procesem probíhá většina termických katalýz.[22]



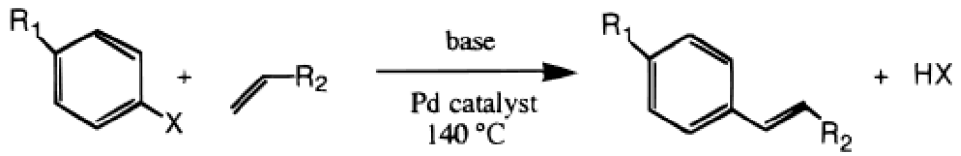
Obrázek 8: Reakční schéma dle Eleyova-Ridealova mechanismu; I. adsorpce prvního reaktantu; II. adsorpce druhého reaktantu z plynné fáze; III. reaktanty těsně před reakcí; IV. vznik finálního produktu a jeho následná desorpce (vytvořeno v BioRender.com).

Druhou teorií je tzv. Eleyův-Ridealův mechanismus, jenž popisuje zejména reakce vodíku na kovech. Schéma je uvedeno na *Obrázku 8*. Na počátku se adsorbuje první reaktant (fialová částice) na povrch katalyzátoru. Poté druhý reaktant z plynné fáze (žlutá částice) naráží na již adsorbovaný první reaktant, přičemž proběhne reakce a finální produkt se desorbuje.[22]

1.3 Palladiem katalyzované C-C spojovací reakce

1.3.1 Heckova reakce (Heckův coupling)

Reakci Heckova typu poprvé popsal japonský chemik Tsutomu Mizoroki.[28] V roce 1968 publikoval americký chemik Richard F. Heck práci, kde uváděl praktickou zkušenost s reakcí schopnou spojovat chemické vazby uhlíků za přítomnosti katalyticky aktivního palladia. Tsutomu Mizoroki tento proces později vylepšil. V roce 1980 však umírá na rakovinu slinivky břišní. Celý název tedy zní: Mizorokiova-Heckova reakce. Spíše se však ujala kratší verze názvu – Heckova reakce.[29] V roce 2010 obdržel Richard F. Heck společně s spolu s Eičim Negišim a Akirou Suzukim Nobelovu cenu za chemii za využití palladia jako katalyzátoru při syntéze organických molekul.[30] Heckova reakce je jedna z nejpoužívanějších reakcí pro spojení dvou atomů uhlíku.[28] Tímto způsobem je možno provést arylace, alkylace a vinilace různých alkenů reakcí s příslušnými halogenderiváty za přítomnosti palladia a vhodné báze v mírných podmínkách (viz *Obrázek 9*).[28] Mechanismus reakce je uveden na příkladu reakce brombenzenu s methylakrylátem (*Obrázku 10).*

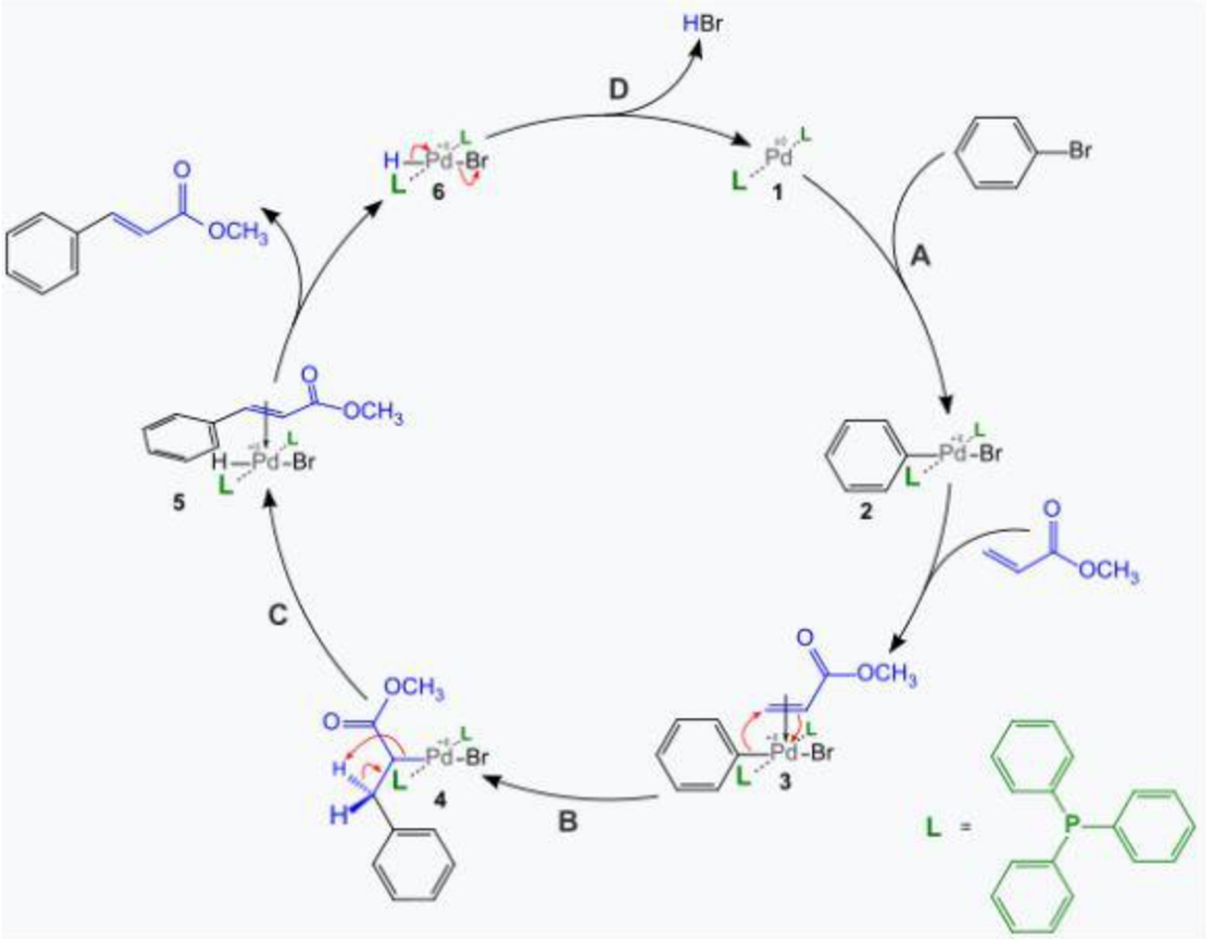


Obrázek 9: Rovnice Heckovy reakce (převzato z literatury).[31]

V průběhu reakce vznikají organické meziprodukty (viz *Obrázek 10*). V reakční směsi se z palladnatých prekurzorů tvoří palladium v oxidačním čísle 0, které má katalytické vlastnosti.[32] Mezi běžně používaná rozpouštědla patří DMF a NMP.[33] Bylo zjištěno, že za jistých podmínek pro provedení Heckovy reakce stačí 5-10 ppm Pd. Běžně používanými zdroji Pd jsou palladnaté soli nebo komplexní sloučeniny palladia. Mezi pomocné ligandy patří trifenylfosfin, fosfininooxazoliny a BINAP. Vhodnými bázemi mohou být např. trimethylamin, uhličitan draselný nebo octan sodný.[34]

V praxi je Heckova reakce využívána k syntéze meziproduktů či čistých chemikálií.[31] Jmenovitě se jedná o herbicid Prosulfuron™; antiflogistikum Naproxen™; kosmetika pro ochranu před UV; antistatické přípravky či syntéza monomerů pro povlaky elektronických součástek. Heckova reakce umožnila velkotonážní výrobu chemických sloučenin. Snížila se produkce odpadu, reakce probíhá za mírných podmínek a v některých případech došlo

k zjednodušení a zrychlení syntézy. Jedná se tak o zajímavou alternativu v porovnání s tradičnějšími Fridel-Craftsovými reakcemi.[33]

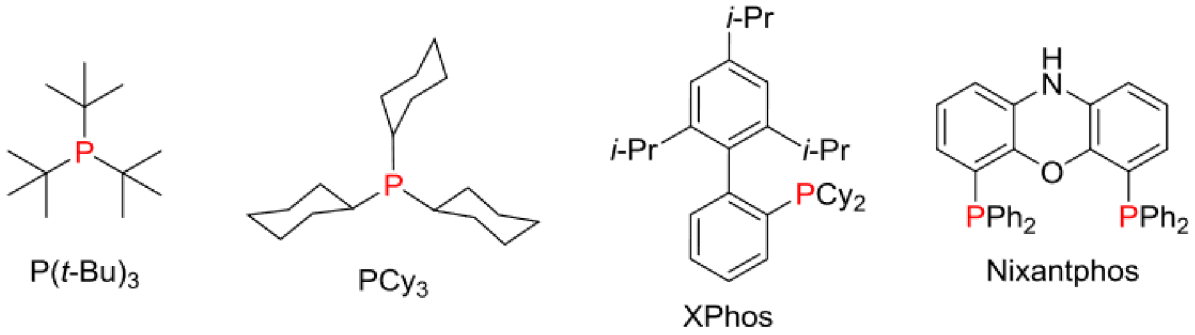


Obrázek 10: Mechanismus Heckovy reakce brombenzenu s methylakrylátem za použití ligandu trifenylfosfinu (převzato z literatury).[34]

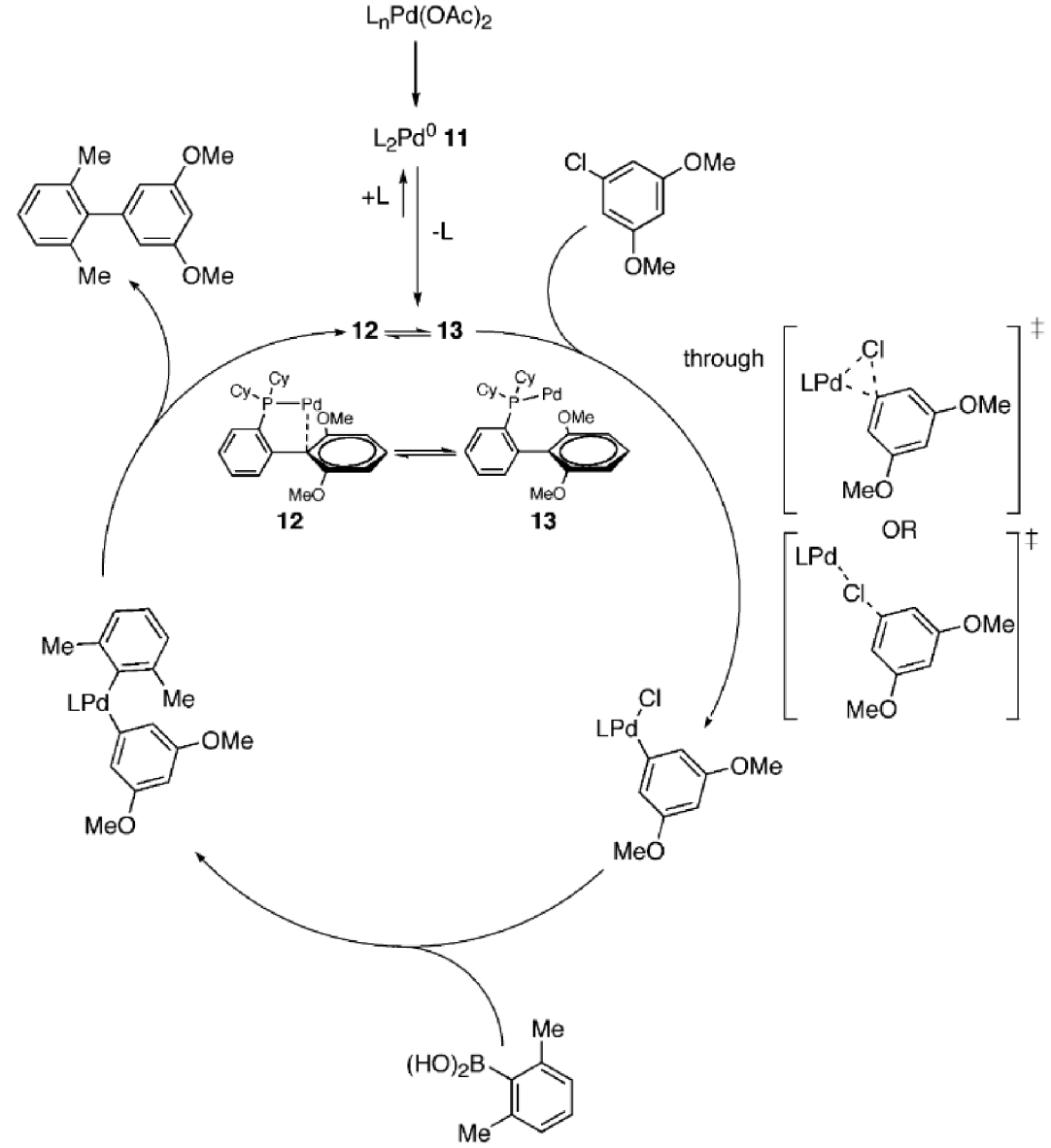
1.3.2 Suzuki-Miyaurova reakce (S-M coupling)

Roku 1979 publikoval japonský vědec Akira Suzuki práci zabývající reakcí organoboronového derivátu s arylhalidem v prostředí palladiového katalyzátoru.[35] Později v roce 2010 obdržel společně s Eičim Negišim a Richard F. Heckem Nobelovu cenu za chemii pro využití palladia jako katalyzátoru při syntéze organických molekul.[30] Reakce je spojována s Miyaurovou borylací, jež umožňuje tvořit boronové kyseliny či jejich estery (obecně organoboronáty) z vinylových nebo arylových halogenidů za katalýzy palladiem. Vzniklé organoboronáty lze použít jako spojovací partnery pro Suzukiho reakci.[36] Souhrnně se tedy reakce označuje za Suzuki-Miyaurovu. Jedná se o nejvíce studovanou chemickou reakci 21. století[37] a o druhou nejpoužívanější reakci ve farmaceutickém průmyslu, která za svou existenci prodělala značný vývoj.[8] Organoboronáty nejsou toxické ani příliš reaktivní. Jedná se o dostupné chemikálie.

Dále jsou kompatibilní s mnohými funkčními skupinami což otevírá široké spektrum proveditelných reakcí. V průmyslu i ve výzkumu se tak jedná o klíčový nástroj syntézy.[8,37]



Obrázek 11: Ukázka fosfinových ligandů (převzato z literatury).[8]



,

Obrázek 12: Navrhovaný mechanismu S-M reakce pomocí Pd(0) (převzato z literatury).[38]

Klasická S-M reakce byla katalyzovaná fosfino-palladnatými komplexy (viz *Obrázek 11*). Navrhovaný mechanismus katalýzy pomocí octanu palladnatého s asistencí ligandů je uveden na *Obrázku 12*. Optimalizační tendence způsobily, že reakce může probíhat za excelentních výtěžků (90+ %) i při velmi nízkých koncentrací palladia (5–30 ppm).[38] Proces probíhá za mírných podmínek (v některých případech i za pokojové teploty[8,38]) v řadě rozpouštědel. Ideální volbou je voda, ethanol či jiné netoxické prostředí.[8]

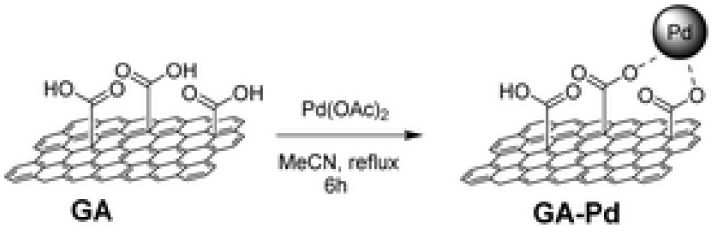
Vývoj heterogenních katalyzátorů je klíčový pro ekonomickou a ekologickou stránku syntézy. Stabilita a recyklovatelnost katalyzátoru je zásadní výhodou oproti homogenní katalýze. Nanočástice palladia jsou slibným odvětvím vývoje vhodných katalyzátorů. Mechanismus není stále jednoznačný, jelikož se proces pohybuje na rozhraní homogenní a heterogenní katalýzy.[8] Tyto katalyzátory umožňují průběh bez ligandů a pro svou velkou reakční plochu dovolují minimalizovat množství palladia v reakci. Výzvou však zůstává stabilita a luhování kovu (anglicky leaching).[8] Částice je tak nutno stabilizovat například pomocí vhodných surfaktantů, kvartérních amoniových solí, fosfinových solí nebo pomocí speciálních ligandů.[8] Další metodou stabilizace je volba vhodného substrátu. Mezi zkoumané materiály patří: polymery, dendrimery, organokovové substráty, anorganické oxidy, magnetické oxidy nebo uhlíkové materiály, kam patří i palladium na uhlíku (Pd-C).[8] Vrcholem výzkumu by mohla být aplikace alternativních kovů, která by v určitých případech výrazně zlevnila celý proces. Mezi studované kovy patří: Ni, Fe, Co, Au a Zr. Aplikace těchto kovů je však stále okrajovou záležitostí a jedná se hlavně o předmět výzkumu.[8]

Palladium na uhlíku (Pd-C)

Jedná se o jeden z prvních používaných katalyzátorů s částicemi palladia stabilizovaných na uhlíkovém materiálu.[8] Kov je nanesen na aktivním uhlí pro docílení maximální plochy a tudíž aktivity.[39] V praxi se používá k hydrogenačním reakcím nebo také k párovacím (couplingovým) reakcím, mezi které patří zmiňovaný S-M coupling nebo Stilleova reakce.[39,40] Materiál se vyrábí smícháním chloridu palladnatého v kyselině chlorovodíkové se suspenzí aktivního uhlí. Dvojmocné palladium se následně redukuje pomocí formaldehydu. Množství palladia v katalyzátorech se pohybuje mezi 5 a 10 molárními %.[41]

2. CÍLE PRÁCE

V nedávné publikaci od autorů Blanco M. a kolektivu byl reportován hybridní katalyzátor na bázi grafenové kyseliny impregnované nanočásticemi palladia.[7] Příprava proběhla dle *Obrázku 13*, kdy zdrojem Pd byl octan palladnatý. Bylo zjištěno, že velikost částic přímo závisí na množství přidaného octanu palladnatého, a že přítomnost karboxylových skupin snižuje jejich pohyblivost.

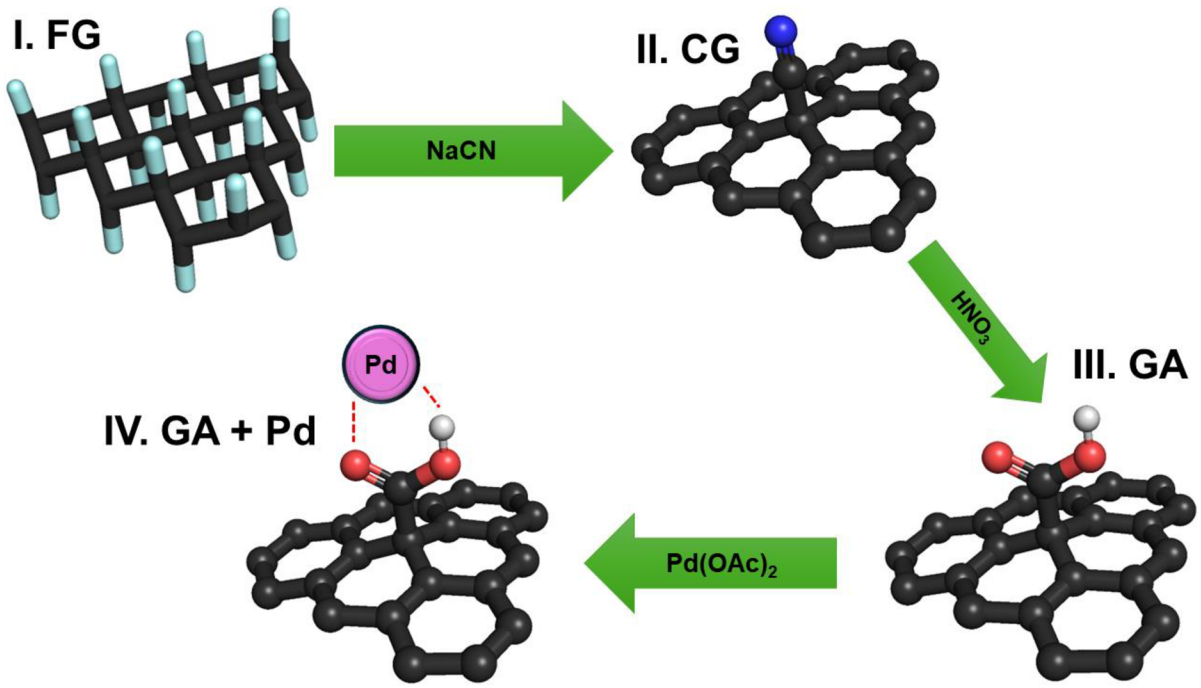


Obrázek 13: Proces růstu nanočástic Pd na grafenové kyselině (převzato z literatury).[7]

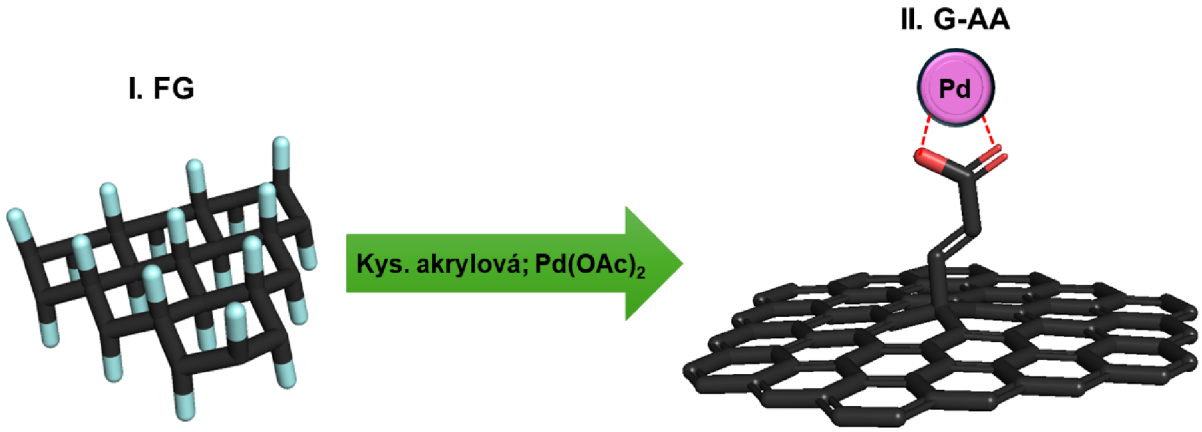
Tento katalyzátor byl testován pro Suzuki-Miyaurovu reakci s velmi dobrými výsledky díky jeho vysoké selektivitě a recyklovatelnosti. Důležitým faktorem je, že docházelo k minimálnímu uvolňování Pd do reakční směsi (vyluhování). Tato vlastnost je způsobena právě velkou afinitou Pd ke grafenové kyselině.[1,7]

Nevýhodou zkoumaného materiálu je jeho vícekroková syntéza. K přípravě samotné grafenové kyseliny (*Obrázek 14*) je nutno vytvořit z fluorografenu kyanografen pomocí vysoce toxického kyanidu sodného. Poté následuje hydrolýza pomocí 20% kyseliny dusičné.[9] Celý proces navíc může trvat až několik týdnů, jelikož mezi jednotlivými kroky je nutno produkty promývat.[9]

Cílem této bakalářské práce bylo nahradit takto komplikovanou syntézu jednokrokovým procesem vedoucím k materiálu s velmi podobnými vlastnostmi. Pro srovnání je uveden *Obrázek 15* demonstrující syntézu inovativním postupem. Klíčem je tzv. Heckův coupling (viz kapitola 1.5), během kterého dojde k chemické modifikaci fluorografenu zbytky akrylové kyseliny. Současně jsou tato residua akrylové kyseliny impregnovány vznikajícími nanočásticemi Pd. Odpadá zde práce s nebezpečnými chemikáliemi. Proces je také rychlejší a jednodušší. Tři kroky syntézy se tak mohou zredukovat pouze na jeden.



Obrázek 14: Schéma běžného postupu syntézy grafenové kyseliny (GA) z fluorografenu (FG) a kyanografenu (CG) s částicemi palladia (vytvořeno svépomocí na základě literatury,[1,9] struktury převzaty od vedoucího práce).



Obrázek 15: Schéma syntézy grafenového derivátu s pracovním označením G-AA z fluorografenu (FG), kterým se zabývá tato práce (schéma vytvořeno svépomocně; struktury převzaty od vedoucího práce).

Podobně, jako v původní studii s grafenovou kyselinou, bude sledován vliv množství přidaného palladia ve formě octanu palladnatého na výsledné množství a morfologii nanočástic palladia v připravených materiálech. Kromě základní materiálové charakterizace bude testována katalytická aktivita jednotlivých vzorků pomocí redukce para-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným sledované pomocí UV-VIS spektrofotometrie. Katalyticky aktivnější materiály budou poté testovány pro použití v Suzuki-Miyaurově reakci. Konverze budou určeny stejnou metodou jako v původní studii zahrnující spektroskopii nukleární magnetické rezonance bez nutnosti izolace produktů reakce. Kvůli vysoké specifičnosti tohoto

postupu budou výsledky ověřeny kvantitativní analýzou pomocí plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Katalytické vlastnosti připravených materiálů budou srovnány s komerčním katalyzátorem palladiem na uhlíku (Pd-C).

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie

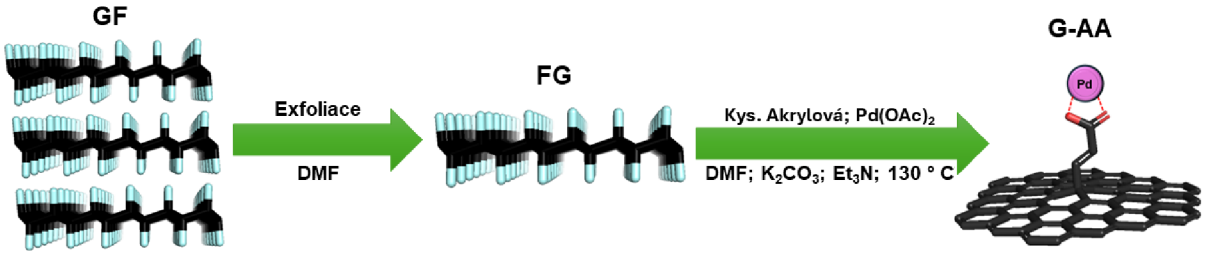
Grafit, fluorovaný, polymer (F > 61 hm. %) byl použitým **grafitfluoridem** od firmy Sigma-Aldrich Polární aprotické rozpouštědlo ***N,N*-dimethylformamid** bylo použito pro exfoliaci fluorografenu. Tato chemikálie byla zakoupena od výrobce Penta. Pro promývání produktu a čištění chemického nádobí byl použit **aceton** od firmy VWR a laboratorní denaturovaný **ethanol**. **Aceton** pro GC-MS analýzu pocházel od firmy Merck. Dále pro potřeby této analýzy byla zakoupena standartní látka **bifenyl** od firmy Supelco, jež byla použita pro tvorbu kalibrační křivky. **Akrylová kyselina** společně s **octanem palladnatým** byla zakoupena od firmy Sigma-Aldrich. Bezvodý uhličitan draselný $\mathbf{K_2CO_3}$ byl použit od firmy Penta. 1M vodný roztok **NaOH** pocházel od firmy Merck. Bezvodý síran sodný $\mathbf{Na_2SO_4}$ pro účely vysoušení organických frakcí byl od společnosti Penta. Zbytek použitých chemikálií byl zakoupen od firmy Sigma-Aldrich. Patří zde: **brombenzen; fenylboronová kyselina; ethylacetát; trimethylamin; 1-bromo-4-nitrobenzen; 4-bromanilín a tetrahydridoboritan sodný**.

3.2 Syntéza katalyzátoru

Celkově byly nasyntetizovány 4 druhy katalyzátorů lišící se v množství palladia. Tímto způsobem bylo zároveň testováno, zda lze dosáhnout jednoatomových forem palladia imobilizovaných na tomto materiálu.[20] Složení jednotlivých reakčních směsí vzhledem ke grafitfluoridu a palladiu je uvedeno v *Tabulce 1*. Název pro vzorky byl zvolen **G-AA1** až **G-AA4**. Tato zkratka vychází z anglického Graphene-Acrylic-Acid.

Šarže **G-AA1**; **G-AA2** a **G-AA3** byly syntetizovány následovně: 31 mg (1 mmol) grafitfluordiu (GF) bylo dispergováno v 5 ml N,N-dimethylformamidu (DMF). Za laboratorní teploty byla tato disperze intenzivně míchána dva dny ve 25 ml kulaté baňce pomocí elektromagnetické míchačky. Následovala sonikace disperze po dobu 4 hodin v sonikační lázni Bandelin Sonorex. Poté se pokračovalo v míchání. 3 dny od počátku syntézy následoval přídavek akrylové kyseliny v množství 82,3 µl (1,2 mmol) a octanu palladnatého $Pd(OAc)_2$. Octan palladnatý byl přidán pouze do vzorků **G-AA2** (22,5 mg – 0,1 mmol) a **G-AA3** (2,25 mg – 0,01 mmol). **G-AA1** byl kontrolní vzorek bez palladia. Dále bylo do směsi přidáno 83 mg (0,6 mmol) K_2CO_3 z důvodu vychytávání F^- aniontů. Tyto agresivní ionty by běžně tvořily kyselinu fluorovodíkovou, která by naleptávala skleněnou reakční baňku a způsobila by kontaminaci křemíkem.[42] Poslední složkou směsi byl triehtylamin (Et_3N), přidán v množství 0,5 ml (5,2 mmol). Jednalo se o bázi zlepšující nukleofilitu meziproduktů vázaných na grafen

v průběhu Heckovy reakce a dále podporující defluoraci[43]. Směs byla zahřívána při teplotě 130 °C pod zpětným chladičem za stálého míchání po dobu 72 hodin. Výsledný produkt byl centrifugován na 13 000 rpm po dobu 5-10 min pomocí centrifugy Sigma 4-16K. Supernatant byl zlikvidován do organického odpadu s těžkými kovy. Promývací postup s centrifugací byl opakován následujícím způsobem: 3x pomocí DMF; 3x acetonem; 3x ethanolem; 3x ultračistou vodou; 3x kyselou vodou (5 ml ultračisté vody + 0.1 ml 3% HCl) a nakonec 3x ultračistou vodou. Objem každé promývací kapaliny činil 5 ml. Promývání mohlo být ukončeno, až se konduktivita posledního supernatantu dostala pod 100 $\mu S.cm^{-1}$. Odpady bez DMF byly likvidovány ve speciální výlevce na organický odpad. Schéma syntézy je uvedeno na *Obrázku 16*.



Obrázek 16: Schéma syntézy katalyzátoru (schéma vytvořeno svépomocně; G-AA struktura vytvořena z převzaté od vedoucího práce).

V průběhu práce bylo zjištěno, že množství katalyzátoru **G-AA3** nebude dostatečné pro veškeré testy. Proto byl vzorek **G-AA3** syntetizován ve druhé šarži s názvem **G-AA3 (2)**. Šarže **G-AA3 (2)** a vzorek **G-AA4** byly připraveny v šesti-násobném množství za použití identického postupu, jež je popsán výše. Jednalo se tedy o: 186 mg (6 mmol) GF; 30 ml DMF ve 100 ml kulaté baňce. Následoval přídavek 13,5 mg (0,06 mmol) $Pd(OAc)_2$ pro **G-AA3 (2)** a 1,35 mg (0,006 mmol) pro **G-AA4**. Přídavek ostatních chemikálií činil: 498 mg (3,6 mmol) K_2CO_3 a 3 ml (31,2 mmol) Et_3N. K promývání bylo vždy použito 30 ml příslušné kapaliny.

Tabulka 1: Přehled množství grafitfluoridu a octanu palladnatého pro jednotlivé vzorky.

Šarže	GF [mmol]	$Pd(OAc)_2$ [mmol]
G-AA1	1	0
G-AA2	1	0,1
G-AA3	1	0,01
G-AA3 (2)	6	0,06
G-AA4	6	0,006

3.3 Charakterizace syntetizovaných materiálů

Transmisní elektronové mikroskopie (TEM) sloužila ke studiu struktury vytvořených materiálů. Zejména se jednalo o množství a tvar palladiových částic. Tuto metodu doplňovala energiově disperzní spektrometrie (EDS), jejíž pomocí bylo určeno prvkové složení jednotlivých vzorků. Elektrokinetický neboli zeta potenciál byl určen pomocí metody DLS (dynamický rozptyl světla). Informace poskytnuté touto metodou vypovídají o stabilitě materiálů. Následovala charakterizace pomocí vibrační spektroskopie. Konkrétně se jednalo o infračervenou a Ramanovu spektroskopii. Infračervená spektroskopie poskytla informaci o výskytu chemických skupin dle jejich specifických vibračních pásů. Ramanova spektroskopie poskytla informace ohledně četnosti defektů ve struktuře. Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS) sloužila k prvkové analýze a k určení oxidačních stavů jednotlivých prvků. Rentgenová prášková difraktometrie (XRD) poskytla informaci ohledně krystalinity fázového složení materiálů. Termogravimetrická analýza (TGA) byla klíčová k určení procentuálního obsahu palladia v jednotlivých vzorcích. Koncentrace testovaných vodných disperzí byly zjištěny pomocí odparu vodní fáze.

3.3.1 Transmisní elektronová mikroskopie

0,5 ml homogenizované disperze jednotlivých vzorků bylo centrifugováno po dobu 5 min na 15 000 rpm. Supernatant byl následně odebrán a předán operátorovi mikroskopu. Snímky z transmisního elektronového mikroskopu byly pořízeny na přístroji JEM 2010 TEM instrument od firmy Jeol. Součástí mikroskopu byla i energiově disperzní spektroskopie (EDS). Obě analýzy provedla Mgr. Jana Stráská.

3.3.2 Zeta potenciál

Měření zeta potenciálu proběhlo pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) na přístroji Zetasizer Nano ZS od firmy Malvern. Z jednotlivých vzorků byly vytvořeny disperze o přibližné koncentraci 0,1 mg/ml. Objem 0,7 ml byl převeden do kyvety s označením DTS 1070. Měření proběhlo pro indexu lomu materiálu 2,699 ve vodném prostředí. Absorpce materiálu byla nastavena na 0,720. Výsledky byly zaznamenány v softwaru Zetasizer. pH disperzí bylo určeno pomocí laboratorního pH metru.

3.3.3 Vibrační spektroskopie

Infračervená spektra byla změřena na FTIR (Fourier-transform infrared) spektrometru Nicolet iS5 (Thermo Fischer Scientific) s doplňkem zeslabení úplného odrazu ATR (attenuated total reflectance) se ZnSe krystalem. Měření bylo nastaveno na 64 skenů při rozlišení 4 cm^{-1}.

Sledované rozmezí se pohybovalo mezi 500–4000 cm^{-1}. Rychlost optického zrcadla byla nastavena na 0,4747 (apertura 100). V případě, že se jednalo o kapalný vzorek, byl nakápnut přímo na krystal. Pevné vzorky byly pomocí tlačného hrotu na krystal přitlačeny. Měření předcházelo vždy několikahodinové profoukávání ATR doplňku dusíkem. Ochranná atmosféra byla přítomna i během samotného měření. Z okolí byly odstraněny rušivé prvky způsobující vibrace. Spektra byla zaznamenána a upravována v programu OMNIC pomocí baseline correction. Tímto způsobem proběhlo měření všech syntetizovaných materiálů včetně akrylové kyseliny (**AA**) a grafitfluoridu (**GF**). Nechybělo ani palladium na uhlíku (**Pd-C**).

Dále proběhlo měření i pomocí Ramanovy spektrometrie. Použitý přístroj nesl název DXR™3 od firmy Thermo Scientific s 532 nm laserem. Jednotlivé vzorky byly ve formě vodné disperze naneseny na zlatý substrát a po vysušení umístěny do přístroje. Měření proběhlo při rozlišení 2 cm^{-1} po sečtení 32 expozic při síle výkonu laseru 2 mW a 50násobném zvětšení pomocí objektivu mikroskopu. Práci provedla Mgr. Klára Gajdošová.

3.3.4 Rentgenová fotoelektronová spektrometrie

Měření pomocí XPS bylo provedeno na spektrometru PHI VersaProbe II od firmy Physical Electronics se zdrojem záření Al Kα (15 kV, 50 W). Jednotlivé vzorky byly naneseny na křemíkovou destičku ve formě vodné disperze a ponechány uschnout. Získaná spektra byla vyhodnocena a dekonvoluována pomocí softwarového balíku MultiPak od firmy Ulvac – PHI, Inc. Spektrální analýza zahrnovala nábojovou korekci posunutím spekter umístěním maxim čar C 1s na 284,8 eV. Dále bylo určeno atomové složení s odečtením Shirleyho pozadí a nakonec dekonvoluce spektrálních čar s využitím smíšených Gaussian-Lorentziánských funkcí. Měření provedl Mgr. Martin Petr, Ph.D. Pro zpracování výsledků byla použita dále uvedená literatura.[44]

3.3.5 Rentgenová prášková difraktometrie

Analýza pomocí metody RTG práškové difrakce (XRD) byla provedena na difraktometru Aeris od firmy Malvern PANanalytical, Ltd, USA. Záznamy byly měřeny v Bragg-Brentanově geometrii (záření Co Kα filtrované železem: λ = 0,178901 nm, 40 kV a 15 mA). Jednotlivé vzorky byly naneseny na bezdifrakční křemíkovou destičku ve formě vodné disperze a vysušeny na vzduchu. Záznam byl měřen s velikostí kroku 0,0217 ° v rozsahu skenování od 5° do 105° 2θ. Identifikace difrakčních záznamů byla provedena pomocí software HighScore Plus a databáze PDF-4+. Měření, vyhodnocení a odbornou konzultaci provedl Mgr. Josef Kašlík, Ph. D. Mezirovinné vzdálenosti grafenových vrstev byly určeny pomocí vztahu z Braggovy rovnice (8), kde ***d*** značí mezirovinnou vzdálenost, ***n*** stupeň difrakce (=1),

λ vlnovou délku měření (0,178901 nm) a θ úhel dopadajícího záření (zjištěn z difrakčního maxima).

$$d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin\theta} \qquad (8)$$

3.3.6 Termogravimetrická analýza

Použitá metodika pro určení množství Pd ve vzorcích s uhlíkovou matricí byla převzata z literatury.[45] Vzorek o navážce 10–12 mg byl zahříván s teplotní rampou 10 °C/min do finální teploty 900 °C. Poté následovalo chlazení. Celý experiment proběhl v atmosféře technického vzduchu zajišťující kompletní spálení uhlíkové matrice. Měření proběhlo na přístroji SDT 650 od firmy TA Instruments pomocí softwaru TRIOS.

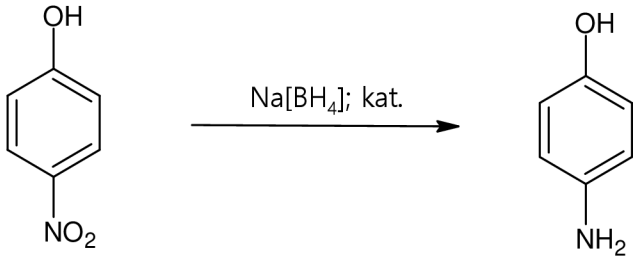
3.3.7 Určení koncentrace disperze pomocí odparu rozpouštědla

Koncentrace jednotlivých disperzí ve vodné fázi byla určena pomocí rozdílu hmotnosti před a po odpaření rozpouštědla. Definovaný objem homogenizované disperze byl nanesen pomocí pipety do předem zvážené plastové nádobky. Vzorek byl poté vysušen pod vakuem v exsikátoru se silikagelem. Porovnáním váhy před a po odpaření byl získán rozdíl hodnot. Pomocí přímé úměrnosti byla vypočtena koncentrace v mg/ml v závislosti na dávkovaném objemu. Celý proces byl proveden dvakrát a výsledná hodnota zprůměrována.

3.4 Testování katalytické aktivity pomocí redukce p-nitrofenolu

Do 4 ml křemenné kyvety bylo postupně napipetováno: 250 µl 0,6 mM vodného roztoku p-nitrofenolu (pNP) s pH upraveným na hodnotu 10; 250 µl disperze testovaného materiálu a 2 ml ultračisté vody. Následně byla kyveta umístěna do UV-VIS spektrofotometru s předem naskenovaným pozadím proti vodě. Přídavek 0,5 ml 60 mM roztoku $NaBH_4$ zahájil reakci. Okamžitě po tomto kroku bylo měření spuštěno. Rozsah měření spekter se pohyboval v rozmezí 200-600 nm. v 10 s intervalech po dobu 10 min (kratší měření) nebo 10 min intervalech po dobu 2 hodin (další měření pro méně aktivní vzorky). Schéma této reakce je uvedena na *Obrázku 17*. Hodnota absorbance v případě reakce nultého řádu byla přepočtena na koncentraci pomocí rovnice vycházející z Lambert-Beerova zákona (9). Člen c vyjadřuje koncentraci pNP, A značí absorbanci, l je délka kyvety (1 cm) a ε je molární absorpční koeficient pNP při pH 10. Hodnota ε činila 18 300 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (převzato z literatury).[46]

$$c = \frac{A}{\varepsilon \times l} \qquad (9)$$



Obrázek 17: Schéma redukce p-nitrofenolu na p-aminofenol.

3.5 Suzuki-Miyaurova reakce

Postup pro SM reakci byl převzat z původní práce.[7] 146,316 mg (1,2 mmol) fenylboronové kyseliny bylo ve 25ml kulaté baňce smícháno s 157 µl (1,0 mmol) brombenzenu; 4 ml 1M NaOH (4 mmol) a 6 ml ultračisté vody. Poslední složkou byl katalyzátor. Potřebné množství se vždy přepočítalo s ohledem na procentuální obsah palladia v jednotlivých materiálech. Tímto způsobem mohou být testy jednotlivých katalyzátorů mezi sebou porovnatelné. Cílené množství bylo 0,001 mmol Pd v reakci což je v přepočtu na atomovou hmotnost 0,10642 mg čistého palladia. Nepřímou úměrností byla tato hodnota převedena na navážku konkrétního katalyzátoru v ohledu na zjištěný obsah palladia v % (10).

$$\boldsymbol{m_{kat.}} = \frac{\mathbf{100}\ \%}{\boldsymbol{n_{Pd}}\ \%} \times \mathbf{0,10642}\ \boldsymbol{mg} \qquad (10)$$

Do reakční baňky byl katalyzátor přidán ve formě vodné disperze o známé koncentraci. Pomocí přímé úměrnosti byl výsledek z rovnice (10) přepočten na požadovaný objem disperze pomocí rovnice (11).

$$\boldsymbol{V_{kat.}} = \frac{\boldsymbol{m_{1\ ml\ kat.}}}{\boldsymbol{m_{kat.}}} \times \mathbf{1}\ \boldsymbol{ml} \qquad (11)$$

Reakční směs ve skleněné baňce byla vložena do olejové lázně o teplotě 100 °C a po dobu 1 hodiny zahřívána a míchána. Po vychladnutí byla směs přefiltrována přes nylonový membránový filtr o záchytu částic do 0,2 µm od společnosti Cytiva. Filtrační aparatura se sestávala z frity, jež byla spojena kovovou spojkou s nálevkou. Mezi tyto skleněné dílce byl vložen nylonový filtr, který byl propláchnut ethylacetátem. Po skončení filtrace byla tímto rozpouštědlem propláchnuta také filtrační baňka, na které byla frita nasazena. Celkový objem ethylacetátu, použitého pro výplach, se pohyboval kolem 5 ml. Pro urychlení a zefektivnění procesu filtrace probíhala za vakua. Samotný filtr byl uchován a v případě testu recyklability byl katalyzátor pomocí sonikace opět uvolněn do vodného prostředí. Následně přenesen do další reakční směsi a proces byl opakován. Test recyklability zahrnoval celkově 3 recyklační reakce. Produkty reakcí byly pro přehlednost abecedně označeny. Jmenovitě se tedy jednalo

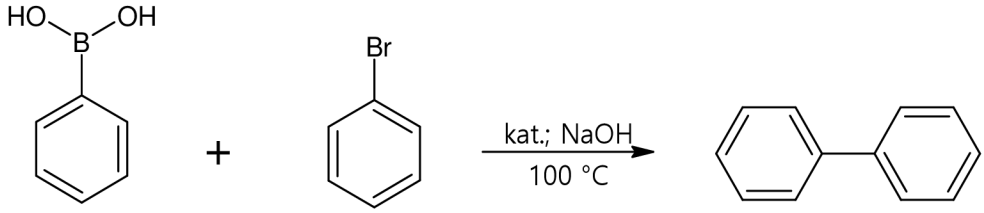
o **G-AA2 a** (první recyklace). **G-AA2 b** (druhá recyklace) atp. Směs ethylacetátu a vody podstoupila vytřepávání v dělící nálevce po dobu 5 min. Vodní frakce byla zachována pro další fázi vytřepávání a poté doplněna o 5 ml čerstvého ethylacetátu. Celý proces byl opakován 3x. Odpadní voda byla zlikvidována do nebezpečného odpadu. Ethylacetátová frakce byla vysušena pomocí přídavku lžičky bezvodého síranu sodného a převedena do 100 ml kulaté baňky. Pomocí vakuové rotační odparku od firmy Heidolph došlo k odpaření veškerého rozpouštědla. Výsledné krystaly byly převedeny do zásobní vialky.

Krom výše uvedených reaktantů byl experiment proveden i se sloučeninami: 1-bromo-4-nitrobenzen a 4-bromanilín. Tyto sloučeniny nahrazovaly brombenzen v původním experimentu. Opět byl do reakce přidán 1 mmol látky. V případě bromanilínu to činilo 172,02 mg. Bromonitrobenzenu bylo naváženo 202,01 mg. Veškeré ostatní postupy a reaktanty byly totožné. Produkt reakce 4-bromanilínu s fenylboronovu kyselinou byl označen dle použitého katalyzátoru s přidanou zkratkou BAB (Brom-Amino-Benzene). V případě 1-bromo-4-nitrobenzeu byla použita zkratka BNB (Brom-Nitro-Benzene).

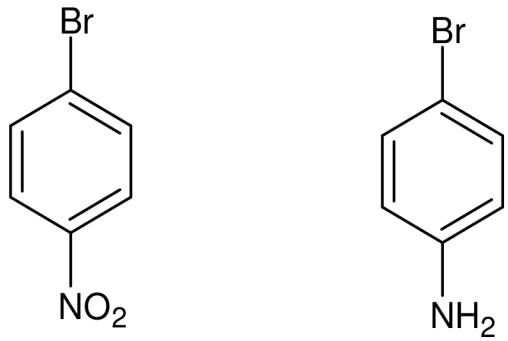
3.6 Analýza produktů Suzuki-Miyaurovy reakce

Reakce fenylboronové kyseliny s brombenzenem mechanismem SM reakce probíhá dle *Obrázku 18*. Výsledným produktem je bifenyl. Efektivita použitého katalyzátoru byla určena na základě konverze fenylboronové kyseliny na bifenyl. Z kvantity reaktantů a produtků byla pomocí výpočtu určena procentuální hodnota konverze. Reakce s použitím 1-bromo-4-nitrobenzenu a 4-bromanilínu (*Obrázek 19*) byly zvoleny pro prozkoumání chování použitého katalyzátoru i pro odlišné substráty lišící se mezomerním efektem. Z důvodu odlišné charakteristiky výsledných produktů nebylo stanovení konverze prvním níže popsaným způsobem možné.

Nejprve bylo provedeno měření na přístroji NMR (nukleární magnetická rezonance). Výpočet konverze byl proveden na základě původní práce.[7] Poté bylo navázáno s GC-MS (plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem). Sledovanou látkou byl opět bifenyl. Tentokrát však bylo nutno vytvořit kalibrační závislost koncentrace na odezvě a z ní následně určit skutečnou koncentraci bifenylu v produktech. Na základě této informace bylo možno určit konverzi.



Obrázek 18: Suzuki-Miyaurova reakce fenylboronové kyseliny a brombenzenu za vzniku bifenylu.

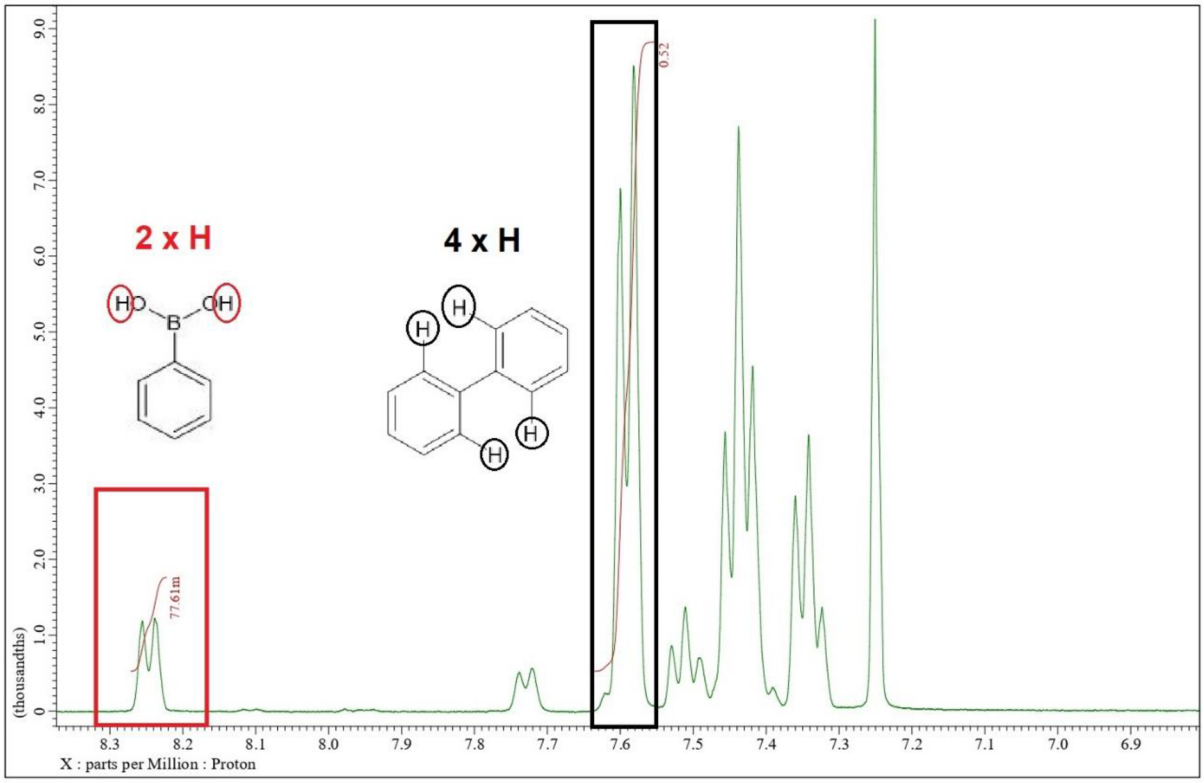


Obrázek 19: 1-bromo-4-nitrobenzen (vlevo) a 4-bromanilín (vpravo).

3.6.1 Nukleární magnetická rezonance

Nukléární magnetická rezonance poskytuje kvalitativní i kvantitativní informaci ohledně analyzovaného vzorku. Kombinace těchto dvou vlastností je klíčová pro určení procentuální konverze reaktantů fenylboronové kyseliny s brombenzenem na produkt bifenyl. Metodika experimentu a následný výpočet byl převzat z původní práce.[7] Měření proběhlo na přístroji JNM-ECZ400R od firmy JEOL se supravodivou cívkou o magnetické indukci 9,4 T. Měření proběhlo dle metody qNMR (q = quantitative). Cca 10 mg vzorku bylo rozpuštěno v $CDCl_3$ (deuterovaný chloroform) a poté přeneseno do skleněné kyvety. Použitý software pro měření i následnou analýzu nesl název JEOL Delta. V první řadě proběhlo měření standardních látek bifenylu a fenylboronové kyseliny. Na základě těchto spekter byla určena pozice píků sledovaných látek. Integrací těchto pozic změřených vzorků z katalytických testů byly získány hodnoty, pomocí nichž byla určena konverze reakce (12). Čitatel odkazuje na množství bifenylu a jmenovatel na množství bifenylu a fenylboronové kyseliny, jak vysvětluje *Obrázek 20*. Pro vzorovou ukázku bylo vybráno spektrum reakčního produktu vzniklého použitím **G-AA2**.

$$\boldsymbol{Konverze} = \frac{\frac{\int bifenyl}{4}}{\frac{\int bifenyl}{4} + \frac{\int fenylboronová\ kys.}{2}} \times 100\ \% \qquad (12)$$



Obrázek 20: Vzorové spektrum G-AA2 a pro demonstrativní účely výpočtu (červeně hodnoty fenylboronové kys. s příslušným počtem vodíků; černě vyznačen bifenyl a příslušné vodíky).

3.6.2 Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií

Druhou metodou určení konverze SM reakce byla plynová chromatografie s hmotnostním analyzátorem. Měření proběhlo na přístroji 8890 GC system od firmy Agilent. Od stejného výrobce byl i připojený hmotnostní spektrometr 5977B GC/MSD s kvadrupólovým analyzátorem. Teplotní program byl následující: počáteční teplota 60 °C byla držena po dobu 1 min. Poté se kolona zahřívala tempem 25 °C/min do dosažení teploty 250 °C, která byla následně držena 2 min. Celková doba analýzy pro vzorky na bázi brombenzenu činila 10,8 min. Splitovací poměr činil 100:1. Přesné označení použité kolony zní: Agilent 19091S-433UI:2556813HG HP-5 ms ultra inlet. Součástí použité metody byl i FID (Flame Ionization Detector). Nosným plynem bylo helium.

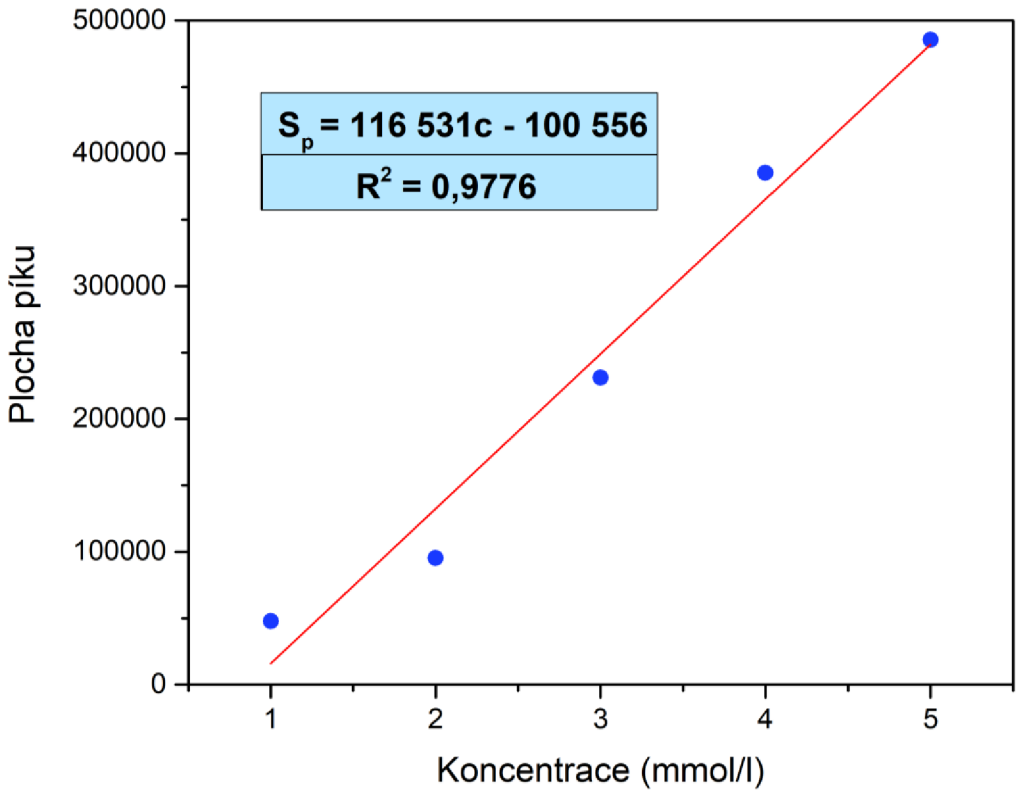
Pro určení konverze byla zvolena metoda absolutní kalibrace. Pro tvorbu kalibrační přímky byly připraveny roztoky o koncentraci 5; 4; 3; 2; 1 a 0,5 mmol/l bifenylu. Každý roztok byl změřen 3x. Pro tvorbu kalibrační přímky byla využita průměrná hodnota integrálů píků bifenylu získaných z FID chromatogramů. Rovnice přímky (13), která byla určena na základě kalibrační závislosti (*Obrázek 21*) sloužila, jako základ pro kvantifikaci bifenylu ve vzorcích.

$$c_{bph} = \frac{S_p + 100\,556}{116\,531} \qquad (13)$$

S_p značí plochu píku určenou na základě naměřených dat. Výsledkem této rovnice byla koncentrace bifenylu (c_{bph}) v jednotkách mmol/l. Pro stanovení konverze bylo 7,71 mg krystalických produktů SM reakce naváženo do 10 ml odměrných baněk. Po doplnění po rysku acetonem by činila koncentrace čistého bifenylu 5 mmol/l. Od této modelové představy se odvíjel následující vztah na základě, kterého byla určena finální konverze (14).

$$\boldsymbol{Konverze} = \frac{S_p}{5\ mmol/l} \times 100\ \% \qquad (14)$$

Veškeré látky pro potřeby této analýzy byly rozpuštěny ve vysoce čistém acetonu určeného pro GC. K analýze hmotnostních spekter sloužil program MassHunter Workstation od firmy Agilent. Pro identifikaci sloučenin byla data porovnána s databází NIST.



Obrázek 21: Kalibrační závislost pro určeni konverze pomocí GC-MS (modře vyznačena rovnice přímky a koef. determinace).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace produktů syntézy

4.1.1 Základní vlastnosti materiálů

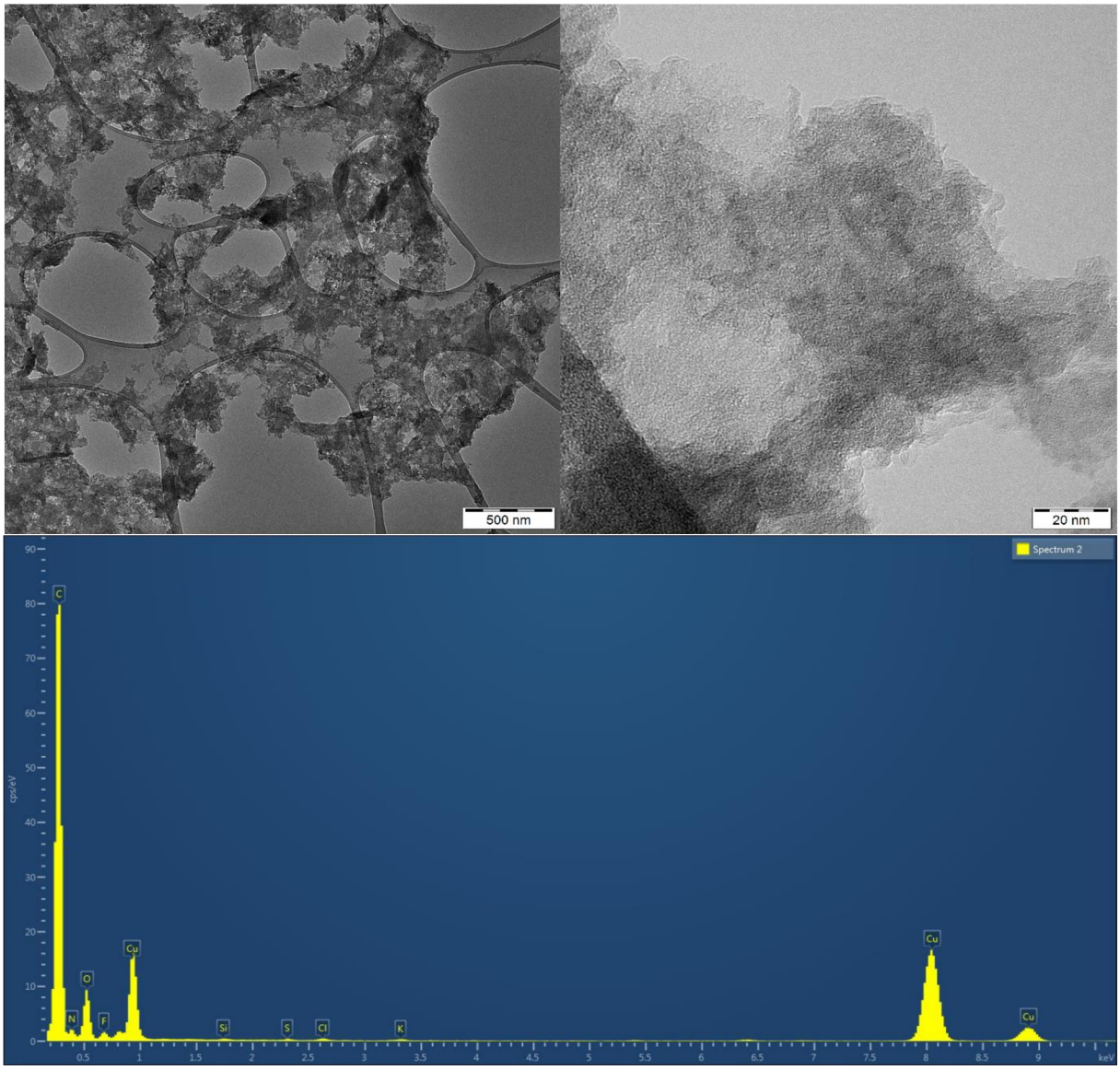
Veškeré připravené produkty měly stejný vizuální charakter. Jednalo se o neprůhledně černou vodnou disperzi, která po čase částečně sedimentovala. Před použitím bylo nutno opětovné dispergace pomocí sonikace a mechanického třepání. Samotná disperze byla bez zápachu. Po čase se však vyvinul charakteristický chemický zápach vzdáleně připomínající aceton. Dále byla pozorována skvělá mísitelnost s vodou či jinými vodnými roztoky. Tato vlastnost se dá vysvětlit hydrofilitou materiálu způsobenou COOH skupinami, jejichž přítomnost je zde předpokládána (viz *Obrázek 22)*. Část vzorků byla vysušena lyofilizací. Tímto způsobem vznikl jemný prášek černé barvy.

Obrázek 22: Porovnání interakce s vodou syntetizované disperze (vlevo) a grafitfluoridu (vpravo).

4.1.2 TEM a EDS

Snímky z transmisního elektronového mikroskopu byly upraveny do podoby souhrnných obrázků. V levé horní části se vždy nachází oddálený pohled na strukturu. V pravém horním rohu je k nalezení detailní snímek daného materiálu. Dolní část vždy vyobrazuje záznam měření pomocí metody EDS. Snímek materiálu **G-AA1** vyobrazený na *Obrázku 23* sloužil ke kontrolnímu srovnání. Tento materiál byl syntetizován bez přídavku palladia. Ve struktuře nejsou patrny žádné známky vázaného kovu. Nepřítomnost palladia byla potvrzena i výsledkem analýzy EDS. Nejvíce zastoupeným prvkem je zde pochopitelně uhlík následovaný mědí pocházející z podpůrné mřížky, na kterou byl vzorek nanesen. Posledním makroprvkem ve

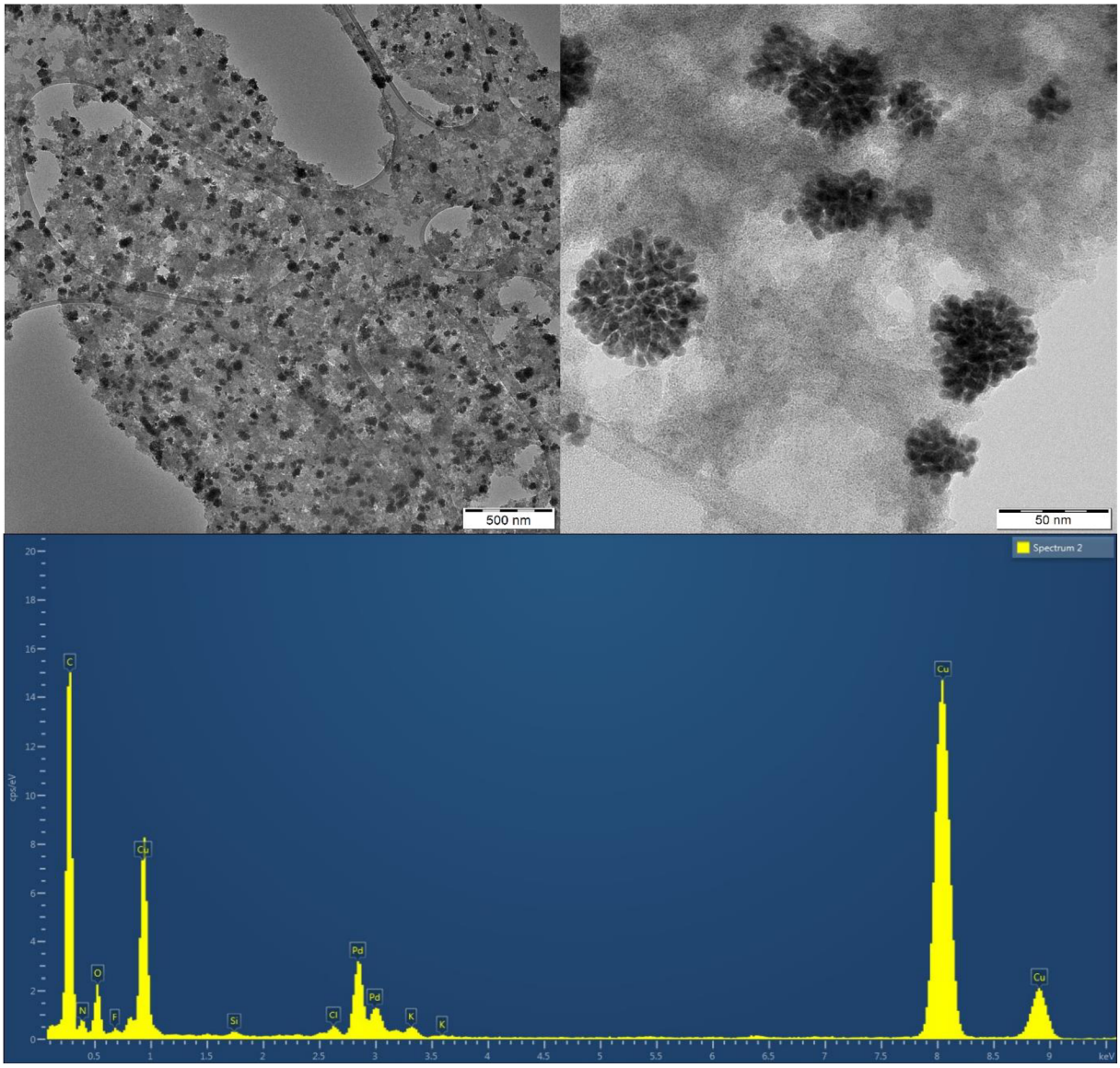
vzorku je kyslík. Pomocí této metody byly pozorovány i další prvky: residuální F, a Cl z promývání HCl; N z použitého DMF; K z použitého K_2CO_3; Cr a Si patrně pocházející opět z mřížky.



Obrázek 23: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu materiálu **G-AA1** včetně výsledku analýzy EDS.

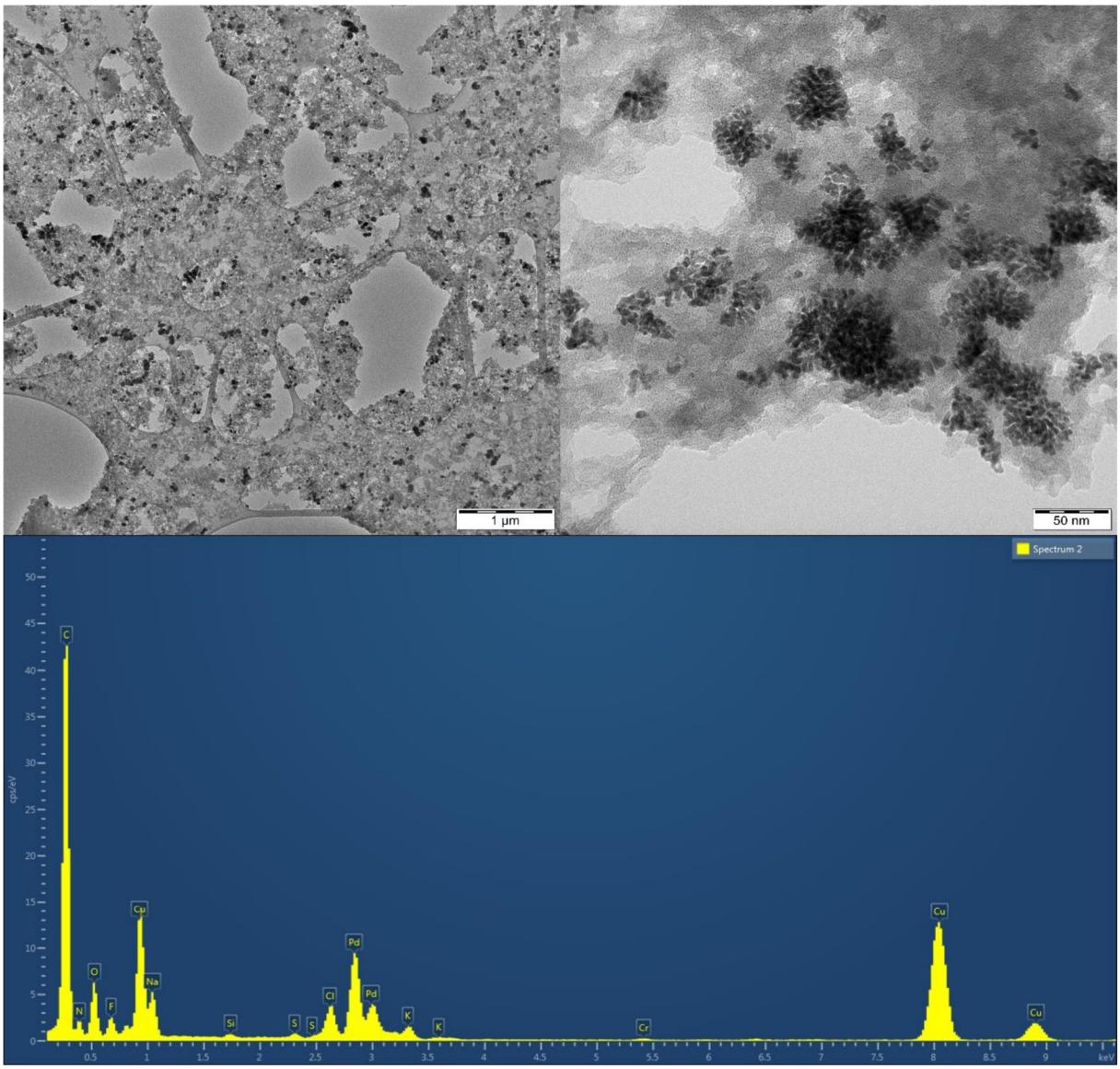
Struktura materiálu **G-AA2** je pozorovatelná na *Obrázku 24*. V tomto případě je jasně patrná přítomnost palladia v podobě četného množství vysoce kontrastních částic. Tyto útvary jsou homogenně rozprostřeny po celém povrchu zkoumaného vzorku. Velikost samotných clusterů je však variabilní. Pohybuje se cca od 5 do 60 nm. Samotné clustery se jeví, jako kulovité útvary složené z četných menších částic. Velikost těchto částic je přibližně 4-5 nm. Clustery na materiálu „drží“ bez viditelné podpory. Zobrazovací schopnost transmisního elektronového mikroskopu je limitována vodivostí materiálu. Není tedy možno tímto způsobem

zobrazit COOH skupinu, jejíž přítomnost je zde předpokládána. Záznam z EDS potvrzuje přítomnost palladia. Opakují se zde zbylé prvky vlastní charakterizovanému materiálu, z nečistot a materiálu mřížky, jež byly komentovány u předchozího vzorku.



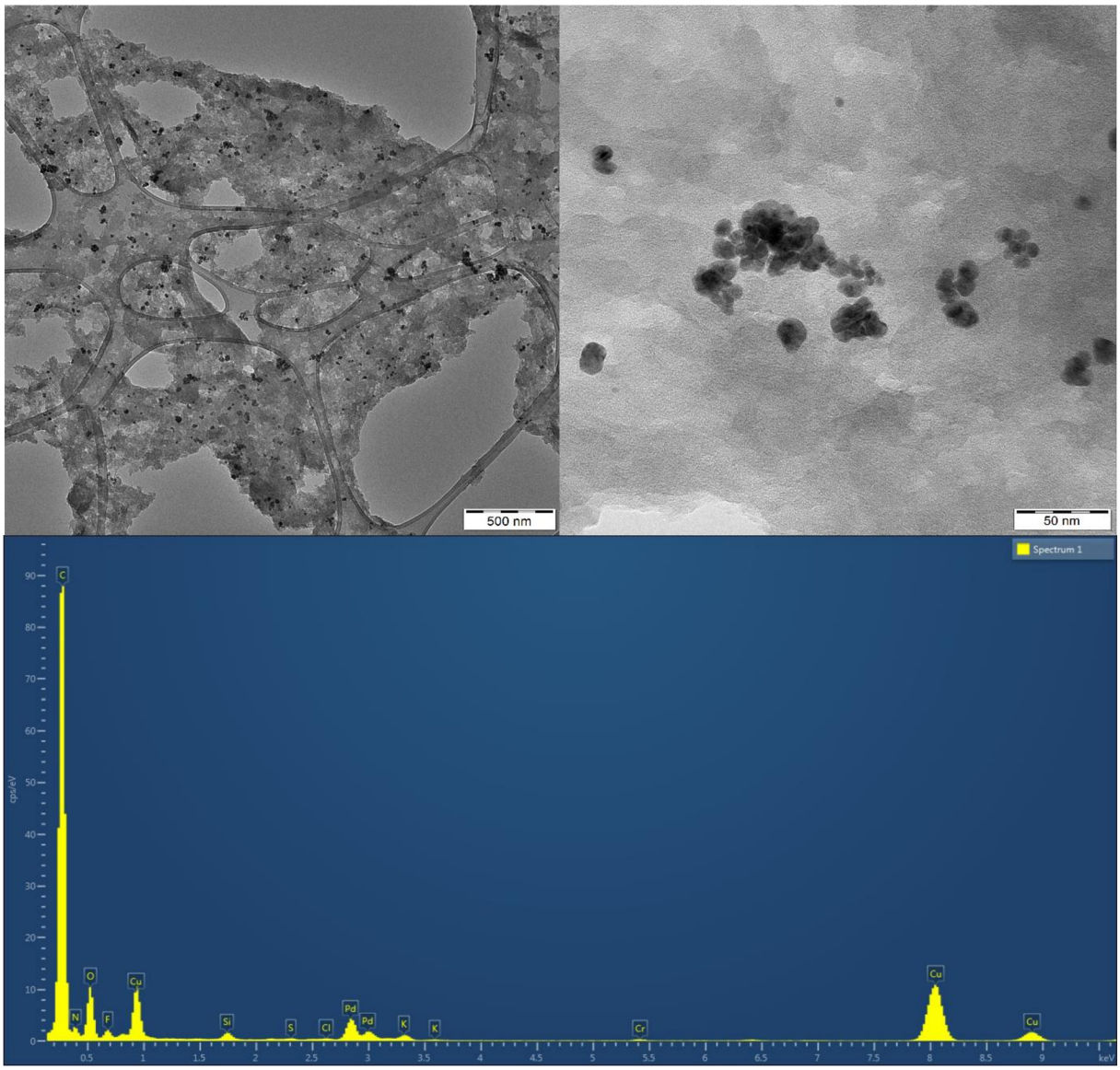
Obrázek 24: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu materiálu **G-AA2** včetně výsledku analýzy EDS.

Následující snímky (*Obrázek 25*) zobrazují opět materiál **G-AA2**. Jedná se však o vzorek analyzovaný v časovém odstupu 11 měsíců. Označení nese **G-AA2_S** (stability). Po celou dobu byly disperze skladovány v temnu a při laboratorní teplotě. V průběhu práce byly disperze mnohokrát homogenizovány pomocí sonikace. Tento fakt a zejména časový vliv způsobil agregaci částic, ztrátu kulovitého tvaru clusterů a celkové snížení homogenity distribuce palladia. Záznam z EDS je však srovnatelný s **G-AA2**.



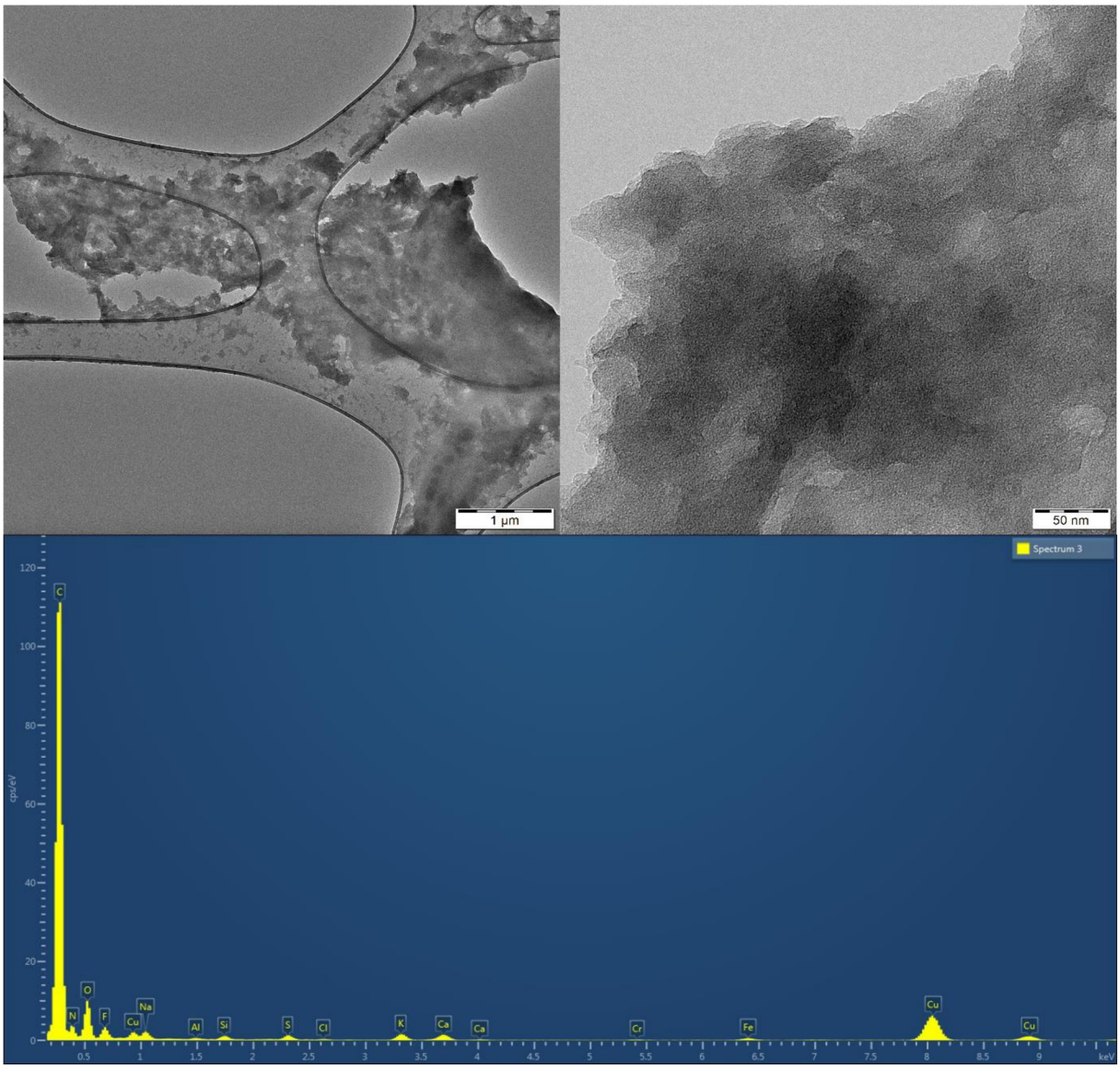
Obrázek 25: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu materiálu **G-AA2_S** včetně výsledku analýzy EDS.

Se snižujícím se množstvím octanu palladnatého v syntézní reakci došlo k výrazné změně povrchu. *Obrázek 26* zobrazuje pokles pokrytí povrchu clustery palladia. Nyní je více patrná nehomogenita distribuce palladia ve vzorku. Objevují se prázdná místa nebo různorodě velké clustery. Samotné clustery ubyly na velikosti a nejsou tak dokonale sférické, jak tomu bylo u vzorku **G-AA2**. Došlo ke zmenšení velikosti částic, které se nyní pohybuje cca od 4-20 nm. Samotné částice tvořící clustery jsou však srovnatelné s **G-AA2**. Záznam z EDS potvrzuje nízké zastoupení palladia.



Obrázek 26: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu materiálu **G-AA3** včetně výsledku analýzy EDS.

Snímky materiálu **G-AA4** s minimálním množství palladia (*Obrázek 25*) jsou téměř totožné s kontrolním vzorkem **G-AA1** bez palladia. Na analyzovaných snímcích nebyly pozorovány žádné stopy po vysoce kontrastních částicích. Ani pomocí EDS nebyl vzácný kov zaznamenán. Palladium v tak malé koncentraci se pravděpodobně nebylo schopno na grafen navázat a následně bylo promýváním ze vzorku odstraněno. Je však možné, že Pd ve vzorku je přítomno, avšak velmi nehomogenně. Poskytnuté snímky tak mohou zachycovat část, kde se zrovna palladium nenachází.



Obrázek 27: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu materiálu **G-AA4** včetně výsledku analýzy EDS.

4.1.3 Zeta potenciál

Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé zředěné vodné disperze vzorků jsou uvedeny v *Tabulce 2* a to společně s hodnotami zeta potenciálu i s příslušnou odchylkou. Výsledky pH jsou vesměs u všech vzorků podobné. Hodnoty zeta potenciálu signalizují, že se jedná o kineticky stabilní disperze, které nemají valnou tendenci agregovat. Za stabilní částici lze označit materiál se zeta potenciálem větším než + 30 eV nebo menším než – 30 eV.[47] Za zmínku stojí, že v případě vzorků **G-AA2; G-AA3 (2)** a **G-AA4** dochází k mírnému poklesu hodnoty zeta potenciálu v závislosti se snižujícím se množstvím palladia.

Tabulka 2: Naměřené hodnoty pH a zeta potenciálu pro jednotlivé vzorky.

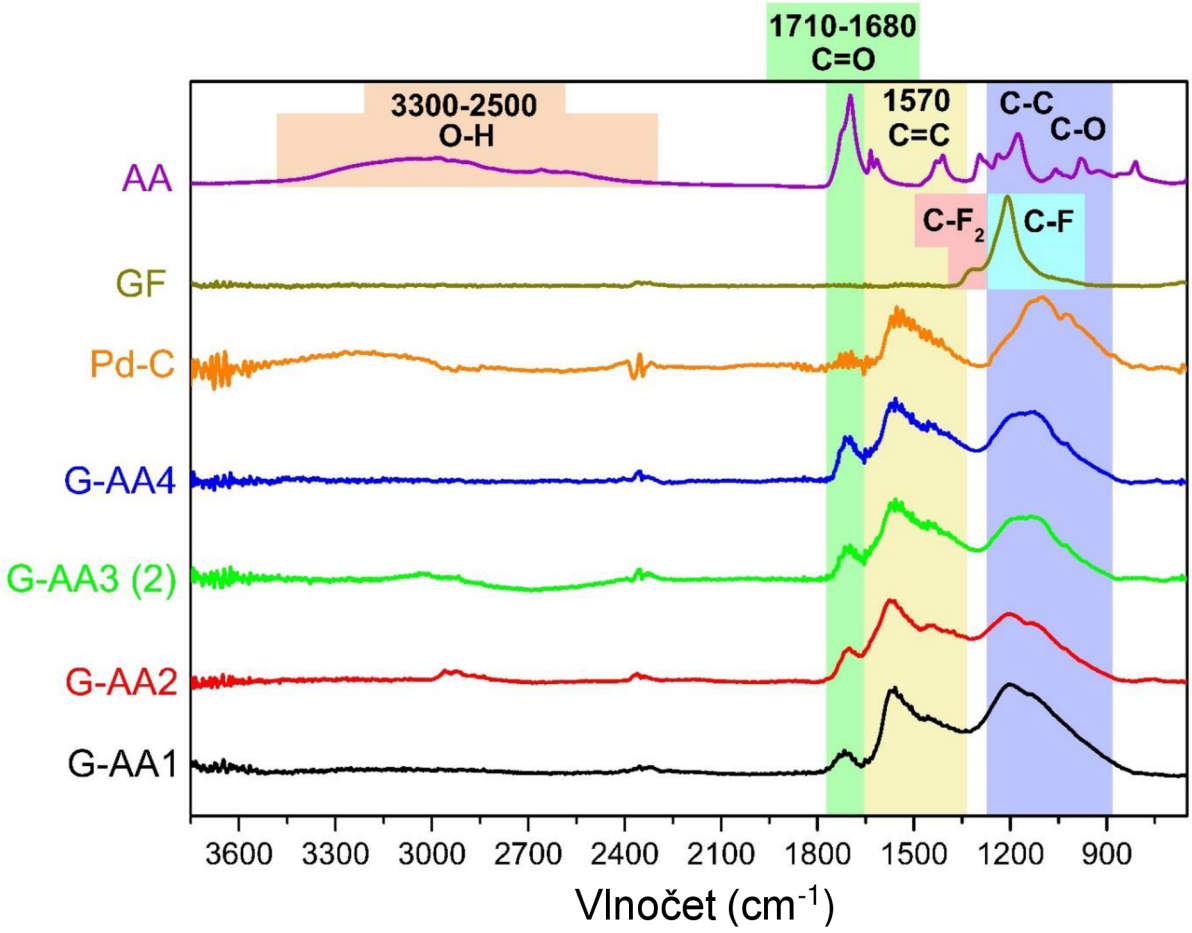
	pH	ζ potenciál [mV]	Směrodatná odchylka [mV]
G-AA1	5,10	-28,2	0,493
G-AA2	4,87	-40,3	1,000
G-AA3 (2)	5,60	-39,5	0,850
G-AA4	5,36	-38,2	0,902

4.1.4 Vibrační spektroskopie

ATR-FTIR spektroskopie

Naměřená spektra upravená pomocí baseline korekce a normalizace mezi 0 a 1. Proběhlo sloučení do jednoho grafu uvedeného na *Obrázku 28*. Charakter jednotlivých pásů byl identifikován pomocí literatury[48]. Počínaje z levé strany, široký pás mezi 3300 a 2500 cm^{-1} jsou vibrace skupin O-H pocházející z karboxylové skupiny akrylové kyseliny. Rozsah pásu je z důvodu sítě vodíkových vazeb zavádějící vysokou nejistotu ve vibrační energii O-H skupin.

Nejdůležitější informací je oblast mezi 1710–1680 cm^{-1} vyznačena zeleně. Tento vibrační pás je charakteristický pro karbonylové skupiny, které jsou přítomny ve všech syntetizovaných materiálech a pochází z akrylové kyseliny, kde ve stejné linii pozorujeme ostrý pík. Široký pás vodíkových můstků v oblasti 3300–2500 cm^{-1} u materiálů není příliš pozorován. Předpokládá se, že právě tyto pozice obsazuje palladium. Ve spektru je tedy pozorovatelná pouze karbonylová skupina. Ta v **Pd-C** není pozorována. Ve žlutě vyznačené oblasti kolem vlnočtu 1570 cm^{-1} pozorujeme kolektivní vibrace sp^2 hybridizovaných uhlíků, a to u všech syntetizovaných materiálů včetně **Pd-C**. Kolektivní vibrace je způsobena charakterem těchto materiálů. Struktura je komplikovaná a dochází zde k četným vibracím, které není možno od sebe odlišit. Oproti tomu u akrylové kyseliny jsou jednotlivé pásy jednoznačně patrné. Spektrum **GF** je téměř v celé své délce rovné. Vibrační pásy jsou pozorovány pouze v oblasti 1400-1050 cm^{-1}. Jedná se o skupinovou vibraci $C\text{-}F_2$, jež je v grafu vyznačena červeně, a vazbu C-F, která je v grafu vyznačena tyrkysově. Tmavě modrým pásem jsou vyznačeny další kolektivní vibrace vazeb C-C a C-O.

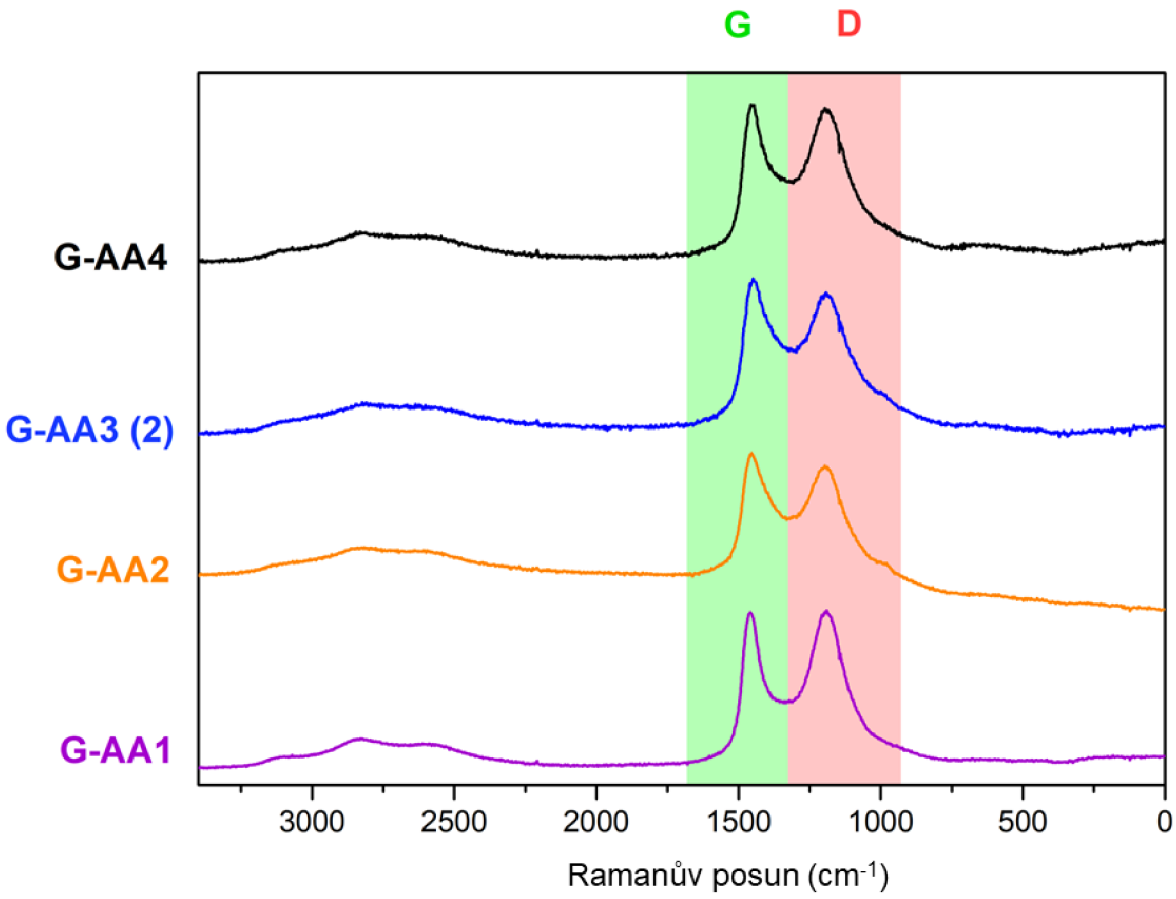


Obrázek 28: Souhrn spekter všech měřených vzorků metodou ATR-FTIR (barevnými pruhy jsou vyznačeny pásy jednotlivých funkčních skupin).

Ramanova spektroskopie

Měření spekter proběhlo v triplikátech. Nejkvalitnější z nich byla vybrána a v grafické formě jsou souhrně uvedeny na *Obrázku 29*. Data uvedena v tomto grafu byla normalizována od 0 k 1 z důvodu lepší porovnatelnosti. Osa *y* odpovídající intenzitě zde není uvedena z důvodu posunu a naskládání jednotlivých spekter nad sebe. V grafu jsou pomocí pruhů označeny maxima G pásu (zeleně) a D pásu (červeně). G pás signalizuje uspořádanou a pravidelnou strukturu grafenu bez defektů (G = grafitický). Naopak D pás značí defekty ve struktuře (D = defektní), kterými mohou být např. sp^3 uhlík místo sp^2, vakanci ale i funkializovanou část cizí molekulou či atomem[49]. Tato metoda je rychlým způsobem, jak získat informaci o struktuře grafenu a o míře jeho funkionalizace. Poměr intenzit D a G pásů s klesající hodnotou značí více nepravidelný útvar s četnějším zastoupení defektů[49,50].

V *Tabulce 3* je možno nalézt naměřené hodnoty intenzit D a G pásů včetně příslušného Ramanova posunu a vypočtené poměry intenzity (D) a intenzity (G). Závěrem je, že materiály obsahující palladium byly méně defektní než ty, které palladium neobsahovaly.



Obrázek 29: Souhrnný záznam měření Ramanovy spektroskopie s vyznačenými G a D pásy.

Tabulka 3: Hodnoty intenzity G a D pásu pro měřené vzorky včetně vzájemného poměru těchto intenzit.

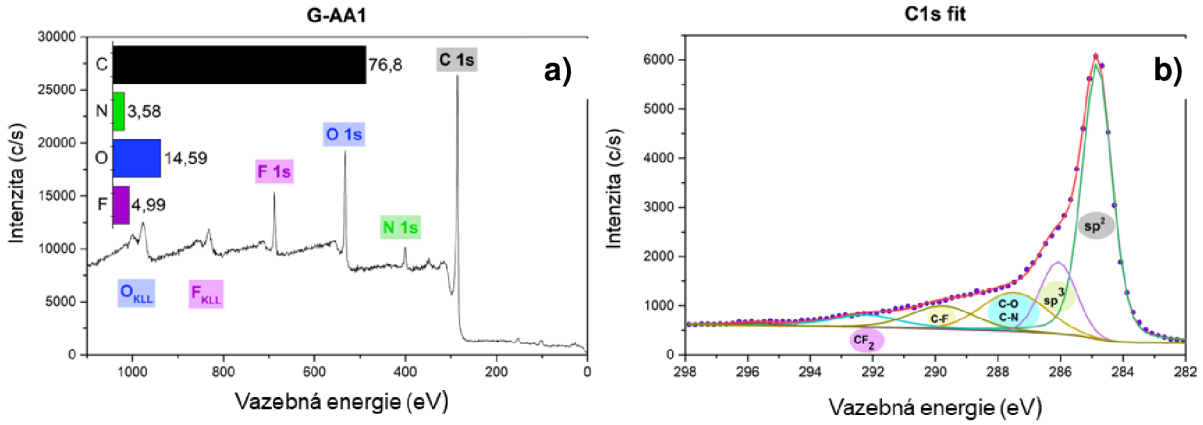
	G		D		
	Intenzita [I]	**Ramanův posun [cm^{-1}]**	**Intenzita [I]**	**Ramanův posun [cm^{-1}]**	**Poměr I(D)/I(G)**
G-AA1	316	1605	319	1347	1,0095
G-AA2	460	1600	432	1353	0,9391
G-AA3 (2)	198	1596	185	1349	0,9343
G-AA4	144	1603	141	1353	0,9792

4.1.5 XPS

Výsledky rentgenové fotoelektronové spektroskopie pro vzorek **G-AA1** jsou v grafické podobě uvedeny na *Obrázku 30*. V panelu **a)** je přehledové spektrum materiálu s určeným prvkovým složením. Jednotlivé prvky tvořící materiál jsou uvedeny v sloupcovém grafu se zastoupením v atomových %. Jelikož se jednalo o materiál syntetizovaný bez přítomnosti palladia, skutečně zde žádné nepozorujeme. Největší pík s 76,8 atomovými % odpovídá uhlíku. Dále zde

nacházíme dusík (3,58 at. %). Původ dusíku je přisuzován reziduím DMF reagujícím s fluorografenem v průběhu reakce. Fluor se 4,99 at. % pochází z původního fluorografitu. Hodnota kyslíku (14,59 at. %) přísluší chemicky vázanému kyslíku. Jak ale vyplývá z dekonvoluce C 1s (panel **b**), karboxylové skupiny se v materiálu příliš nevyskytují, byť dle FTIR byly pozorovány karbonylové skupiny. Množství kyslíku může být navíc zkresleno o vzdušnou vlhkost nebo atmosférický kyslík. Píky jednotlivých prvků jsou ve výše uvedeném grafu vždy přehledně označeny příslušnou značkou a barevně odlišeny. V levé části spektra lze pozorovat dva píky příslušející Augerovým elektronům kyslíku a fluoru. Přehled prvků s jejich zastoupení ve vzorku je uveden v *Tabulce 4*.

Na *Obrázku 30**b*** je vyobrazeno XPS spektrum oblasti C 1s s vysokým rozlišením (HR-XPS), které poskytuje informace ohledně vazebných stavů atomů uhlíku v materiálu **G-AA1**. Dekonvoluce signálu (fialové body) byla provedena pomocí fitování Gauss-Lorentziánských funkcí.[7] Z výsledků je zřejmé, že většina uhlíku se nachází v hybridizaci sp^2 potvrzující grafenový charakter vzorku. Dále se zde nachází i značná část sp^3 uhlíků, které značí přítomnost kovalentních funkcionalit a jiných sp^3 defektů z hlediska struktury. Zbytek tvoří vazby uhlíku s dusíkem, kyslíkem a fluorem. Jednotlivé pozice a vazby byly určeny na základě literatury v odkazu.[44] Procentuální zastoupení konkrétních vazebných konfigurací atomů uhlíku je uvedeno v *Tabulce 5*.

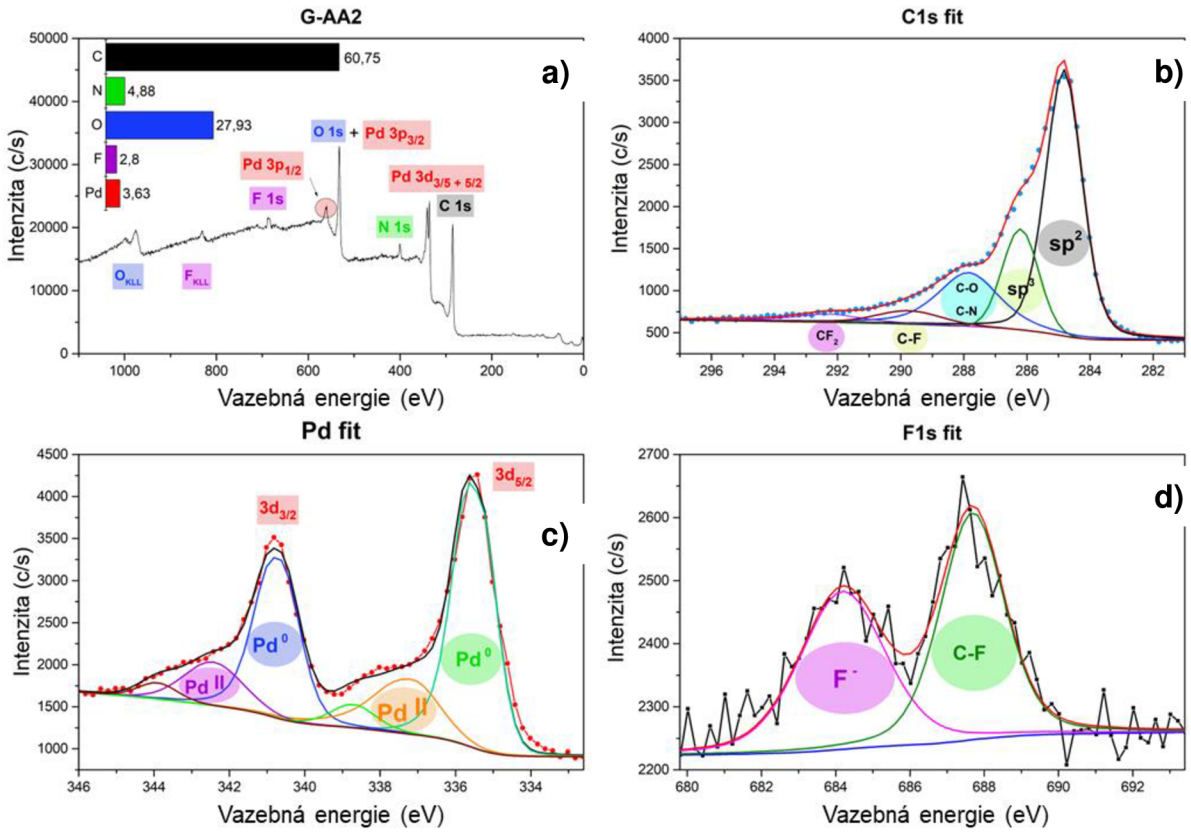


Obrázek 30: Charakterizace materiálu G-AA1 pomocí XPS; a) přehledové spektrum G-AA1 včetně prvkového zastoupení v atomových % b) dekonvoluovaná HR-XPS spektra C 1s regionu.

Na *Obrázku 31* jsou uvedena XPS spektra vzorku **G-AA2**. Přehledové spektrum v panelu **a)** poukazuje na přítomnost palladia, a to v množství 3,63 at. %. Porovnání procentuálního atomového složení obou vzorků je uvedeno v *Tabulce 4*. Hodnoty uhlíku a dusíku se vzájemně příliš neliší. V případě kyslíku je zde nárůst o 13,34 %. Tento rozdíl je způsoben jednak vyšším výskytem karboxylových skupin dle HR-XPS spektra C 1s (*Obrázek 31**b***), a v menší míře i překryvem O 1s linie s linií Pd $3p_{3/2}$. Spin orbitální interakce způsobuje rozštěpení signálu palladia pocházejících z orbitalů ***p*** a ***d*** vždy do 2 píků. Pd $3d_{1/2}$ se nachází při vazebné energii 560 eV. Při 530 eV se vyskytuje pík Pd $3d_{1/2}$, který nadhodnocuje signál O 1s linie. Porovnání s předešlým vzorkem je uvedeno v *Tabulce 5*.

Pro kvantifikaci a analýzu vazebných konfigurací palladia byla použita linie Pd 3d vyskytující se v oblasti vazebné energie 330-350 eV (*Obrázek 31**c**),* který je též rozdvojen spin-orbitální interakcí na linie Pd $3d_{3/2}$ a Pd $3d_{5/2}$.[44] Většina Pd byla pozorována v kovové formě (55,91 %), 32,06 % bylo ve formě Pd v oxidačním stavu II (viz *Tabulka 6*). Zbytek plochy Pd 3d tvořily satelity elektronů z hlubších vrstev vzorku. Nelze s jistotou určit přesnou formu Pd^{II}. Výskyt fluoru ve formě fluoridových aniontů dle oblasti F 1s i přes důkladné promývání však napovídá, že jde od PdF_2 (viz *Obrázek 31**d***). Jistotu tohoto tvrzení by poskytla rentgenová absorpční spektroskopie, pro kterou je potřeba synchrotronní rentgenové záření. Zbytek atomů fluoru byl svázán s atomy uhlíku grafenu (viz *Tabulka 7*).

Menší množství fluoru oproti **G-AA1** značí vyšší rozsah reakce fluorografenu v případě **G-AA2**. Tento fakt, včetně vyššího množství uhlíku v konfiguraci s kyslíkem dle dekonvoluce C 1s XPS spektra a vyšší absolutní hodnoty zeta potenciálu ve srovnání s hodnotou **G-AA1**, napovídá o úspěšné funkcionalizaci grafenu zbytky akrylové kyseliny.



Obrázek 31: Charakterizace materiálu G-AA2 pomocí XPS; přehledové spektrum G-AA2 včetně prvkového zastoupení v atomových % (a); dekonvoluovaná HR-XPS spektra oblastí C 1s (b); Pd 3d (c) a F 1s (d).

Tabulka 4: Zastoupení jednotlivých prvků v charakterizovaných materiálech, určeno pomocí XPS (hodnoty jsou uvedeny v atomových %).

	C	N	O	F	Pd
G-AA1	76,8	3,55	14,59	4,99	x
G-AA2	60,75	4,88	27,93	2,8	3,36

Tabulka 5: Souhrn výsledků dekonvolucí spektrálních linií C 1s pro vzorky G-AA1 a G-AA2 s příslušnou vazebnou energií, barevně vyznačená hodnoty odpovídají procentuálním plochám píků.

	G-AA1		G-AA2	
Stav	**Vazebná energie (eV)**	**C1s [%]**	**Vazebná energie (eV)**	**C1s [%]**
C sp^2	284,83	53,7	284,83	53,11
C sp^3	286,07	14,94	286,20	17,96
C-O; C-N	287,48	14,52	287,85	20,16
C-F	289,76	9,57	289,75	4,8
CF_2	292,20	6,51	292,30	3,77

Tabulka 6: Souhrn výsledků dekonvolucí spektrální linie Pd 3d pro vzorek G-AA2, barevně vyznačené hodnoty odpovídají procentuálním plochám píků.

	G-AA2	
Stav	**Vazebná energie (eV)**	**Pd 3d [%]**
Pd^0 ($3d_{5/2}$)	335.40	41,6
Pd^0 ($3d_{3/2}$)	337.17	14,31
Pd^{II} ($3d_{5/2}$)	338.71	4,19
Pd^{II} ($3d_{3/2}$)	340.66	27,87

Tabulka 7: Souhrn výsledků dekonvoluce spektrální linie F 1s pro vzorek G-AA2, barevně vyznačené hodnoty odpovídají procentuálním plochám píků.

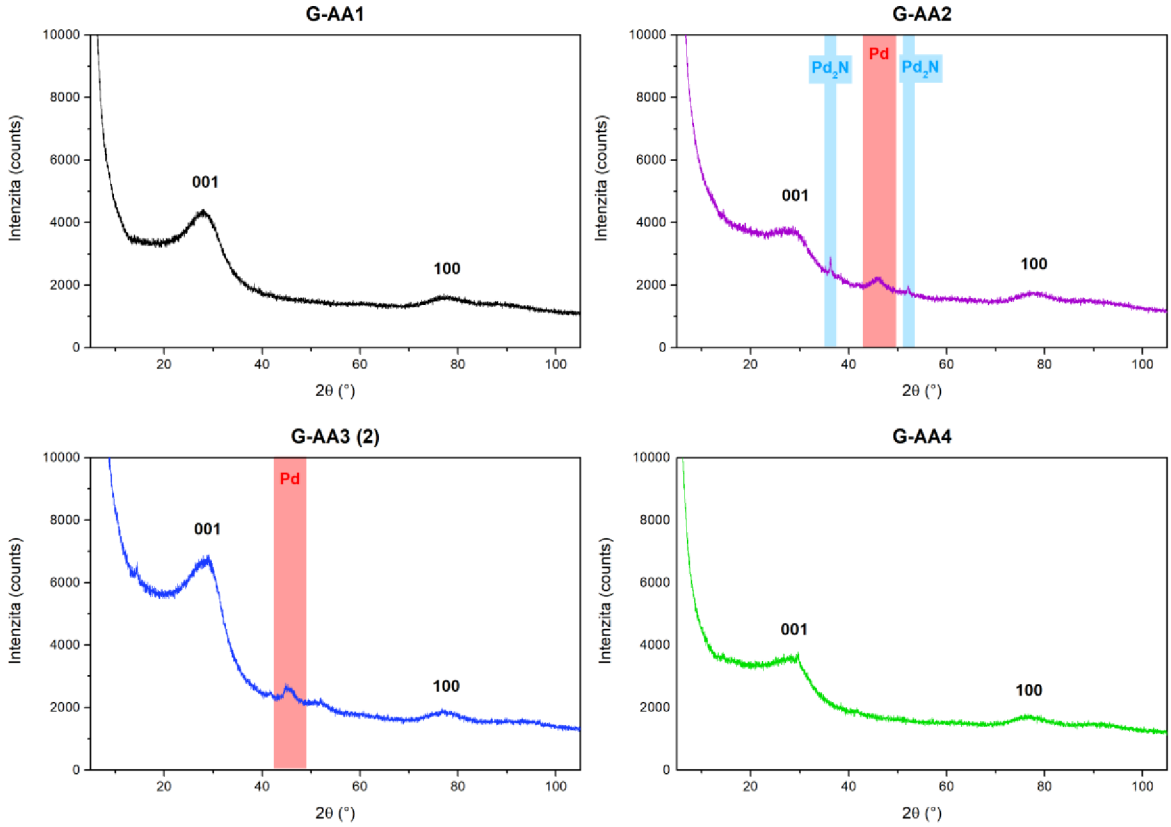
	G-AA2	
Stav	**Vazebná energie (eV)**	**F1 s [%]**
F^-	684.18	48,11
C-F	687.68	51,89

4.1.6 XRD

Přehled difraktogramů získaných pomocí XRD pro vzorky **G-AA1, G-AA2, G-AA3 (2)** a **G-AA4** je uveden na *Obrázku* 32. Millerovy indexy popisující krystalografické roviny grafenu byly určeny na základě literatury.[52] V případě materiálů **G-AA2** a **G-AA3 (2)** bylo v záznamech identifkováno také kovové paladium (vyznačeno červeným pruhem). Rozšíření difrakčních čar ovšem naznačuje, že krystalizuje s koherentními doménami malých rozměrů. Defektní struktura krystalu by však v tomto případě nebyla na škodu. Bylo totiž zjištěno, že bezporuchové krystalové plochy nejsou katalyticky účinné jelikož substráty spíše interagují se strukturálními a krystalickými defekty[22]. Modré pruhy vyznačené v grafu materiálu **G-AA2** odpovídají nitridu palladia Pd_2N. Mezirovinné vzdálenosti grafenových domén byly vypočteny pomocí Braggovy rovnice z difrakčních maxim příslušejících strukturním rovinám (001). Výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 8*. Jejich průměrná hodnota činí 3,57 Å, jednotlivé hodnoty nijak nekorelují s množstvím palladia ve vzorku.

Tabulka 8: Úhel odraženého záření pro jednotlivé vzorky určen dle maxima křivky v příslušných difraktogramech a šířka mezirovinné vzdálenosti vypočtena z Braggovy rovnice.

	2θ [°]	Mezi rovinná vzdálenost [Å]
G-AA1	28,11	3,68
G-AA2	29,16	3,55
G-AA3 (2)	29,11	3,56
G-AA4	29,63	3,50



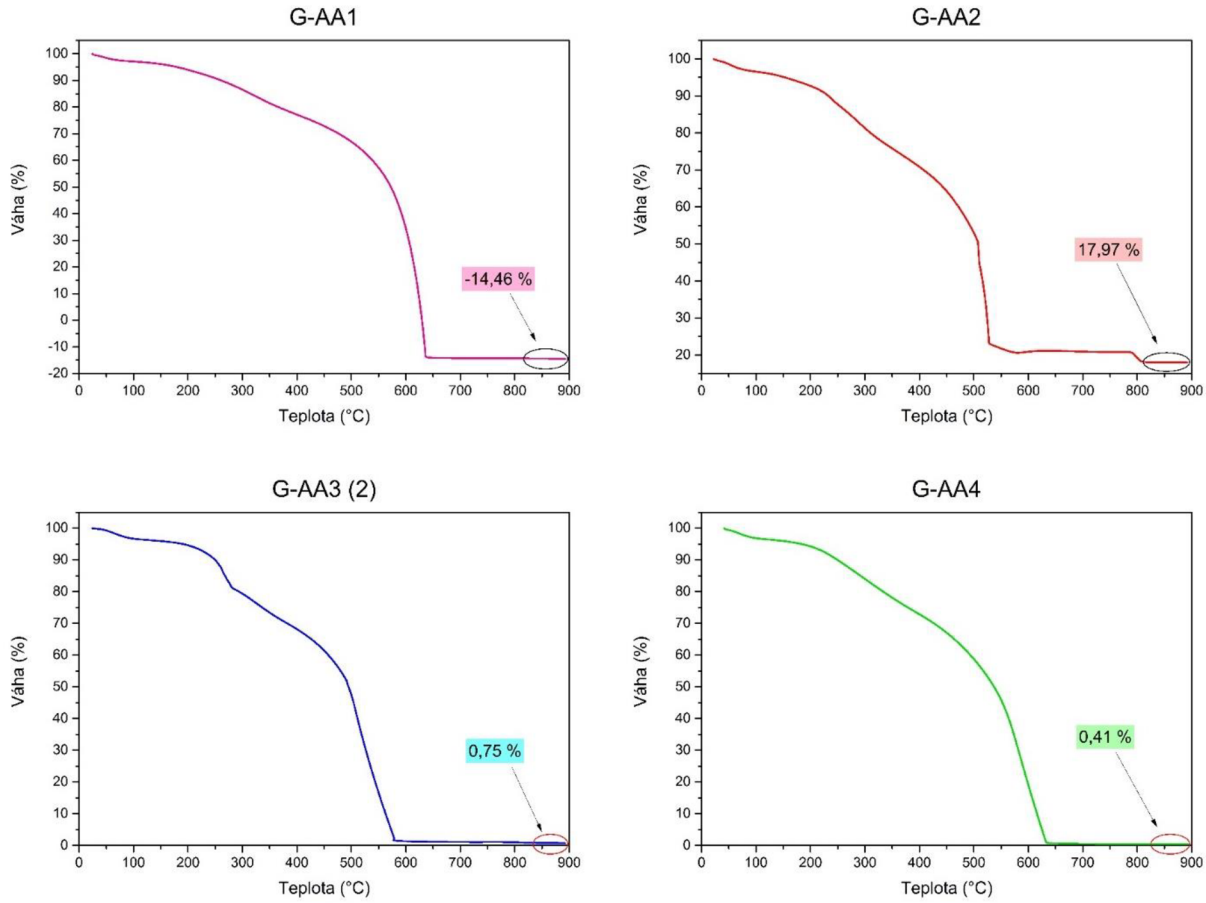
Obrázek 32: Jednotlivé difraktogramy měřených vzorků pomocí XRD (pomocí barevných pásů jsou zvýrazněny krystalické struktury palladia), Millerovými indexy jsou zaznačeny krystalografické roviny grafenu.

4.1.7 TGA

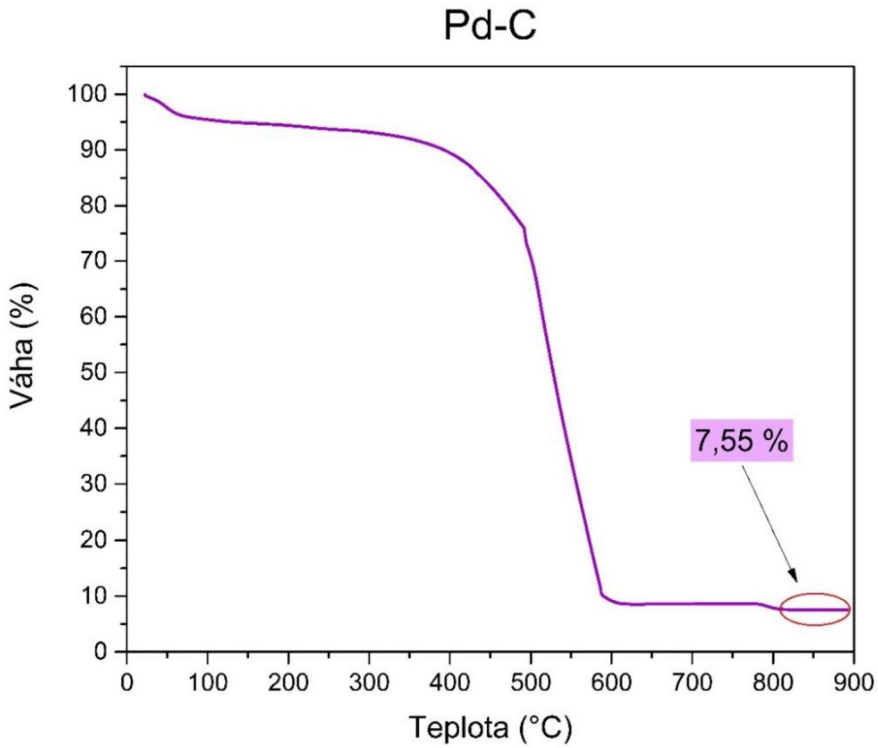
Hlavním účelem této analýzy bylo zjistit procentuální zastoupení palladia v jednotlivých vzorcích. Grafické vyobrazení dat lze pozorovat na *Obrázcích 33* a *34*. V každém z těchto grafů je na konci křivky zvýrazněna finální procentuální hmotnost (hodnoty v grafech jsou zaokrouhleny na setiny). Tyto hodnoty jsou přehledně shrnuty v *Tabulce 9*. Vzorek **G-AA3** nemohl být změřen z důvodů malého množství práškového materiálu. Proto bylo nutno nasyntetizovat novou šarži **G-AA3 (2)**.

Z výsledků můžeme konstatovat, že v případě extrémně nízkých navážek octanu palladnatého nedochází k efektivnímu vázání palladia na povrch materiálu. Měření vzorku **G-AA1** nabylo po spálení záporných hodnot. Z důvodu nízké zásoby vzorku byla navážena pouze minimální navážka (cca 3 mg) což zkreslilo výsledek měření. V případě **Pd-C** výrobce deklaroval 10 hm. % palladia. Skutečná hodnota je však 7,55 %. Odchylka od deklarované hodnoty nebyla výrobcem uvedena.

Charaktery křivek uvedených na obrázcích níže se od sebe navzájem liší. U vzorků s malým nebo žádným množstvím palladia (**G-AA1** a **G-AA4**) je křivka pozvolná a kopíruje pomyslný oblouk. V případě **G-AA2** a **G-AA3** (**2**) je křivka strmější. Lze pozorovat ostré zlomy, které narušují charakter oblouku. První se nachází mezi 200 a 250 °C související se ztrátou kovalentně navázaných funkcionalit. Tento pokles nebyl pozorován u **Pd-C**, jelikož neobsahuje povrchové funkcionality. Druhý kolem 500 °C je rapidní spalování uhlíkové matrice vzorků katalyzované přítomným palladiem. Tento charakter má i **Pd-C**. Je jasně patrné, že vzorky s nejvyšším obsahem Pd, tedy **G-AA2** a **Pd-C**, se oxidují nejochotněji. Čím více je ve vzorku palladia, tím prudší je úbytek hmotnosti od této teploty. Katalytické vlastnosti palladia mají tedy vliv i na rychlost spalování uhlíkové matrice. Kromě zmíněných reakcí lze pozorovat pokles hmotnosti po odpaření vody (kolem 100 °C).



Obrázek 33: Závislost váhy na teplotě pro měření vzorku **G-AA1; G-AA2; G-AA3 (2)** a **G-AA4** pomocí metody TGA.



Obrázek 34: Závislost váhy na teplotě pro měření vzorku Pd-C pomocí metody TGA.

Tabulka 9: Výsledky měření procentuálního zastoupení pomocí metody TGA.

Vzorek	Množství $Pd(OAc)_2$ [mmol]	Koncentrace Pd [%]
G-AA2	0,1	17,970
G-AA3 (2)	0,01	0,751
G-AA4	0,06	0,410
Pd-C	0,006	7,550

4.1.8 Koncentrace disperzí

Dávkovaný objem disperzí jednotlivých vzorků činil 100 µl nebo 200 µl. V obou případech byla pomocí přímé úměrnosti vypočtena koncentrace v mg/ml. Rozdíly hmotnosti (Δm) a výsledné koncentrace jsou přehledně uvedeny v *Tabulce 10*.

Tabulka 10: Přehled rozdílů hmotnosti pro jednotlivé vzorky s výslednou koncentrací disperze.

	Δm_1 [mg]	Δm_2 [mg]	průměr [mg]	c [mg/ml)
G-AA1	0,58	0,58	0,580	2,900
G-AA2	0,52	0,52	0,520	5,200
G-AA3	0,25	0,29	0,270	2,700
G-AA3 (2)	0,95	0,98	0,965	4,825
G-AA4	0,74	0,76	0,750	3,750

4.2 Redukce p-nitrofenolu

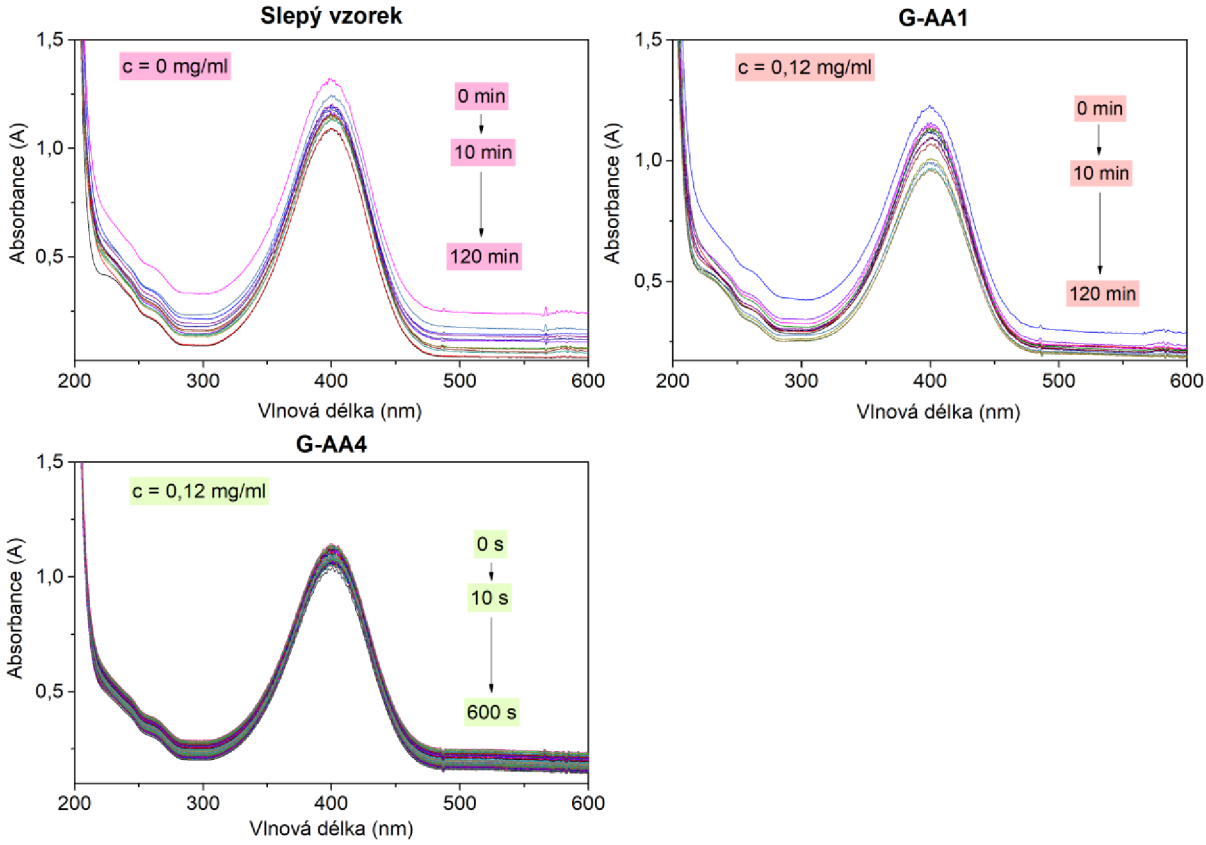
Použitý p-nitrofenol (pNP) měl při pH 10 žlutozelenou barvu. Redukcí na p-aminofenol (pAP) došlo k odbarvení roztoku. Tento proces lze pozorovat pouhým okem nebo spektrofotometricky poklesem absorpčního maxima pNP při vlnové délce 400 nm. Vznikající p-aminofenol doprovází rostoucí pík s absorpčním maximem ve 300 nm. Slepá reakce, jež proběhla bez přítomnosti katalyzátoru sloužila jako reference a zároveň důkaz, že proces neprobíhá samovolně. Doba měření činila 120 minut při záznamu spektra každých 10 min. Záznamy jsou zkresleny nestacionární základní hladinou. Tento jev je přisuzován nestabilnímu zdroji záření na použitém spektrofotometru. I přes to je však zřetelné, zda reakce za daný čas proběhla, či ne. K velkému zkreslení došlo při měření vzorku **G-AA2_S**, kde postupné stoupání základní linie znepřehledňuje záznam. Z toho důvodu byla pro analýzu vybrána pouze data, která zkreslení nepodlehla. *Obrázek 35* shrnuje záznamy měření pro reakce se **Slepým vzorkem**, **G-**

AA1 a **G-AA4**. Vzorky katalyzované pomocí **G-AA1** a **G-AA4** mají srovnatelná spektra se slepou reakcí. Můžeme tedy spolehlivě konstatovat, že k reakci nedošlo.

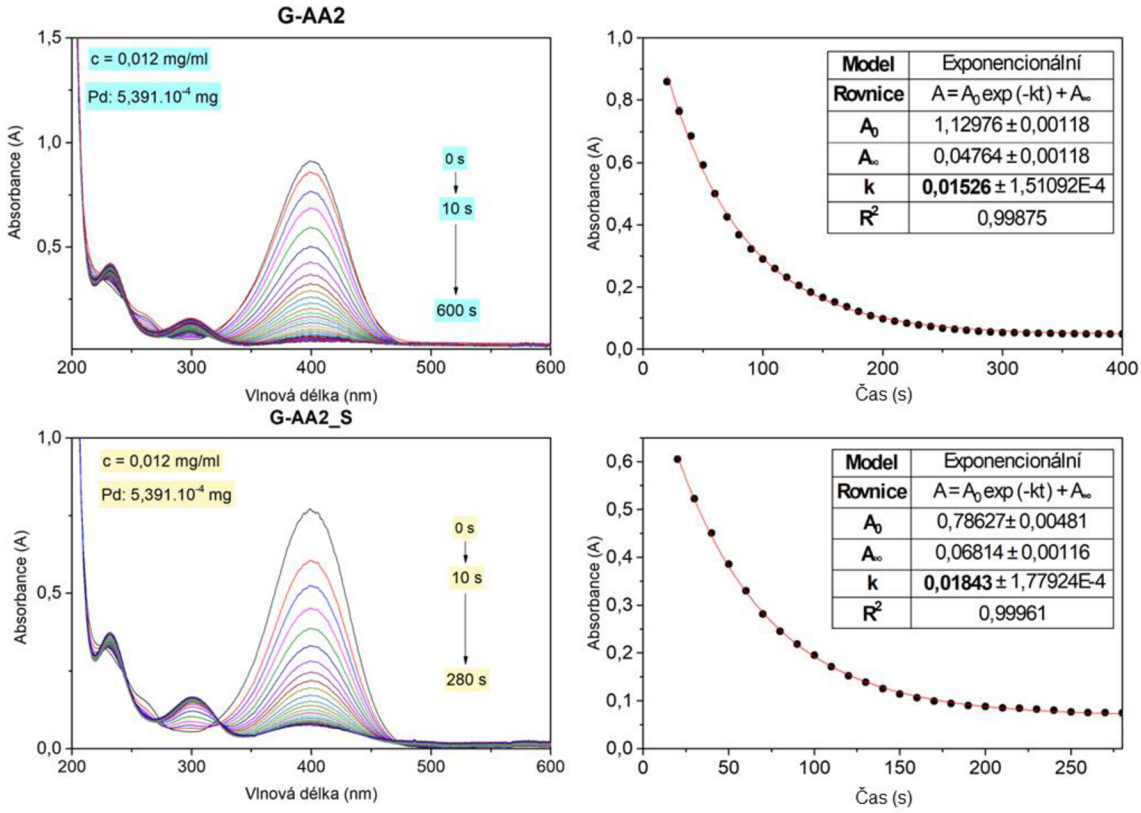
Původně bylo zamýšleno, že celý experiment proběhne za definovaného množství palladia v reakci. Bohužel kvůli příliš vysoké optické hustotě vzorků **G-AA3 (2)** a **G-AA4**, bylo od tohoto záměru upuštěno. Experiment má tedy spíše orientační charakter a pro svou jednoduchost sloužil hlavně k prvotnímu ověření katalytické aktivity. Množství čistého palladia v přepočtu na mg vstupující do reakce je vždy uvedeno v příslušných grafech. Koncentrace materiálu **G-AA2** činila 0,012 mg/ml. Jednotlivá měření probíhala v 10 s intervalech po dobu 600 s. Se stejným materiálem a za shodných podmínek proběhla katalýza v časovém odstupu 11 měsíců za účelem prověřit stabilitu materiálu v čase. Vzorek nesl název **G-AA2_S** (stability). Oba záznamy jsou uvedeny na *Obrázku 36*. Nechybí zde ani kinetické závislosti. Zjištěné rychlostní konstanty a řada dalších parametrů je v přehledu uvedena v *Tabulce 11*. V této tabulce lze vyčíst, že aktivita **G-AA2_S** oproti původnímu experimentu je mírně vyšší. Rozdíl se bude pohybovat spíše ve statistické odchylce. Je však zřejmé, že se v průběhu času aktivita katalyzátoru v tomto případě nezhoršila. Reakce s **G-AA3 (2)** za stejný čas a koncentrace nedošla konce (není uvedeno v přiložených obrázcích). Proto byla vytvořena disperze o desetkrát větší koncentraci. Za těchto modifikovaných podmínek reakce proběhla kompletně viz *Obrázek 37*. Posledním vzorkem bylo palladium na uhlíku neboli **Pd-C**. Pro tento katalyzátor z důvodu jeho nižší aktivity bylo nutno posunout koncentraci také na 0,12 mg/ml. Dále byl i časový průběh prodloužen na záznam každých 20 s po dobu 1 200 s. *Obrázek 37* poukazuje, že i přes úpravy reakce katalyzovaná tímto materiálem nedoběhla kompletně. Obrázek zahrnuje i příslušnou kinetickou závislost. Kinetické vlastnosti byly vyhodnoceny jen u aktivních vzorků. **G-AA2**, **G-AA2_S** a **G-AA3 (2)** vykazovaly vlastnosti kinetiky pseudoprvního řádu. Z důvodu zvyšující se základní hladiny bylo nutno křivky u pseudoprvních řádů fitovat pouze na část objektivních dat. Dále byl do integrálního tvaru kinetické rovnice prvního řádu vnesen člen A_{∞}, jelikož absorbance A nikdy nedosáhne nulové hodnoty. Katalytická redukce pNP pomocí **Pd-C** jevila vlastnosti nultého řádu. Tato reakce měla ze všech nejnižší rychlostní konstantu viz *Tabulka 11*.

Tabulka 11: Přehled koncentrací testovaných disperzí, množství palladia v reakci a kinetických parametrů reakcí.

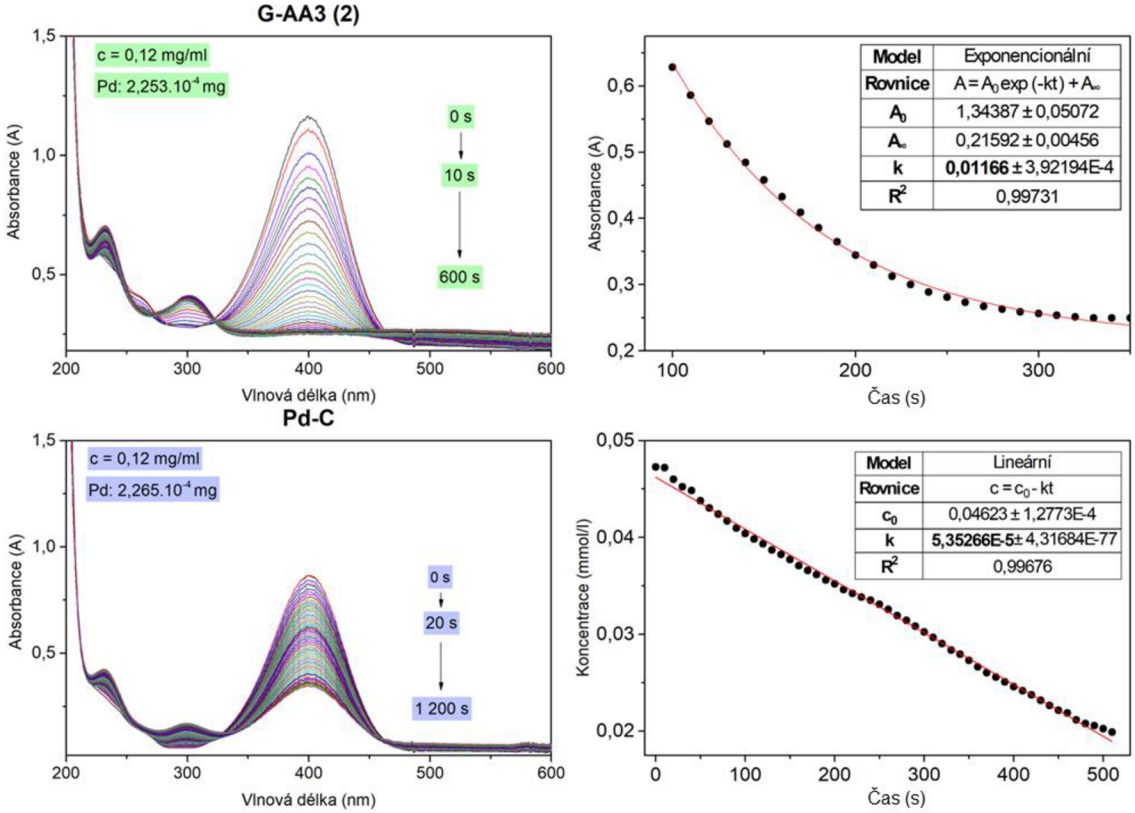
Vzorek	c [mg/ml]	Pd [mg]	Řád reakce	Rovnice	Rychlostní konstanta
Slepý	0	0	x	x	x
G-AA1	0,12	0	x	x	x
G-AA2	0,012	$5{,}391.10^{-4}$	Pseudoprvní řád	$A = A_0 \exp(-kt) + A_\infty$	0,01526 [s^{-1}]
G-AA2_S	0,012	$5{,}391.10^{-4}$	Pseudoprvní řád	$A = A_0 \exp(-kt) + A_\infty$	0,01843 [s^{-1}]
G-AA3 (2)	0,12	$2{,}253.10^{-4}$	Pseudoprvní řád	$A = A_0 \exp(-kt) + A_\infty$	0,01166 [s^{-1}]
G-AA4	0,12	$2{,}253.10^{-4}$	x	x	x
Pd-C	0,12	$2{,}265.10^{-4}$	Nultý řád	$c = c_0 - kt$	$5{,}35.10^{-5}$ [$mmol.dm^{-3}.s^{-1}$]



Obrázek 35: Záznam spektrofotometrického měření **Slepého vzorku** a **G-AA1** v 10min intervalech včetně **G-AA4** v 10s intervalech.



Obrázek 36: Záznam spektrofotometrického měření **G-AA2** a **G-AA2_S** (10s intervaly) s příslušnými kinetickými křivkami.



Obrázek 37: Záznam spektrofotometrického měření **G-AA3 (2)** v 10s intervalu a **Pd-C** (20s intervaly) s příslušnými kinetickými křivkami.

Na základě uvedených výsledků měření pomocí UV-VIS spektrofotometru lze konstatovat, že připravená materiály **G-AA1** a **G-AA4** neměly žádný katalytický účinek. Naopak **G-AA2** (0,012 mg/ml) a **G-AA3 (2)** (0,12 mg/ml) předvedli vynikající aktivitu pro katalýzu redukce pNP na pAP. Stabilita materiálu byla ověřena v podobě experimentu **G-AA2_S**, kdy došlo dokonce k mírnému zvýšení kinetické konstanty. Komerčně používaný **Pd-C** naopak jevil výrazně horší aktivitu nežli experimentální materiály.

4.3 Suzuki-Miyaurova reakce

Veškeré vzorky vzniklé ze substrátu brombenzenu a fenylboronové kyseliny měly charakter bílé krystalické látky zapáchající nasládlou vůní bifenylu. Barva se pohybovala od čistě bílé po mírně zašedlou či zažloutlou bílou barvu. Nebyla pozorována žádná souvislost zbarvení a použitého katalyzátoru. Produkty vytvořené z alternativních substrátů jevily charakter hrubších krystalů šupinovitého charakteru s hnědým či šedým zbarvením. Zápach produktu vzniklého ze substrátu bromanilínu byl obzvláště pronikavý i mírně dráždivý. V obou případech zápach ani vzdáleně nepřipomínal bifenyl. V případě **Pd-C** bylo množství katalyzátoru vkládaného do reakce počítáno dle hmotnostních procent udávaným výrobcem. TGA analýza však odhalila, že hmotnostní množství palladia není deklarovaných 10 %, ale pouze 7,55 %.

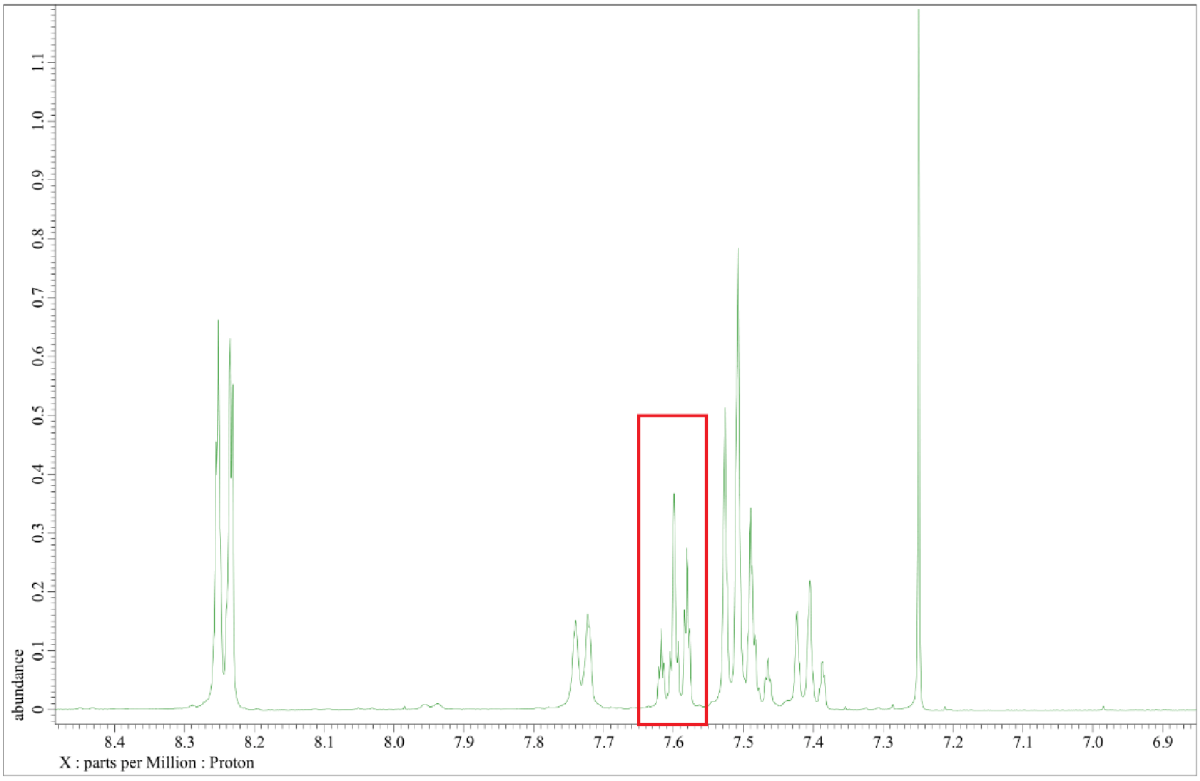
4.3.1 Analýza produktů pomocí NMR

Výpočet konverze SM reakce byl učiněn na základě hodnot získaných ze spekter, jež lze nalézt v příloze. Výsledky výpočtu konverze SM reakce jsou uvedeny v *Tabulce 12*. Tento přehled obsahuje, krom výsledků poskytnutou metodou NMR, také výsledky dané srovnávací analytickou metodou GC-MS. Porovnání obou metod se samostatně věnuje kapitola 4.3.3.

Jakožto hlavní materiál pro katalýzu SM reakce byl vybrán **G-AA2**. V první reakci si tento materiál držel výbornou aktivitu a bylo dosáhnuto konverze 77,01 %. V druhém kroku už konverze rapidně klesla na 43,18 %. Poslední reakce proběhla de facto s inaktivním katalyzátorem (vysvětleno níže). Oproti tomu komerčně dostupný **Pd-C** jevil v první reakci nižší aktivitu (konverze pouze 51,85 %). Avšak v druhém kroku se reakce vyšplhala až na rekordních 89,85 %. Je zde jasný náznak určité aktivace katalyzátoru. Podobný jev byl pozorován i při redukci pNP, kdy se na začátku kinetické funkce objevila aktivační perioda. V poslední reakci si tento materiál udržel konverzi velice solidních 67,70 %. Rapidní pokles aktivitu katalyzátoru **G-AA2** odkazuje na méně stabilní vazbu palladia. Ve studii od autorů Blanco, M. a kolektivu[7] se derivát grafenové kyseliny jevil velmi stabilním. Recyklabilita byla výborná (testování proběhlo na 5 reakčních cyklech). Nutno podotknout, že ve zmíněné práci

byla použila metoda centrifugace pro separaci katalyzátoru z reakční směsi. Centrifugační metoda se v podmínkách této práce neosvědčila a byla nahrazena filtrací s následnou extrakcí pevných částic z nylonového filtru pomocí sonikace. Právě sonikace mohla způsobit rapidní snížení aktivity materiálu **G-AA2**. Faktem však zůstává, že vyšší konverze byla zaznamenána v případě **Pd-C** a to i přes to, že tento materiál prošel stejně invazivním procesem sonikace.

Pro objektivní porovnání byla provedena tzv. slepá reakce. Tento kontrolní vzorek byl syntetizován stejným způsobem. Reakce však běžela bez přítomnosti katalyzátoru. I přes to konverze činila 19,54 %. S nápaditě podobným výsledkem vyšla konverze i u vzorků **G-AA3 (2)** (20,00 %) a **G-AA4** (19,54 %). Samotná kyselina fenylboronová ve svém spektru obsahuje také pík zhruba kolem 7,6 ppm. Tento pík je sledován v rámci výpočtu konverze na bifenyl. Použitý způsob kvantifikace tedy poskytne nenulový výsledek konverze i pokud analyzovaná směs žádný bifenyl nebude obsahovat (viz *Obrázek 38*). Právě ona stálá přítomnost tohoto píku způsobuje, že i slepý vzorek má konverzi téměř 20 %. Z tohoto důvodu byla metoda určování konverzí pomocí NMR dle původní studie autorů Blanco, M. a kolektivu shledána za velmi orientační.[7] Všechny katalyzátory, které poskytovaly konverze pohybující se kolem hodnoty 20 % lze hodnotit jako katalyticky neaktivní. Z tohoto důvodu byla výše v textu aktivita katalyzátoru **G-AA2** v poslední reakci hodnocena jako nedostatečná. Katalyzátor tedy fungoval pouze dvě reakce. Konverzi alternativních substrátu BNB a BAB nebylo možno vyhodnotit. Vznikla složitá směs směsi fenylboronové kyseliny a dalších aromatik. Z těchto důvodů bylo rozhodnuto pro dodatečnou analýzu produktů pomocí GC-MS.



Obrázek 38: Protonové NMR spektrum fenylboronové kyseliny (červeně vyznačena oblast zkreslující výpočet konverze).

4.3.2 Analýza produktů pomocí GC-MS

Kalibrační závislost je uvedena na *Obrázku 21*. Hodnoty plochy píků z FID jsou uvedeny v *Tabulce 12*. Ukázka chromatogramů je k nalezní v příloze. V *Tabulce 12* jsou dále uvedeny koncentrace bifenylu v jednotlivých vzorcích v mmol/l. Po dosazení do výpočtu popsaného v experimentální části byla určena konverze reakce. Podobně, jako při analýze pomocí NMR bylo u první reakce s materiálem **G-AA2** dosaženo vysoké konverze činící 81,08 %. Při první recyklaci aktivia katalyzátoru opět skokově klesla na konverzi 52,98 %. Druhá recyklace dala za výsledek stopovému množství bifenylu. V tabulce je toto pole označeno křížkem. Reakce s výsledkem se stopovým množstvím bifenylu je považována za neproběhlou. Podstatně lépe si vedl katalyzátor **Pd-C**. Počáteční proces aktivace je opět znatelný, jelikož první reakce dosáhla konverze nejmenší (51 %). Ihned v druhém kroku však konverze dosáhla 87,59 %. Poslední reakce proběhla s konverzí slušných 69,98 %. Slepá reakce a materiály **G-AA3 (2)** a **G-AA4** měly shodný výsledek. Pokaždé se jednalo o bifenyl v stopovém množství. Reakce jsou tedy hodnoceny, jako neuskutečněné.

Záznamy z GC-MS alternativních substrátu BAB a BNB jsou uvedeny v příloze. Do souhrné *Tabulky 12* tyto výsledky nebyly zahrnuty, protože se v žádném vzorku nepodařilo prokázat bifenyl ani příslušné deriváty. Vznikla složitá směs produktů. I v případě GC-MS

nebyly hledané látky detekovány. Ve spektrech lze pozorovat zdvojené píky, které jsou typické pro brom. Tento halogen se v přírodě vyskytuje ve dvou izotopických formách. Izotop ^{79}Br (50,50 %) a ^{81}Br (49,50 %)[53]. Brom zde tedy zůstal ve formě těkavé organické látky a nepřešel do iontové anorganické sloučeniny, která by byla následně vymyta vodou. Můžeme tedy konstatovat, že reakce proběhla, ale jiným než požadovaným způsobem. Pro charakterizaci vzniklých produktů by bylo zapotřebí detailní analýzy, které se tato práce věnovat nebude. Závěrem je, že schopnost účinně katalyzovat SM coupling pomocí G-AA katalyzátorů se potvrdila jen v případě substrátu fenylboronové kyseliny a brombenzenu. Nutno zmínit, že komerční katalyzátor **Pd-C** v tomto směru jevil lepší vlastnosti.

4.3.3 Porovnání metod NMR a GC-MS

Výsledky získané oběma metodami jsou shrnuty v *Tabulce 12*. V této tabulce je také uvedena procentuální odchylka obou hodnot. Jediná významnější odchylka byla zaznamenána v případě **G-AA2 b** (18,49 %). Zejména reakce s **Pd-C** poskytla výsledky s minimální odchylkou obou metod. V případě inaktivních reakcí byly výsledky shodné. Z výše uvedených důvodů se u NMR 20 % konverze považovala za nedostatečnou. NMR byla poměrně rychlá a robustní metoda. Příprava vzorku a měření nebylo náročné. Práce s přístrojem byla intuitivní. Nevýhodou bylo použití drahého rozpouštědla $CDCl_3$ a nebezpečí plynoucí z práce s podobnou chemikálií. Tenkým skleněným kyvetám hrozilo prasknutí a v případě perforace kůže a zanesením chlorovaného uhlovodíku do rány by došlo k vážnému zranění. Dále je tato metoda omezena schopností snadné kvalitativní analýzy směsí, kdy jednoduchým způsobem nelze rozeznat látky ve směsi. V neposlední řadě použitá metodika určení konverze bez standardů a izolace produktů není dokonalá a potýká se se zkreslením, jehož příčina je uvedena v kapitole 4.3.1. Nepochybně se však jedná o zajímavou metodu, která má své kvality

Plynová chromatografie je jednoznačně časově náročnější metoda. Dále je zde více prostoru pro zanesení chyby v průběhu přípravy roztoků. Instrumentální část práce je oproti NMR méně uživatelsky přívětivá. Výhodou byla práce s relativně levným a netoxickým acetonem. Pomocí databáze NIST byla identifikace známých i neznámých látek záležitostí několika kliknutí. Metoda určení konverze se ukázala, jako spolehlivější a potencionálně přesnější. Obecně se jedná o více rozšířený instrument v porovnání s NMR. Z těchto důvodů byla plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem shledána, jako lepší možnost pro analýzu produktů SM reakce.

Tabulka 12: Výsledky určení konverze pomocí metody GCMS a NMR pro jednotlivé vzorky včetně příslušných odchylek obou hodnot (modře vyznačena koncentrace bifenylu, jež byla určena na základě kalibrační závislosti).

Vzorek	Plocha	c [mmol/l]	GCMS	NMR	Odchylka [%]
G-AA2 a	371865,69	4,0540	81,08%	77,01%	5,02
G-AA2 b	208106,72	2,6488	52,98%	43,18%	18,49
G-AA2 c	stopové množství	x	x	19,42%	0,00
Pd-C a	196617,86	2,5502	51,00%	51,85%	1,64
Pd-C b	409772,06	4,3793	87,59%	89,85%	2,52
Pd-C c	307173,84	3,4989	69,98%	67,70%	3,26
G-AA3 [2]	stopové množství	x	x	20,00%	0,00
G-AA4	stopové množství	x	x	19,54%	0,00
Slepý	x	x	x	19,54%	0,00

5. ZÁVĚR

Inovativní způsob syntézy grafenového derivátu na bázi grafenové kyseliny s částicemi palladia pomocí Heckovy reakce byl úspěšný. Pomocí nenáročné jednokrokové syntézy se podařilo z fluorografenu vytvořit finální produkt, kterým byl materiál vhodný pro použití v heterogenní katalýze. Připravený materiál ve formě vodné disperze jevil hydrofilní vlastnosti a byl ideálním médiem pro manipulaci, dispergaci a dávkování, což oproti hrubě disperznímu charakteru komerčního katalyzátoru Pd-C byla značná výhoda. Byla také prokázána dobrá stabilita připraveného katalyzátoru. Vysoké hodnoty zeta potenciálu a opakovaný katalytický test s výborným výsledkem poukazuje i na časovou stálost a odolnost vůči aglomeraci. Na snímcích z TEM však byla pozorována postupná degradace struktury. Přítomnost karboxylových skupin byla potvrzena pomocí infračervené spektroskopie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Vytvořit tímto postupem jednoatomový katalyzátor se však nepodařilo. Se snižujícím se množstvím octanu palladnatého skutečně došlo ke zmenšení palladnatých clusterů. Tento trend byl však omezený, kdy při minimálních přídavcích palladia už nedocházelo k efektivní vazbě kovu a dopace materiálu byla výrazně snížena. Aktivita materiálu navíc byla úměrná celkovému množství palladia. Experiment katalytické redukce pNP dopadl nejlépe pro materiál **G-AA2** s obsahem Pd 17,97 %**,** který byl vybrán favoritem pro následující reakce. Taktéž **G-AA3 (2) s** obsahem Pd 0,75 % byl v porovnání s komerčním zástupcem podstatně efektivnější volbou. Suzuki-Miyaurova reakce však ukázala slabinu syntetizovaných materiálů. Recyklační procesy způsobily prudký pokles aktivity v případě **G-AA2**, kdy již po dvou cyklech materiál jevil nulovou konverzi. Oproti tomu komerční materiál **Pd-C** (obsah Pd 7,55 %) v recyklačních procesech exceloval, a dokonce došlo k navýšení konverze ve druhém kroku. Nutno dodat, že množství palladia v komerčním vzorku bylo navíc 2,4x menší než v **G-AA2**. Tento katalyzátor navíc nebyl aktivní při katalýze S-M reakce s jinými substráty než brombenzenem a fenylboronovou kyselinou.

Funkčnost Heckovy reakce pro syntézu grafenového derivátu je dalším prohloubením vědomostí o chemii fluorografenu a otevírá dveře k navazujicímu výzkumu a optimalizaci této metody. I přes nízkou recyklační stabilitu si katalyzátor vedl i v případě SM reakce dobře. Optimalizace způsobu recyklace a podmínek reakce by mohla v budoucnu snížit ztrátu aktivity mezi jednotlivými cykly. V neposlední řadě by bylo velkým úspěchem nahradit nebezpečné rozpouštědlo DMF pro exfoliaci grafitfluoridu jinou netoxickou alternativou s podobně příznivým průběhem reakce. Při splnění těchto podmínek by se tak materiál stal potenciálně zajímavým pro průmyslové použití.

6. SUMMARY

An innovative method of synthesizing a graphene derivative based on graphic acid with palladium particles using the Heck reaction was successful. Using an uncomplicated one-step synthesis, the fluorographene provided a final product that was a material suitable for use in heterogeneous catalysis. The prepared material in the form of an aqueous dispersion exhibited hydrophilic properties and was an ideal medium for handling, dispersion and dispensing, which was a significant advantage over the rough dispersion nature of the commercial **Pd-C** catalyst. Good stability of the prepared catalyst was also demonstrated. The high zeta potential values and repeated catalytic test with excellent results also indicate the time stability and resistance to agglomeration. However, a gradual degradation of the structure was observed in the TEM images. The presence of carboxyl groups was confirmed by infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. However, it was not possible to create a monoatomic catalyst by this procedure. Indeed, with decreasing amounts of palladium acetate, the palladium clusters were reduced. However, this trend was limited, where at minimal additions of palladium, effective metal binding no longer occurred and material doping was significantly reduced. Moreover, the activity of the material was proportional to the total amount of palladium. The catalytic reduction experiment of pNPs performed best for the material **G-AA2** with a Pd content of 17.97 %, which was selected for the following reactions based on best characteristics. Also, **G-AA3 (2)** with a Pd content of 0.75 % was a significantly more efficient choice compared to the commercial representative. However, the Suzuki-Miyaura reaction showed the weakness of the synthesized materials. The recycling processes caused a sharp drop in activity in the case of G-AA2, with the material showing zero conversion after only two cycles. In contrast, the commercial **Pd-C** material (Pd content 7.55%) excelled in the recycling processes and even showed an increase in conversion in the second step. It should be added that the amount of palladium in the commercial sample was also 2.4 times lower than in **G-AA2**. Moreover, this catalyst was not active in the catalysis of the S-M reaction with substrates other than bromobenzene and phenylboronic acid.

The functionality of the Heck reaction for the synthesis of the graphene derivative is a further deepening of the knowledge of fluorographene chemistry and opens the door to further research and optimization of this method. Despite the low recycling stability, the catalyst performed well in the SM reaction. Optimization of the recycling method and reaction conditions could reduce the loss of activity between cycles in the future. Last but not least, it would be a great success to replace the hazardous solvent DMF for graphite fluoride exfoliation

with another non-toxic alternative with a similarly favorable reaction process. Under these conditions, the material would become potentially interesting for industrial applications.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

(1) Blanco, M.; Agnoli, S.; Granozzi, G. Graphene Acid: A Versatile 2D Platform for Catalysis. *Israel Journal of Chemistry* **2022**, *62* (3–4). https://doi.org/10.1002/ijch.202100118.

(2) Kovtyukhova, N. I.; Ollivier, P. J.; Martin, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. A.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy, A. D. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 771–778. https://doi.org/10.1021/cm981085u.

(3) Eng, A. Y. S.; Chua, C. K.; Pumera, M. Refinements to the Structure of Graphite Oxide: Absolute Quantification of Functional Groups via Selective Labelling. *Nanoscale* **2015**, *7* (47), 20256–20266. https://doi.org/10.1039/C5NR05891K.

(4) Medveď, M.; Zoppellaro, G.; Ugolotti, J.; Matochová, D.; Lazar, P.; Pospíšil, T.; Bakandritsos, A.; Tuček, J.; Zbořil, R.; Otyepka, M. Reactivity of Fluorographene Is Triggered by Point Defects: Beyond the Perfect 2D World. *Nanoscale* **2018**, *10* (10), 4696–4707. https://doi.org/10.1039/C7NR09426D.

(5) Ahmad, Y.; Batisse, N.; Chen, X.; Dubois, M. Preparation and Applications of Fluorinated Graphenes. *C* **2021**, *7* (1), 20. https://doi.org/10.3390/c7010020.

(6) Hrubý, V.; Zaoralová, D.; Medveď, M.; Bakandritsos, A.; Zbořil, R.; Otyepka, M. Emerging Graphene Derivatives as Active 2D Coordiation Platforms for Single-Atom Catalysts. *Nanoscale* **2022**, *14* (37), 13490–13499. https://doi.org/10.1039/D2NR03453K.

(7) Blanco, M.; Mosconi, D.; Tubaro, C.; Biffis, A.; Badocco, D.; Pastore, P.; Otyepka, M.; Bakandritsos, A.; Liu, Z.; Ren, W.; Agnoli, S.; Granozzi, G. Palladium Nanoparticles Supported on Graphene Acid: A Stable and Eco-Friendly Bifunctional C–C Homo- and Cross-Coupling Catalyst. *Green Chem.* **2019**, *21* (19), 5238–5247. https://doi.org/10.1039/C9GC01436E.

(8) Beletskaya, I. P.; Alonso, F.; Tyurin, V. The Suzuki-Miyaura Reaction after the Nobel Prize. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *385*, 137–173. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.012.

(9) Bakandritsos, A.; Pykal, M.; Błoński, P.; Jakubec, P.; Chronopoulos, D. D.; Poláková, K.; Georgakilas, V.; Čépe, K.; Tomanec, O.; Ranc, V.; Bourlinos, A. B.; Zbořil, R.; Otyepka, M. Cyanographene and Graphene Acid: Emerging Derivatives Enabling High-Yield and

Selective Functionalization of Graphene. *ACS Nano* **2017**, *11* (3), 2982–2991. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08449.

(10) Hrubý, V.; Zdražil, L.; Dzíbelová, J.; Šedajová, V.; Bakandritsos, A.; Lazar, P.; Otyepka, M. Unveiling the True Band Gap of Fluorographene and Its Origins by Teaming Theory and Experiment. *Applied Surface Science* **2022**, *587*, 152839. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152839.

(11) Chronopoulos, D. D.; Bakandritsos, A.; Pykal, M.; Zbořil, R.; Otyepka, M. Chemistry, Properties, and Applications of Fluorographene. *Applied Materials Today* **2017**, *9*, 60–70. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.05.004.

(12) Padamata, S. K.; Yasinskiy, A.; Stopic, S.; Friedrich, B. Fluorination of Two-Dimensional Graphene: A Review. *Journal of Fluorine Chemistry* **2022**, *255–256*, 109964. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2022.109964.

(13) Comins, D. L.; Joseph, S. P. N,N-Dimethylformamide. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2001. https://doi.org/10.1002/047084289X.rd335.

(14) PubChem. *N,N-Dimethylformamide*. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6228 (accessed 2024-04-23).

(15) *Omezení N,N-dimethylformamidu od prosince 2023 | MPO*. https://www.mpo.cz/cz/prumysl/chemicke-latky-a-smesi/latky-svhc-povoleni-omezeni/omezeni-n-n-dimethylformamidu-od-prosince-2023--264667/ (accessed 2024-04-23).

(16) Charlier, J.-C.; Gonze, X.; Michenaud, J.-P. First-Principles Study of Graphite Monofluoride (CF${)}_{\mathit{n}}$. *Phys. Rev. B* **1993**, *47* (24), 16162–16168. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.16162.

(17) Hrubý, V.; Šedajová, V.; Jakubec, P.; Bakandritsos, A.; Zbořil, R.; Otyepka, M. Unleashing the Power: Superior Properties of Fluorographene-Derived Materials for Energy Storage Applications. *Power Electronic Devices and Components* **2024**, *7*, 100058. https://doi.org/10.1016/j.pedc.2024.100058.

(18) Panáček, D.; Hochvaldová, L.; Bakandritsos, A.; Malina, T.; Langer, M.; Belza, J.; Martincová, J.; Večeřová, R.; Lazar, P.; Poláková, K.; Kolařík, J.; Válková, L.; Kolář, M.; Otyepka, M.; Panáček, A.; Zbořil, R. Silver Covalently Bound to Cyanographene Overcomes

Bacterial Resistance to Silver Nanoparticles and Antibiotics. *Advanced Science* **2021**, *8* (12), 2003090. https://doi.org/10.1002/advs.202003090.

(19) Kuang, Y.; Rokubuichi, H.; Nabae, Y.; Hayakawa, T.; Kakimoto, M. A Nitric Acid-Assisted Carbon-Catalyzed Oxidation System with Nitroxide Radical Cocatalysts as an Efficient and Green Protocol for Selective Aerobic Oxidation of Alcohols. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, *352* (14–15), 2635–2642. https://doi.org/10.1002/adsc.201000366.

(20) Zaoralová, D.; Mach, R.; Lazar, P.; Medveď, M.; Otyepka, M. Single Atom Catalysts: Anchoring of Transition Metals to Graphene Derivatives as an Efficient Approach for Designing Single-Atom Catalysts (Adv. Mater. Interfaces 8/2021). *Adv Materials Inter* **2021**, *8* (8), 2170041. https://doi.org/10.1002/admi.202170041.

(21) Granatier, J.; Lazar, P.; Prucek, R.; Šafářová, K.; Zbořil, R.; Otyepka, M.; Hobza, P. Interaction of Graphene and Arenes with Noble Metals. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (26), 14151–14162. https://doi.org/10.1021/jp3030733.

(22) Atkins, P. W.; De Paula, J. *Fyzikální chemie*, Vyd. 1.; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2013.

(23) Novák, J. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*, Vyd. 1.; Vydavatelství VŠCHT: Praha, 2008.

(24) *Reakční kinetika, termodynamika a chemická rovnováha – Bmedic online*. https://bmedic-online.cz/lekce/reakcni-kinetika-termodynamika-a-chemicka-rovnovaha/?v=928568b84963 (accessed 2024-04-19).

(25) ROSS, J. *HETEROGENEOUS CATALYSIS: Fundamentals and Applications*; ELSEVIER: Place of publication not identified, 2016.

(26) Bartovská, L. *Chemická kinetika*, 1st ed.; VŠCHT Praha: Praha, 2008; p 253.

(27) Gawande, M. B.; Fornasiero, P.; Zbořil, R. Carbon-Based Single-Atom Catalysts for Advanced Applications. *ACS Catal.* **2020**, *10* (3), 2231–2259. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04217.

(28) Polshettiwar, V.; Molnár, Á. Silica-Supported Pd Catalysts for Heck Coupling Reactions. *Tetrahedron* **2007**, *63* (30), 6949–6976. https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.04.023.

(29) *In Names, History And Legacy | Science & Technology | Chemical & Engineering News*. https://pubsapp.acs.org/cen/science/88/8820sci1.html? (accessed 2024-05-02).

(30) *The Nobel Prize in Chemistry 2010*. NobelPrize.org. https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/press-release/ (accessed 2024-05-02).

(31) Le Bars, J.; Specht, U.; Bradley, J. S.; Blackmond, D. G. A Catalytic Probe of the Surface of Colloidal Palladium Particles Using Heck Coupling Reactions. *Langmuir* **1999**, *15* (22), 7621–7625. https://doi.org/10.1021/la990144v.

(32) Bradshaw, M.; Zou, J.; Byrne, L.; Iyer, K. S.; Stewart, S. G.; Raston, C. L. Pd(II) Conjugated Chitosan Nanofibre Mats for Application in Heck Cross-Coupling Reactions. *Chem Commun (Camb)* **2011**, *47* (45), 12292–12294. https://doi.org/10.1039/c1cc14717j.

(33) de Vries, J. G. The Heck Reaction in the Production of Fine Chemicals. *Can. J. Chem.* **2001**, *79* (5–6), 1086–1092. https://doi.org/10.1139/v01-033.

(34) *Heck Reaction - Description, Mechanism, Variations, Applications*. BYJUS. https://byjus.com/chemistry/heck-reaction/ (accessed 2024-05-02).

(35) 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 Letters* **1979**, *20* (36), 3437–3440. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)95429-2.

(36) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (23), 7508–7510. https://doi.org/10.1021/jo00128a024.

(37) Huang, F.; Li, Y.; Liu, X.; Lai, W.; Fan, K.; Liu, X.; Wang, X. Suzuki–Miyaura Reaction of C–F Bonds in Fluorographene. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (3), 351–354. https://doi.org/10.1039/D0CC07651A.

(38) Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. Catalysts for Suzuki−Miyaura Coupling Processes: Scope and Studies of the Effect of Ligand Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (13), 4685–4696. https://doi.org/10.1021/ja042491j.

(39) Nishimura, S. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*; J. Wiley: New York, 2001.

(40) STILLE COUPLINGS CATALYZED BY PALLADIUM-ON-CARBON WITH CuI AS A COCATALYST: SYNTHESIS OF 2-(4'-ACETYLPHENYL)THIOPHENE. *Org. Synth.* **2000**, *77*, 135. https://doi.org/10.15227/orgsyn.077.0135.

(41) PALLADIUM CATALYSTS. *Org. Synth.* **1946**, *26*, 77. https://doi.org/10.15227/orgsyn.026.0077.

(42) Vermisoglou, E. C.; Jakubec, P.; Bakandritsos, A.; Kupka, V.; Pykal, M.; Šedajová, V.; Vlček, J.; Tomanec, O.; Scheibe, M.; Zbořil, R.; Otyepka, M. Graphene with Covalently Grafted Amino Acid as a Route Toward Eco-Friendly and Sustainable Supercapacitors. *ChemSusChem* **2021**, *14* (18), 3904–3914. https://doi.org/10.1002/cssc.202101039.

(43) Chronopoulos, D. D.; Medved', M.; Błoński, P.; Nováček, Z.; Jakubec, P.; Tomanec, O.; Bakandritsos, A.; Novotná, V.; Zbořil, R.; Otyepka, M. Alkynylation of Graphene *via* the Sonogashira C–C Cross-Coupling Reaction on Fluorographene. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (8), 1088–1091. https://doi.org/10.1039/C8CC08492K.

(44) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Update.; Moulder, J. F., Chastain, J., Eds.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minn, 1992.

(45) Bian, X.; Guo, K.; Liao, L.; Xiao, J.; Kong, J.; Ji, C.; Liu, B. Nanocomposites of Palladium Nanoparticle-Loaded Mesoporous Carbon Nanospheres for the Electrochemical Determination of Hydrogen Peroxide. *Talanta* **2012**, *99*, 256–261. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.048.

(46) C2488pis.Pdf. https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/301/004/c2488pis.pdf (accessed 2024-05-04).

(47) Instruments, M. Tech Note: Zeta Potential - An Introduction in 30 Minutes. **2005**, 1.

(48) *Infrared Spectroscopy Absorption Table*. Chemistry LibreTexts. https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table (accessed 2024-03-04).

(49) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene

and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (18), 187401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401.

(50) Khan, U.; O'Neill, A.; Lotya, M.; De, S.; Coleman, J. N. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small* **2010**, *6* (7), 864–871. https://doi.org/10.1002/smll.200902066.

(51) *Palladium*. http://www.xpsfitting.com/2017/10/palladium.html (accessed 2024-03-30).

(52) Gul, W.; Alrobei, H. Effect of Graphene Oxide Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties of Medium Density Fiberboard. *Polymers* **2021**, *13* (11), 1818. https://doi.org/10.3390/polym13111818.

(53) *5.2 Mass Spectrometry*. Chemistry LibreTexts. https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue%3A_Chem_26505%3A_Organic_Chemistry_I_(Lipton)/Chapter_5._Spectroscopy/5.2_Mass_Spectrometry (accessed 2024-03-28).