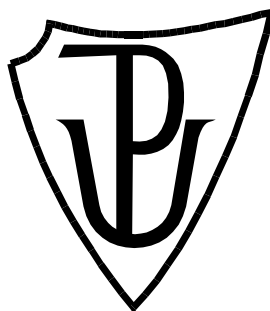


UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



Katalytická aktivita nanočástic platinových kovů

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Miroslav Orság
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok:	2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci „*Katalytická aktivita nanočástic platinových kovů*“ vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

Poděkování

Mé poděkování patří v první řadě panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za vedení mé bakalářské práce, cenné rady, odborný dohled, čas a trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat kolektivu katedry fyzikální chemie za ochotu a cenné rady při práci v laboratoři a Mgr. Janě Stráské z RCPTM a doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za přípravu vzorků k analýze TEM a pořízení TEM snímků. A samozřejmě nemohu zapomenout na svou rodinu, která mi byla oporou ať už morální nebo finanční po celou dobu studia.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Miroslav Orság
Název práce	Katalytická aktivita nanočástic platinových kovů
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie UPOL
Vedoucí práce	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce	2020
Abstrakt	Bakalářská práce se zabývá přípravou disperze platinových nanočástic pomocí optimalizované polyolové metody. Částice v připravené disperzi jsou následně zvětšovány za pomoci dalších přísad platinové soli. Následně je zkoumána katalytická aktivita nanočástic v základní disperzi a v disperzích po jednotlivých zvětšovacích krocích. Získaná data jsou použita k porovnání katalytických vlastností jednotlivých disperzí v závislosti na velikosti částic, které disperze obsahuje a následnému zhodnocení vlivu velikosti částic na katalytickou aktivitu.
Klíčová slova	platina, nanočástice, velikost, katalýza, koloid
Počet stran	53
Počet příloh	0
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Author	Miroslav Orság
Title	Catalytic activity of metal nanoparticles from platinum group
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of physical chemistry UPOL
Supervisor	doc.RNDr. Libor Kvítek, CSc.
The year of presentation	2020
Abstract	The bachelor thesis is focused on the preparation of platinum nanoparticles dispersion using optimized alkaline-polyol method. The particles in the prepared dispersion are then enlarged by the addition of more platinum salt. Subsequently, the catalytic activity of nanoparticles in the basic dispersion and in dispersions after each enlargement process is investigated. The obtained data is used for the comparison of individual dispersions based on the size of the particles contained in every dispersion, followed by an evaluation of the influence of the particle size on the catalytic activity.
Keywords	platinum, nanoparticles, size, catalysis, colloid
Number of pages	53
Number of appendices	0
Language	Czech

Obsah

Úvod	8
Teoretická část	9
1 Disperzní systémy	9
2 Nanomateriály	10
2.1 Charakteristika.....	10
2.2 Způsoby přípravy nanočástic.....	11
2.2.1 Metody fyzikální.....	11
2.2.2 Metody chemické.....	11
2.3 Charakterizační metody pro nanomateriály.....	12
2.3.1 UV-VIS spektroskopie	12
2.3.2 Transmisní elektronová mikroskopie	13
2.3.3 Dynamický rozptyl světla.....	14
2.3.4 Infračervená spektroskopie	17
2.4 Využití nanočástic	17
3 Nanočástice platinových kovů	18
3.1 Platinové kovy.....	18
3.2 Způsoby přípravy nanočástic platinových kovů.....	19
3.2.1 Laserová ablace.....	19
3.2.2 Redukční metody	20
3.2.3 „Green“ redukční metody.....	20
4 Chemická kinetika.....	22
4.1 Reakce prvního řádu	23
4.2 Reakce druhého řádu.....	24
5 Katalýza	25
5.1 Heterogenní katalýza	26
5.2 Modelové katalytické reakce.....	28

Experimentální část	29
6 Použité chemikálie a přístroje	29
6.1 Chemikálie	29
6.2 Přístrojové vybavení	29
6.2.1 UV-VIS spektrofotometr Specord S600.....	29
6.2.2 ZetaSizer Nano ZS	30
6.2.3 Transmisní elektronový mikroskop JEM 2100.....	30
6.2.4 Atomový absorpční spektrofotometr contraAA® 300.....	30
7 Experimentální postupy a výsledky.....	30
7.1 Příprava nanočástic platiny	30
7.2 Zvětšování nanočástic platiny	33
7.3 Katalytická aktivita nanočástic platiny	38
7.4 Slepé cesty syntézy nanočástic platiny	43
8 Diskuze	44
8.1 Příprava a zvětšování	44
8.2 Katalytická aktivita.....	45
9 Závěr.....	47
10 Summary.....	48
Seznam použité literatury	49
Seznam obrázků.....	52

Úvod

Nanomateriály obecně jsou dnes předmětem zájmu nespočtu fyzikálních, materiálových, ale i organických chemiků ze všech předních světových vědeckých center a ústavů. Prokázané fascinující, důležité a mnohdy převratné vlastnosti materiálů v měřítku nano v oblasti humánní i veterinární medicíny, katalýzy, fotokatalýzy, elektrochemie a mnoha dalších hovoří samy za sebe. Tato práce se ubírá směrem využití nanočástic v oboru heterogenní katalýzy. Výhodou nanomateriálů oproti obyčejným materiálům v katalýze je jiný (větší) povrch, na který se může reaktant ve větší míře naadsorbovat. Kovy a zejména ušlechtilé kovy jsou známy svou katalytickou aktivitou v řadě různých typů reakcí. Vedle nanomateriálů na bázi stříbra a zlata jsou intenzivně studovány i další ušlechtilé kovy ze skupiny platiny. Nabízí se však otázka, jestli i nanočástice těchto ušlechtilých kovů budou mít podobné nebo dokonce lepší vlastnosti a jestli tyto vlastnosti budou vzhledem k vyšší ceně uplatnitelné v průmyslu. Jak lze vyčíst z názvu, tato práce se zabývá katalytickými vlastnostmi těchto kovů, konkrétně platiny. V minulosti již byla publikována řada metod na přípravu nanomateriálů tohoto kovu, které ovšem neumožňují řízenou přípravu nanočástic v dostatečně širokém rozsahu velikostí, který je zásadní z hlediska studia jejich katalytické aktivity. Jak již bylo uvedeno v úvodu tohoto textu, velikost částic je jedním ze základních parametrů z hlediska ovlivnění katalytické aktivity. Otázkou dosud ne zcela jednoznačně vyřešenou ale je, zda typická závislost katalytické aktivity na velikosti částic – růst katalytické aktivity s klesající velikostí – je zachována v rozsahu velikostí částic od jednotek nm až po částice o velikostech desítek nm. Proto je cílem této práce vyvinout takovou metodu přípravy nanočástic platiny, která by umožnila studium jejich katalytické aktivity za využití vhodného modelového reakčního systému a potvrzení výše uvedené závislosti katalytické aktivity na velikosti nanočástic.

Teoretická část

1 Disperzní systémy

Disperzní systémy jsou v přírodě běžné. Jako příklad můžeme uvést mlhu, pěnu, aerosol, emulze nebo například mléko. Základní charakteristikou disperzních systémů je, že sestávají ze dvou částí, přičemž první, dispergovaná fáze jsou obvykle malé částice rozptýlené ve fázi druhé, a to v disperzním médiu. V závislosti na fázovém uspořádání celého disperzního systému a rovněž na velikosti částic disperzní fáze rozlišujeme tři případy: analytické, koloidní a hrubé disperze. O případ koloidní disperze se podle definice IUPAC jedná tehdy, když je stav takový, že molekuly nebo polymolekulární částice dispergované v médiu mají alespoň jeden rozměr v rozmezí 1 nm a 1 μm , nebo se v systému vyskytují diskontinuity tohoto řádu, jedná se pak o koloidní částice.¹ Tyto částice podléhají Brownovu pohybu v tekutině a to je podmínka jejich jednotného rozptýlení v disperzním médiu a jejich stability.² Pokud jsou částice moc velké, podléhají gravitaci a usazují se na dně nádoby. Systémům s většími částicemi než 1 μm se říká hrubě disperzní. Naopak pokud systém obsahuje pouze částice menší než 1 nm, jedná se o analytické disperze, či jednoduše roztoky, což jsou na rozdíl od předchozích případů čistě homogenní systémy. Koloidní disperze je nestálá, částice mají tendenci se zvětšovat agregováním. Agregací rozumíme jev, kdy se částice samovolně shlukují za vzniku větších komplexů, tzv. agregátů. Ty se však později samovolně nerozpadají. Částice degradují, a to přináší potenciální změnu chování nanočástic a jejich vlastností.

Metodu zabraňující agregaci představuje stabilizace. Existuje několik možností, jak koloidní disperzi stabilizovat a udržet její vlastnosti po delší dobu. Asi nejznámější metodou je stabilizace elektrickou dvojvrstvou, kterou popisuje DLVO teorie. Tato teorie byla vypracována v polovině 20. století ruskými vědci Děrjaginem a Landauem a nizozemskými chemiky Verweym a Overbeekem. Je založena na závislosti vzájemného působení dvou elektricky nabitých částic na vzdálenosti jejich povrchů.³ Jestli jsou částice stabilní a odolné proti agregaci, o tom rozhoduje porovnání odpuzivých elektrostatických sil s van der Waalsovými silami, které jsou naopak přitažlivé. Další možností je stabilizace stérická, založená na pokrytí povrchu částice silnou vrstvou

stabilizující látky. Látka však musí splňovat podmínku adsorpce na povrchu částice a rozpustnosti v disperzním médiu. Po naadsorbování se jednotlivé adsorpční vrstvy brání vzájemnému pronikání, a tudíž vyvíjejí vzájemný odpor a nanočástice se k sobě nepřibližují. Mezi látky, které svým povrchem stabilizují disperzní soustavu, patří např. polymery nebo surfaktanty.

2 Nanomateriály

2.1 Charakteristika

Nanomateriály jsou v dnešní době velmi rozšířené a pro vědce z celého světa zajímavé téma. V současnosti je to jeden z nejvíce intenzivně rozvíjejících se oborů. Nanotechnologie je v podstatě pokračováním koloidní chemie, vědního oboru, kterému dal nevědomky vznik významný anglický fyzik Michael Faraday, a to přípravou koloidního zlata redukcí vodného roztoku tetrachlorozlatitanu. Termín koloid byl ale použit poprvé až v roce 1861 Thomasem Grahamem při studii rychlosti difúze látek přes pergamenovou membránu. Velkého rozmachu dosáhla tato vědní disciplína teprve až koncem 20. století a začátkem století 21. „There is plenty of room at the bottom,“ nazval svou přednášku roku 1959 laureát Nobelovy ceny za fyziku Richard Phillips Feynman.⁴ Ač slovo nanotechnologie nevpomenul, je považován za jednoho ze zakladatelů této vědní disciplíny. Název nanotechnologie pro tento zcela nový, revoluční obor přinesl japonský vědec Norio Tamaguči v roce 1974.⁵ Nanomateriály rozumíme přírodní nebo syntetizované materiály, které obsahují, ať už v nevázaném stavu nebo jako agregát, alespoň 50 % částic o velikosti 1 až 100 nm.⁶ Chemické látky ve formě nanočástic mají většinou velmi odlišné vlastnosti než jejich základní makroskopická forma.⁷ V dnešní době jsou stále více skloňovány kvůli jejich optickým, magnetickým, katalytickým, biologickým a elektrochemickým vlastnostem.⁸ Tyto vlastnosti jsou ve velké míře ovlivněny tvarem, velikostí, morfologií a stavem povrchu připravených nanočástic. V současnosti patří mezi nejvíce prozkoumané a využívané nanočástice stříbra, se kterými se možná setkáváme i každodenně. Hojně se setkáváme také s nanočásticemi titanu a zlata. Méně prozkoumané jsou nanočástice dalších ušlechtilých kovů, např. palladia a platiny. Rostoucí počet vědeckých publikací na téma nanotechnologie nás může přesvědčit, že tato vědní disciplína je opravdu na vrcholu zájmu předních světových vědeckých ústavů a center. Nanomateriály můžeme rozdělit do čtyřech skupin podle

dimenzionality, a to na kvantové tečky (0D), nanovlákná (1D), nanodestičky (2D) a nanoobjekty v trojrozměrném měřítku (3D).

2.2 Způsoby přípravy nanočástic

Metody přípravy nanočástic se obecně dělí na fyzikální a chemické podle principu děje vzniku nanočástic. Dále je můžeme dělit podle směru postupu na „top-down“ a „bottom-up“ metody.

2.2.1 Metody fyzikální

Fyzikální metody, často spadající do skupiny „top-down“ metod, jsou založeny na transformaci základního materiálu v mikro nebo makro rozměrech do měřítká nanometrů za použití různých technik. Těmito metodami lze dosáhnout částic o velikosti v řádu desítek nanometrů, avšak je poměrně složité dosáhnout částic o kontrolované velikosti a tvaru.⁹ Jednou z nejvýznamnějších fyzikálních metod používaných pro přípravu kovových nanočástic je laserová ablace. Metoda je založena na principu působení vysoce fokusovaného paprsku elektromagnetického záření na vzorek, dojde k přehřátí a ke zvýšení tlaku, který zapříčiní odtrhávání částic koloidních rozměrů. Výhodou této metody je na rozdíl od ostatních metod přípravy kovových nanočástic absence chemických činidel v roztoku. Proto vznikají čisté koloidy, které mohou být užitečné pro další aplikace, jako je například povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS). Vlastnosti kovových částic, vzniklých pomocí laserové ablace, jsou závislé na vlnové délce dopadajícího záření, době a intenzitě ozařování vzorku a vlastnostech roztoku, které mohou být ovlivněny přidáním surfaktanu.¹⁰ U lyosolů a emulzí je vhodné provádět rozměňování v kapalném prostředí, protože snižuje povrchové napětí a zmenšuje přitažlivé síly mezi částicemi.¹¹ Je však třeba přidávat látky, které se adsorbují na fázovém rozhraní a vytváří stérickou bariéru, protože vzniklé nanočástice mají tendenci vytvářet agregáty.¹²

2.2.2 Metody chemické

V současnosti jsou však mnohem více využívanými metodami metody chemické, ve většině případů založené na principu „bottom-up“, kde se z částic o atomární velikosti procesem nukleace vytvářejí částice v jednotkách nanometrů. Obrovská výhoda této chemické cesty je, že můžeme kontrolovaně syntetizovat nanočástice o určité velikosti,

tvaru a s nižší polydisperzitou. Nejrozšířenější chemické metody jsou metody kondenzační, založené na chemické redukci rozpustných solí přechodných kovů za vzniku nové pevné fáze, která po dosažení kritické velikosti může nadále růst za vzniku stabilních nanočástic.¹³

2.3 Charakterizační metody pro nanomateriály

Neodmyslitelnou součástí výzkumu, výroby a vývoje nanočástic je možnost charakterizovat jejich vlastnosti z hlediska velikosti částic a polydisperzity, ale i dalších vlastností – optické, magnetické apod.

2.3.1 UV-VIS spektroskopie

První z metod používaných k charakterizaci nanočástic je UV-VIS spektroskopie. Tato metoda je založena na absorpci monochromatického záření vyzářeného z lampy ve spektrofotometru roztokem v kyvetě. Absorpcí fotonu se mění energie v molekule a vzniká atom v excitovaném stavu, avšak jistá část záření projde až k detekci. Pro UV oblast (10-390 nm) se používá lampa deuterová a pro viditelnou oblast (390-780 nm) lampa wolframová. Vzorek je nutné umístit do vhodné kyvety, pro viditelnou oblast stačí plastová či skleněná, avšak pro měření v oblasti UV je nutné použít kyvetu z křemenného skla. Výstupem provedeného měření je graf závislosti absorbance na vlnové délce. Z hodnot z grafu můžeme zjistit například koncentraci látky v roztoku pomocí Lambert-Beerova zákona (rovnice č. 1 a č. 2).

$$\log \frac{I}{I_0} = \log T \quad (1)$$

I_0 ... *intenzita světla vstupujícího paprsku*

I ... *intenzita paprsku po průchodu kyvetou s vzorkem*

T ... *transmitance*

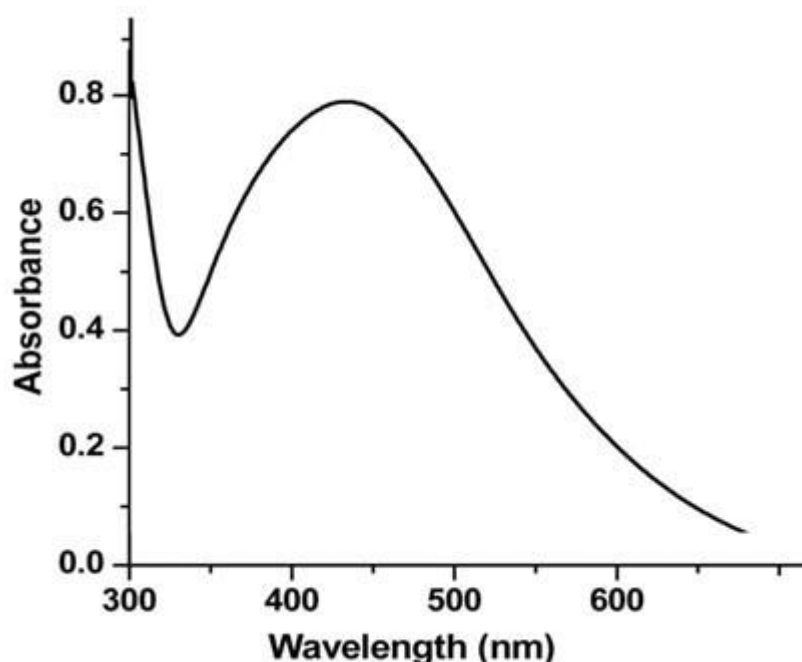
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

A ... *absorbance*

c ... *koncentrace*

d ... *tloušťka absorbující vrstvy*

Lambert-Beerův zákon však platí jen při splnění podmínek, které jsou, že záření musí být monochromatické, roztoky musí být dostatečně zředěné, absorbující prostředí nesmí podléhat vůbec žádným změnám a v roztoku musí být pouze jedna absorbující složka. Řada materiálů má ve spektrech specifické, tudíž jednoduše rozpoznatelné hodnoty maxim vlnových délek. U kovových nanočástic je absorpce světla vyvolána jevem kolektivní oscilace elektronů vyvolané absorpcí určitého kvanta energie – povrchový plazmon. Na obrázku 1 je uvedena ukázka, jak vypadá graf závislosti absorbance na vlnové délce po měření na UV-VIS spektrofotometru pro nanočástice stříbra, kde si můžeme povšimnout typického maxima absorpce vyvolané povrchovým plazmonem na hodnotě 420 nm.

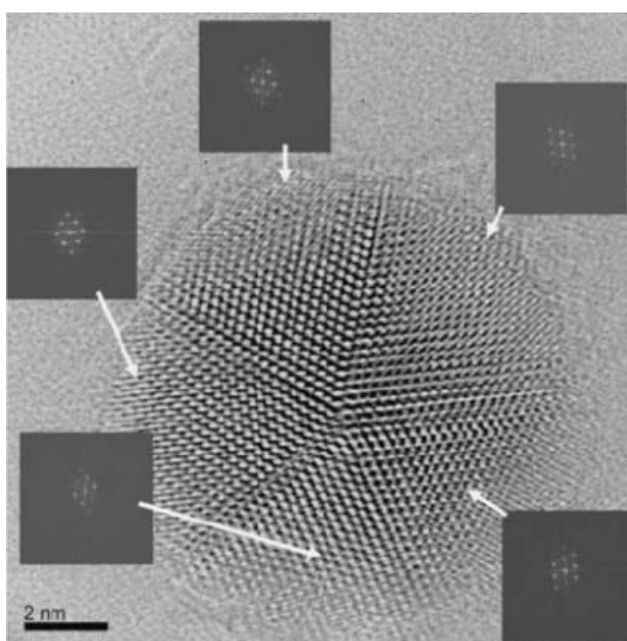


Obrázek 1: Graf závislosti absorbance na vlnové délce pro stříbrné nanočástice ¹⁴

2.3.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) je díky svému subnanometrickému rozlišení ideálním nástrojem pro analýzu nanočástic. TEM je obdobou světelného mikroskopu. Jako zdroj záření se zde však nepoužívá světlo jako v optickém mikroskopu, ale proud elektronů, tzv. elektronové dělo. Dále jsou součástí přístroje elektromagnetické čočky, u kterých si můžeme dle potřeby nastavit ohniskovou vzdálenost i změnu proudu procházejícího cívkou.¹⁵ Místo okuláru je zde fluorescenční stínítko, resp. CCD zobrazovací prvek. TEM potřebuje ke své činnosti i mnoho dalších systémů, které

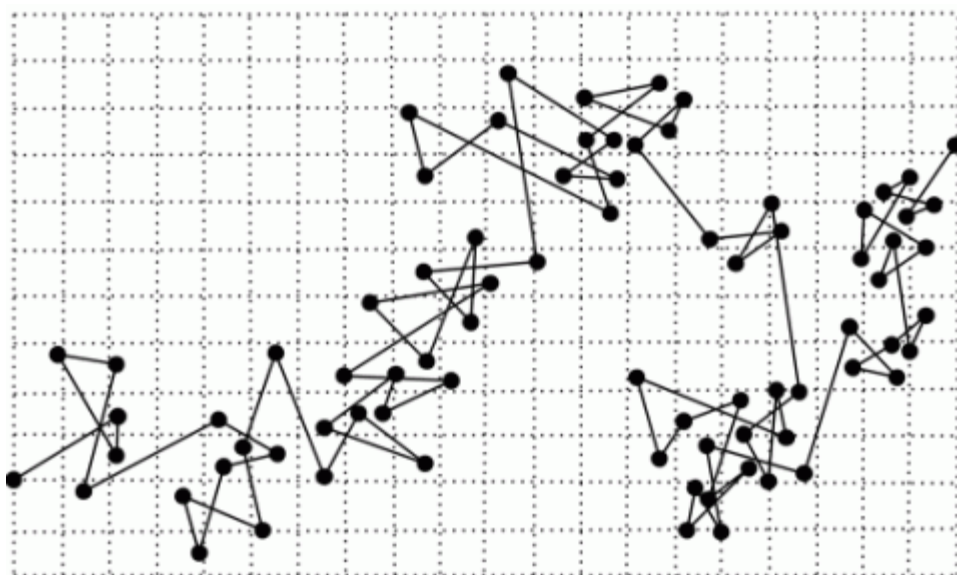
u světelného mikroskopu nejsou, např. vysokonapěťové zdroje, elektroniku k řízení mikroskopu a výkonný vakuový systém pro vyčerpání vnitřních prostor mikroskopu na hodnotu, která zabezpečí střední volnou dráhu elektronu alespoň v délce 3 m.¹⁵ TEM analýzou lze zjistit informace o velikostní distribuci nanočástic, jejich chemickém složení a s pomocí elektronové difrakce i krystalografický typ jejich mřížky.¹⁶ Zejména pak elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) umožňuje prostřednictvím fázového kontrastu poskytnout údaje o vnitřní struktuře nanoobjektů.¹⁶ Na obrázku 2 lze vidět snímek koloidního zlata z HRTEM.



Obrázek 2: Snímek nanočástice Au z HRTEM¹⁷

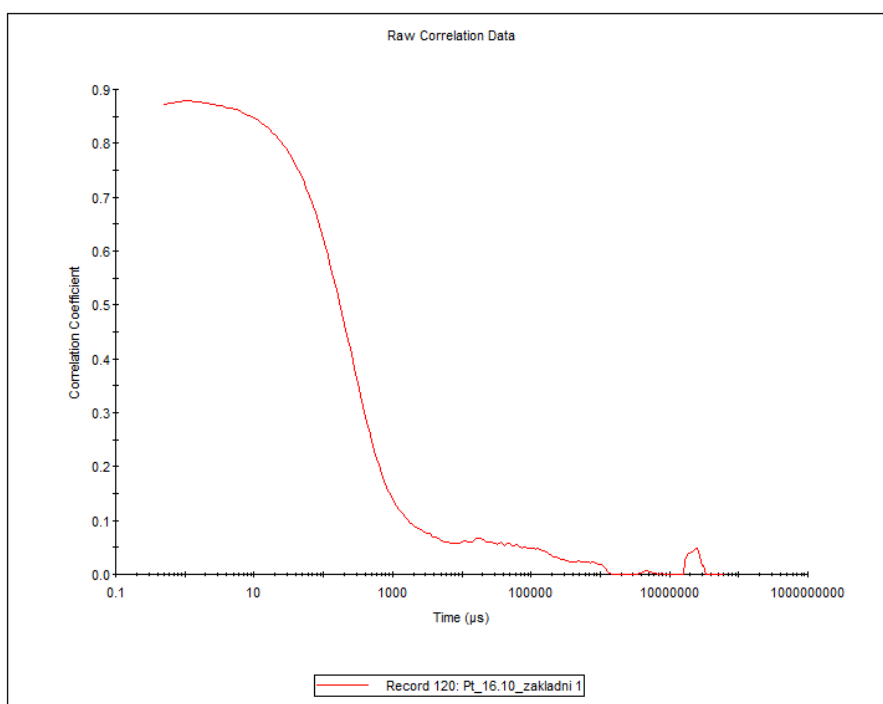
2.3.3 Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla (DLS) je velmi účinná technika k měření velikosti částic od jednotek nanometrů až po jednotky mikrometrů. S využitím nejnovějších technik lze dosáhnout naměřené velikosti až v řádu desetin nanometru. Metoda je navržena především pro měření částic rozptýlených v kapalně disperzi. Touto metodou je měřena intenzita rozptýleného světla pocházející ze zdroje, kterým je laser. Působením laserového paprsku na částice nebo makromolekuly dochází k rozptylu světla, které je interferenčně zeslabováno nebo zesilováno především díky Brownovu pohybu (obr. 3).



Obrázek 3: Zobrazení Brownova pohybu částic¹⁸

Z korelační funkce $g(t)$, znázorňující vztah mezi průměrem intenzit rozptýleného světla v čase (t) a v čase $(t + \tau)$, kde τ je zpoždění, lze určit difúzní koeficient částic.



Obrázek 4: Korelogram

Při velkém zpoždění na sobě tyto dvě intenzity nejsou závislé, naopak při velmi krátkém zpoždění tomu tak je. V případě částic tvarem podobných kouli lze korelační funkci vyjádřit následujícím vztahem (rovnice č. 3).³

$$g(t) = \exp\left(\frac{-t}{t_c}\right) \quad (3)$$

Ze vztahu určující závislost mezi relaxačním časem t_c a difúzním koeficientem D (rovnice č. 4), lze získat právě difúzní koeficient.¹⁹

$$t_c = \frac{1}{DQ^2} \quad (4)$$

Q ... *vlnový vektor*

Hodnota vlnového vektoru Q je funkce závislosti vlnové délky paprsku (λ) a úhlu měření intenzity rozptýleného světla (θ) (rovnice č. 5).

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad (5)$$

Hydrodynamický poloměr rozptýlených částic (r) lze z difúzního koeficientu (vyjádřeného v rovnici č. 4) získat pomocí Stokes-Einsteinova vztahu (rovnice č. 6).²⁰

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta} \cdot Q^2 \cdot t_c \quad (6)$$

k ... *Boltzmannova konstanta*

η ... *viskozita prostředí*

Výsledky metody bývají většinou v přijatelné shodě s výsledky TEM. Výchytky ve výsledcích mohou být způsobeny ať už rozdílem mezi hydrodynamickým poloměrem (který může zahrnovat solvatační obal či naadsorbovanou vrstvu na povrchu částic) a skutečným poloměrem.²⁰ Protože výsledné hodnoty velikosti částic jsou odečítány pomocí Z-average, což je průměr velikosti částic, získaný na základě měření intenzity rozptylu světla částicemi (závisí na 6 mocnině velikosti), mohou výsledky výrazně ovlivnit velké částice (agregáty) v disperzi. Problém proto nastává v případě systémů s vyšší hodnotou polydisperzity (PDI), kde se musí vzít do úvahy, že se v disperzním systému pohybují i velké částice nebo agregáty částic, což u některých přístrojů, zejména starších, způsobuje částečné, až úplné vymizení frakce malých částic, kvůli vysoké intenzitě rozptýleného záření na částicích o větším poloměru.

2.3.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie se řadí do skupiny nedestruktivních analytických metod, pomocí kterých můžeme charakterizovat nanočástice organického charakteru. Metoda je založena na interakci infračerveného záření se studovanou látkou. Je možné měřit v rozsahu od 780 nm do 1000 μm vlnové délky. V infračervené spektroskopii používáme veličinu vlnčet, definovanou jako počet vln připadajících na jednotku délky (cm). Jednotkou vlnočtu je tedy cm^{-1} . Rozsah vlnočtu je 12800–10 cm^{-1} a můžeme jej podle toho dělit na blízkou IR oblast (12800–4000 cm^{-1}), střední IR oblast (4000–200 cm^{-1}) a dalekou IR oblast (200–10 cm^{-1}). Při interakci IR záření se studovanou látkou dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření.²¹ Ve spektru jsou pak viditelné absorpční pásy s charakteristickými vlnočty pro konkrétní typy vazeb. Ty pak slouží k identifikaci chemického složení studovaného materiálu.

2.4 Využití nanočástic

Své uplatnění nacházejí nanočástice dnes už v mnoha průmyslových či vědních oborech. Například Faradayem objevený koloid zlata hraje důležitou roli při barvení skla a keramiky. Textilní průmysl využívá přídavku nanočástic stříbra ke zkvalitnění a zlepšení vlastností textilních materiálů, z hlediska jejich antibakteriálních účinků, např. pro eliminaci nepříjemného zápachu nohou. Své využití nachází nanomateriály také v medicíně. V dnešních dnech je totiž hodně probírána možnost užití nanočástic stříbra pro zesílení účinku antibiotik. Pro lékařství je rozvoj této problematiky důležitý zejména kvůli rostoucí rezistenci bakterií k dosud vynalezeným antibiotikům. Další možnost využití, která stojí za zmínku je úprava materiálů, především z důvodu vyšší pevnosti. Jedná se převážně o nanočástice uhlíkové, tzv. nanotrubičky, které jsou díky své struktuře mimořádně odolné vůči fyzikálním vlivům. Jako příklad si můžeme představit neprůstřelné vesty o zanedbatelné hmotnosti. Díky specifickým vlastnostem jako je velký reakční povrch, tím pádem více míst pro interakci, jsou nanočástice vynikajícími adsorbenty a nacházejí uplatnění také v odstraňování polutantů z odpadních vod.

Nejčastěji se pro tohle čištění využívá nanočástic oxidů hliníku, železa a titanu.²² Dále se nanočástice využívají v chemické katalýze, fotokatalýze, elektronice, stavebnictví, strojírenství a potravinářství. Rostoucí počet vědeckých publikací na téma nanotechnologie nás může přesvědčit, že tato vědní disciplína je opravdu na vrcholu zájmu předních světových vědeckých ústavů a center.

3 Nanočástice platinových kovů

Platinovými kovy rozumíme šest kovových chemických prvků nacházejících se ve skupinách 8, 9 a 10 a v periodách 5 a 6. Z toho vyplývá že se jedná o d prvky.

Tabulka č. 1: Přehled základních vlastností platinových kovů

Název	Značka	Protonové číslo	Relativní atomová hmotnost	Hustota [g/cm ³]
Ruthenium	Ru	44	101,07	12,41
Rhodium	Rh	45	102,91	12,41
Palladium	Pd	46	106,42	12,023
Osmium	Os	76	190,23	22,59
Iridium	Ir	77	192,22	22,56
Platina	Pt	78	195,08	21,45

3.1 Platinové kovy

Ruthenium je šedobílý lesklý kov, který se společně s rhodiem a palladiem řadí do triády lehkých platinových kovů. Ruthenium může ve sloučeninách dosahovat oxidačního čísla až VIII. Bylo objeveno v polovině 19. století v Rusku, jako součást platinové rudy. V Rusku, konkrétně na Uralu, kde je jeho největší naleziště.

Rhodium je bílý tažný kov. Svého jména dostal podle typické růžové barvy svých sloučenin. Chemicky je neobvykle stálé a má vysokou teplotu tání. Objeveno bylo počátkem 19. století. Nachází se pouze v ryzí formě a společně s jinými platinovými kovy. Největší naleziště je taktéž pohoří Ural v Rusku a platinové doly v JAR. Rhodium je nejdražší platinový kov a jeho cena k 14.11.2019 je 3728 Kč za gram.

Palladium je lesklý bílý a taktéž velmi drahý kov. Izolován byl počátkem 19. století. Podobně jako rhodium se vyskytuje zejména ryzí a s jinými platinovými kovy. Palladium bývá využíváno při výrobě šperků, ale hlavně jako katalyzátor řady organických reakcí v průmyslové výrobě.

Osmium je velmi tvrdý, kujný a tažný kov šedomodrého zbarvení. Objeveno bylo podobně jako předešlé kovy počátkem 19. století. V přírodě jej nalezneme pouze s jinými platinovými kovy v rudách. Osmium je nejtěžším prvkem na zemi s hustotou $22,587 \text{ g/cm}^3$. Vzhledem k tomu nemá ryzí osmium žádné využití a využívá se pouze ve slitinách s ostatními platinovými kovy.

Iridium, objeveno počátkem 19. století, je drahý kov stříbřitě bílé barvy. V přírodě se vyskytuje téměř vždy jako ryzí kov, a to převážně poblíž míst dopadů meteoritů. Nerost s nejvyšším obsahem iridia se nazývá chengdeit (91,2%).²³

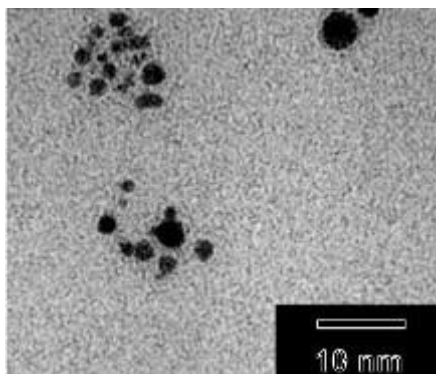
Platina, která bude hlavním zájmem experimentální části práce, je šedobílý, velmi tažný a lesklý kov. Platina je výjimečná svými mechanickými a katalytickými vlastnostmi, díky nimž je využívána zejména jako katalyzátor organických reakcí v průmyslu, dále k výrobě termočlánků a v malé míře k výrobě šperků.

3.2 Způsoby přípravy nanočástic platinových kovů

3.2.1 Laserová ablace

Laserová ablace je metodou dispergační, tedy metodou, kdy přecházíme působením energie z částic větších rozměrů do částic v nanoměřítku. Jedná se o velmi univerzální metodu, kterou lze připravit velmi čistou disperzi nanočástic. Kromě stříbra se tato metoda používá i k syntéze nanočástic platinových kovů.²⁴

Příkladem je laserová ablace platinového plíšku ve vodném roztoku dodecylsulfátu sodného (SDS). Touto metodou lze připravit nanočástice v řádu jednotek až desítek nanometrů. Nejlepší publikované výsledky uvádí škálu 1–7 nm platinových nanočástic. Vlastnosti, počet i velikost nanočástic se mění jak s koncentrací SDS, tak se změnami vlnové délky laseru.²⁵ Stabilní disperzi platinových nanočástic lze laserovou ablací připravit i v čisté vodě. Připravené nanočástice lze využít například v detekci hmotnostní spektrometrie, konkrétně v laserové desorpční ionizaci (LDI).²⁶



Obrázek 5: TEM snímek nanočástic Pt, připravených laserovou ablací²⁵

3.2.2 Redukční metody

Nejpoužívanější metody, ať už v průmyslu nebo v laboratořích vědeckých center jsou chemické metody syntézy nanočástic. Jedná se o takzvané metody Bottom-up (viz. kapitola 1.2.2). Jedná se o metody založené na redukci soli kovu vhodným redukčním činidlem. Jako příklad slouží redukce H_2PtCl_6 tetrahydridoboritanem sodným za chlazení, kdy ve velmi krátké době získáme nanočástice o průměrné velikosti 3 nm.²⁷

Další, v dnešní době velmi perspektivní metodou je metoda syntézy nanočástic pomocí mikroemulzí. Tato metoda slibuje řízenou přípravu nanočástic a kontrolu jejich velikosti a vlastností. Příkladem je syntéza platinových nanočástic v mikroemulzi (voda v oleji), kterou dojdeme k částicím o průměru 4 nm.²⁸

Dalším možným způsobem je takzvaná „Alkaline-Polyol method“, podstatou které je, jak už z názvu vyplývá, redukce platičité soli v ethylenglykolu, za podpory alkalického hydroxidu. Tato metoda nevyžaduje žádného dalšího stabilizačního činidla, protože jeho roli v reakci zastupuje alkalický hydroxid. Poměrem koncentrací hydroxidu a platiny lze dosáhnout různých velikostí nanočástic (1–25 nm). Reakce probíhá za teploty 160 °C v mikrovlnném reaktoru o výkonu 100 W.²⁹

Další možností je syntéza nanočástic pomocí gamma radiolytické syntézy. Metoda se používá pro vodný roztok obsahující tetraaminplatnatý komplex a jako stabilizátor polyvinyl pyrrolidin.

3.2.3 „Green“ redukční metody

V dnešní době, kdy společnost bere obrovský ohled na znečišťování přírody, se i v problematice syntézy kovových nanočástic dostává na takzvané „green“ metody. Oproti klasickým známým způsobům syntéz, kde se, ať už jako redukční činidla nebo

jako stabilizátory nanočástic, používají k přírodě nepříliš šetrné látky, jako například složité polymery nebo hydridy. V „green“ syntézách se namísto těchto škodlivých činidel a stabilizátorů používají látky dostupné ve volné přírodě, tudíž přírodu neznečišťující. V podstatě jsou tyto reakce založeny na účasti tzv. biokatalyzátorů. Pojmem biokatalyzátor se rozumí biomolekuly syntetizované daným živým organismem, které se podílejí na redukci daného kovu za vzniku příslušných nanočástic.³⁰ Mohou to být například vývary nebo výluhy z rostlin, řas nebo hub, ale mohou to být i proteiny, aminokyseliny, lipidy, sacharidy nebo enzymy. Mezi tyto k přírodě šetrnější metody se díky nižší spotřebě energie řadí i příprava nanočástic pomocí mikrovlnného záření nebo ultrazvuku.^{31,32} Je hned několik příkladů, které stojí za zmínku. Prvním z nich je metoda založená na redukčních účincích zederachu indického. K 190 ml 1 mmol·dm⁻³ roztoku H₂PtCl₆·6H₂O se přidá 10 ml vývaru zederachu indického a směs se následně zahřívá 1 hodinu, aby se platina zredukovala. Disperze se následně dá na 30 minut na ultrazvuk z důvodu rozdispergování veškerých nanočástic v roztoku a posléze na centrifugaci. Touto metodou se podařilo připravit částice v rozmezí 2–100 nm.³³ Další biometodou je jednokroková syntéza nanočástic palladia. V tomto procesu fungují jako redukční činidlo, ale i jako nosný materiál pro výsledné nanočástice celulózové nanokrystaly. Jako výchozí látka je hexafluoroacetylacetonát palladnatý. Výsledkem byly nanočástice v rozmezí 6–13 nm, větší nanočástice se totiž neudržely na povrchu celulózových nanokrystalů.³⁴ V další z mnoha green metod hraje důležitou roli kultura sinic. Syntéza spočívá v reakci vodného roztoku PtCl₄ s kulturou sinic, konkrétně s cyanobakterií (*Plectonemaboryanum* UTEX 485). Jedná se o velmi pomalou postupnou syntézu nanočástic, může trvat až měsíc. Přidání PtCl₄ do kultury sinic zpočátku podporovalo srážení částic soli platiny v oxidačním stavu (II) o velikosti do 300 nm v roztocích a dispergovaných nanočástic uvnitř bakteriálních buněk. Pt (II) nanočástice byly následně spojeny do dlouhých řetězců kontinuálním potahováním organického materiálu získaného z buněk sinic a stárly na nanočástice krystalického platinového kovu se zvýšením teploty a reakční doby. Výsledná velikost nanočástic byla v rozmezí 30–300 nm.³⁵ Nanočástice palladia a platiny lze též připravit redukčními schopnosti gardénie jasmínovité. Metoda je založená na bioredukci chloridu palladnatého extraktem z této rostliny. Analytická měření dokázala tvorbu nanočástic o velikosti 3–5 nm. Velikost a dispergovatelnost částic byly závislé na teplotě. Jako redukční a stabilizační činidla v této reakci sloužily antioxidanty včetně geniposidu a kyseliny chlorogenové.³⁶

4 Chemická kinetika

Chemická kinetika je vědní disciplína, která studuje problematiku rychlosti probíhajících chemických reakcí. Kromě studia samotné rychlosti reakce se chemická kinetika zabývá také možnostmi, jak rychlost ovlivnit.

Rychlost reakce definujeme jako časovou změnu rozsahu reakce. Chemickou reakci lze znázornit obecnou chemickou rovnicí



ve které a, b, c, d jsou stechiometrické koeficienty, A, B reaktanty a C, D produkty reakce. Rychlost reakce v je definována vztahem

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dn_B}{dt} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{dn_C}{dt} = -\frac{1}{d} \cdot \frac{dn_D}{dt} \quad (8)$$

$a, b, c, d \dots$ *stechiometrický koeficient*

$n_A, n_B, n_C, n_D \dots$ *látková množství látek A, B, C, D*

$t \dots$ *reakční čas*

Reakce často probíhá v uzavřené soustavě, tedy v soustavě o konstantním objemu. V tomhle případě je vhodné reakci vyjádřit pomocí molární koncentrace.

$$v = -\frac{V}{a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{V}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = -\frac{V}{c} \cdot \frac{dc_C}{dt} = -\frac{V}{d} \cdot \frac{dc_D}{dt} \quad (9)$$

$c_A, c_B, c_C, c_D \dots$ *molární koncentrace látek A, B, C, D*

Kinetickou neboli rychlostní rovnicí označujeme vztah udávající závislost reakční rychlosti na teplotě a okamžitých koncentracích jednotlivých látek.

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad (10)$$

$k \dots$ *rychlostní konstanta závislá na teplotě*

$\alpha, \beta \dots$ *dílčí reakční řády*

$[A], [B] \dots$ *okamžité molární koncentrace látek*

Obecnou charakteristiku reakce znázorňuje rychlostní konstanta, která vyjadřuje závislost mezi okamžitými koncentracemi a rychlostí reakce. Hodnota rychlostní konstanty nám může prozradit jakou rychlostí reakce probíhá při jednotkových koncentracích jednotlivých složek. Celkový reakční řád reakce určíme součtem jednotlivých dílčích reakčních řádů a dělíme dle něj reakce na reakce nultého, prvního, druhého až n-tého řádu, přičemž nejčastější jsou první tři typy.³⁷ Rychlostní konstantu reakce vypočítáme dosazením do Arrheniova vztahu

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11)$$

A... *frekvenční faktor*

E... *aktivační energie reakce*

Avšak v mnoha studiích se můžeme setkat s příkladem zjednodušení složitějších reakcí na reakce prvního řádu. Využívá se k tomu reakčních mechanismů, a to konkrétně rozepsání složitější reakce mechanismy jednoduchých reakcí vedoucími od výchozích látek k produktům, u kterých známe reakční řády a následným matematickým řešením diferenciální rovnice sestavené z těchto jednoduchých reakcí.³⁸

4.1 Reakce prvního řádu

Reakce prvního řádu se dá popsat jednoduchým schématem



kinetická rovnice reakce je tedy

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^1 \quad (13)$$

po integraci tedy dostaneme

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t \quad (14)$$

po upravení dostaneme

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (15)$$

Rychlost reakce tedy závisí na úbytku okamžité koncentrace reaktantu A. rychlost s časem klesá. Když dosadíme za hodnotu $[A]$ hodnotu $[A]_0/2$, můžeme si vyjádřit dobu, za kterou poklesne koncentrace výchozí látky na polovinu, takzvaný poločas reakce.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (16)$$

4.2 Reakce druhého řádu

Reakce druhého řádu probíhá podle schématu



kinetická rovnice má tedy tvar

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (18)$$

pokud jsou počáteční koncentrace obou látek stejné, uvažujme tedy

$$v = k \cdot [A]^2 \quad (19)$$

po integraci dostaneme

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \quad (20)$$

při dosazení $[A]_0/2$ za $[A]$ opět dostaneme poločas reakce

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0} \quad (21)$$

poločas reakce je tedy nepřímo úměrný počáteční koncentraci látky A. Jako příklad si můžeme představit jakoukoliv neutralizační reakci. Při reakcích vyšších řádů je nutno uvažovat koncentrace všech reaktantů a integrací se vždy dostaneme k vyjádření rychlostní konstanty a následně poločasu reakce.

Zajímavým příkladem reakce druhého řádu je reakce, kdy se koncentrace jednoho reaktantu v průběhu reakce prakticky nemění (je ve velkém nadbytku), lze ji tedy zahrnout do rychlostní konstanty.

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] = k' \cdot [A] \quad (22)$$

kde

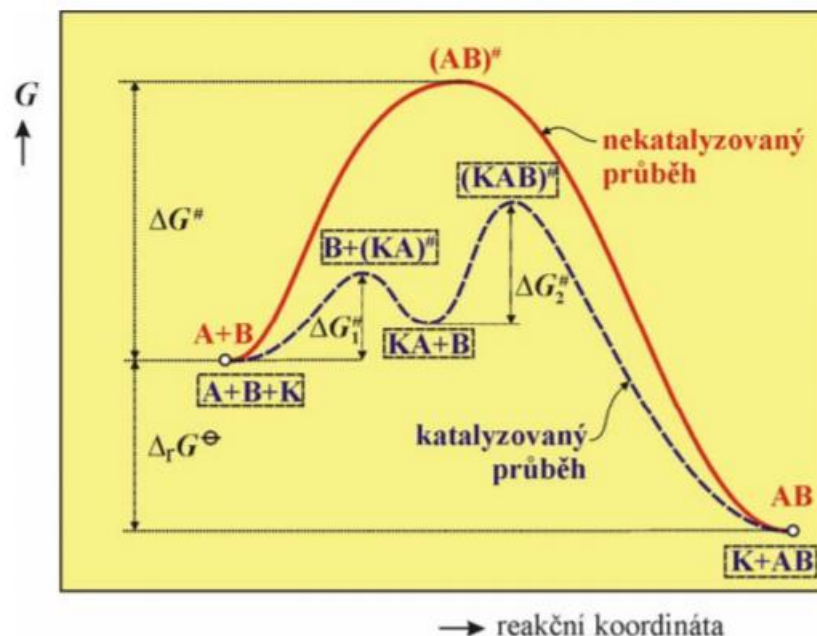
$$k' = k \cdot [B] \quad (23)$$

Tento způsob nazýváme transformací na reakci pseudoprvního řádu a vyskytuje se například v solvataci, kdy koncentrace rozpouštědla je tak vysoká, že se prakticky nemění.³⁷

5 Katalýza

Některé látky, které nemusí mít nic společného přímo s reakčními složkami (reaktanty nebo produkty), mají schopnost výrazně ovlivňovat rychlost těchto reakcí. Katalyzátory označujeme látky, které snižují aktivační energii probíhající reakce a tím mění její rychlost. Principem katalýzy je reakce katalyzátoru s jedním z reaktantů za tvorby aktivovaného komplexu, který se následně zúčastňuje reakce, při které vzniká opět katalyzátor a produkt reakce (obr. 6). Naopak látky, které rychlost snižují, označujeme inhibitory nebo stabilizátory. Katalyzátory vstupují do chemické reakce pouze za účelem ovlivnit její rychlost, po ukončení reakce zůstávají nepozměněné. Většinou jej stačí jen

malé množství, aby měl vliv na rychlost reakce. Zvláštním typem katalýzy je autokatalýza, kde reakci katalyzuje samotný produkt, katalytické účinky tedy stoupají s průběhem reakce.¹⁰ Příkladem autokatalýzy je manganometrická titrace kyseliny šťavelové, kterou katalyzují vzniklé Mn^{2+} ionty.



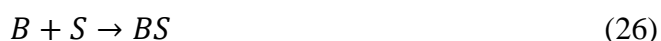
Obrázek 6: Znárodnění rozdílu rychlosti katalyzované a nekatalyzované reakce³⁹

5.1 Heterogenní katalýza

Heterogenní katalýzou rozumíme druh katalýzy, kde katalyzátor a reakční směs (reaktanty), nemají stejné skupenství. Nejčastěji se setkáváme s kapalnou či plynnou reakční směsí a pevným katalyzátorem. Využití heterogenní katalýzy v průmyslu několikanásobně převyšuje využití katalýzy homogenní. Heterogenní katalýzu můžeme dále rozdělit na dva hlavní mechanismy. Prvním mechanismem je Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus. Představme si obecnou rovnici



Adsorpce reakčních složek na povrch katalyzátoru je prvním krokem v každé reakci heterogenní katalýzy. Vezměme tedy v úvahu, že oba reaktanty A i B se nejprve naadsorbují na povrch katalyzátoru



a až následně spolu zreagují za vzniku produktu C



Produkt je z povrchu následně deadsorbován.⁴⁰ Je však nutno diskutovat vztah mezi pokrytím konkrétního plynu a jeho parciálním tlakem nad povrchem. Takové vztahy se nazývají izotermy a tvoří základ kinetiky katalytických reakcí. Langmuirova izoterma má tuto podobu

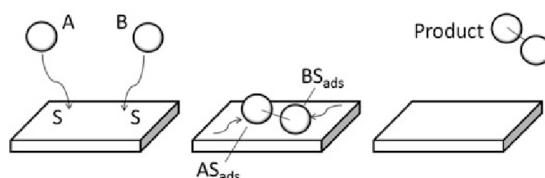
$$a = a_{max} \cdot \frac{b \cdot p}{1 + (b \cdot p)} \quad (28)$$

a... množství adsorbovaného plynu za rovnovážného tlaku

a_{max} ... maximální adsorbovatelné množství látky při daných podmínkách

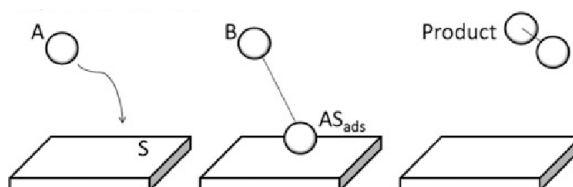
b... Langmuirův adsorpční koeficient

p... tlak adsorbované složky



Obrázek 7: Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus heterogenní katalýzy

Druhým mechanismem je Eley-Ridealův mechanismus. Ten popisuje reakci mezi jedním reaktantem adsorbovaným na povrch katalyzátoru a jedním reaktantem, který reaguje přímo z plynné fáze a vzniká produkt, který je následně desorbován. Tento model funguje na rozhraní plyn-pevná látka, například adsorpce vodíkové molekuly.⁴¹

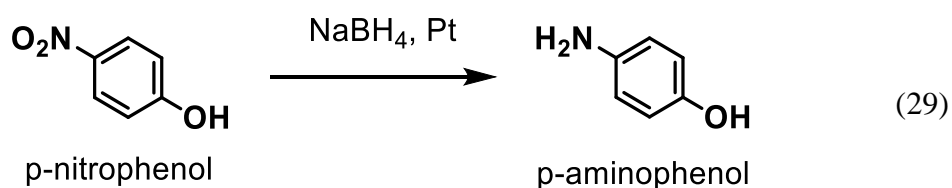


Obrázek 8: Eley-Ridealův mechanismus heterogenní katalýzy

5.2 Modelové katalytické reakce

Nejjednodušší možností zjištění katalytické aktivity je spektrofotometrické sledování průběhu vhodné reakce v čase. Abychom mohli zjistit a porovnat katalytické vlastnosti připravených katalyzátorů z řady platinových kovů, je nutné provést modelovou katalyzovanou reakci. Modelové reakce jsou např. oxidačně-redukční reakce, kdy redukovanou složkou je organická látka, která má ve své oxidované formě jiné absorpční maximum než ve formě redukované. Velmi často se u modelových reakcí setkáváme s redukcí organických barviv, která mají schopnost přijímat a odevzdávat elektrony a při různých hodnotách pH v roztoku mají jiné zbarvení. Tyto látky nazýváme redoxní indikátory. Mezi tyto indikátory řadíme například thionin, methylooranž nebo methylenovou modř.

V mnoha studiích se pro zjištění a porovnání katalytické aktivity platinových nanočástic používá modelová redukce 4-nitrofenolu pomocí tetrahydridoboritanu sodného, katalyzovaná právě nanočásticemi platiny. Kvůli výraznému nadbytku redukčního činidla lze reakci klasifikovat jako reakci pseudoprvního řádu.⁴²



Modelová katalytická redukce 4-nitrofenolu byla použita pro zjištění katalytické aktivity nanočástic palladia připravených pomocí tzv. „green“ syntézy.⁴³ Dále byla reakce použita při výzkumu katalytické aktivity nanočástic zlata a platiny.^{44,45}

Experimentální část

6 Použité chemikálie a přístroje

6.1 Chemikálie

Níže uvedené chemikálie byly použity pro přípravu základní disperze nanočástic platiny, jejich následné zvětšování a zjišťování katalytické aktivity pomocí modelové reakce. K přípravě vodných roztoků byla použita demineralizovaná voda.

Tabulka č. 2: Použité chemikálie se základními specifikacemi

Název	Vzorec	Molární hmotnost	Výrobce
Chlorid platičitý	PtCl ₄	336,89	Sigma-Aldrich
Hydroxid sodný	NaOH	39,997	Lach-Ner
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Lach-Ner
Benzotriazol	C ₉ H ₉ N ₃	159,19	Penta-Chemicals
Tetrahydridoboritan sodný	NaBH ₄	37,83	Sigma-Aldrich
4-nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	139,11	Lachema
Citronan sodný dihydrát	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	294,10	Lach-Ner

6.2 Přístrojové vybavení

6.2.1 UV-VIS spektrofotometr Specord S600

K záznamu UV-VIS spekter a spekter v rámci kinetických experimentů byl využit přístroj UV-VIS spektrofotometr Specord S600 vyrobený německou firmou Analytik Jena. Součástí spektrofotometru je deuterová lampa jako zdroj UV záření a wolframová lampa jako zdroj viditelného záření. Přístroj je vybavený termostatem, který umožňuje studium katalytického průběhu reakce za různých teplot.

6.2.2 ZetaSizer Nano ZS

Ke zjištění velikosti částic, polydisperzity, intenzity rozptylu světla a korelační funkce byl použit přístroj ZetaSizer Nano ZS od britské firmy Malvern. Přístroj používá metodu dynamického rozptylu světla (viz. kapitola 1.3.3). K vyhodnocení měření byl použit stejnojmenný program, taktéž od firmy Malvern. V mém případě bylo měření pouze orientační, jelikož v případě menších částic jsou výsledky výrazně zkreslené přítomností agregátů.

6.2.3 Transmisní elektronový mikroskop JEM 2100

Ke zjištění skutečné velikosti nanočástic a pořízení jejich snímků obsažených v této práci byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM 2100 (JEOL) nacházející se v RCPTM Olomouc. Výrobce tohoto přístroje je japonská firma JEOL. Snímky byly pořízeny doc. RNDr. Alešem Panáčkem, Ph.D. (KFC, UPOL) a Mgr. Janou Stráskou (RCPTM, UPOL). Snímky byly analyzovány freeware programem ImageJ.

6.2.4 Atomový absorpční spektrofotometr contrAA® 300

Atomový absorpční spektrofotometr contrAA® 300 byl použit pro zjištění obsahu platiny v jednotlivých disperzích. Výrobce tohoto přístroje je německá firma Analytik Jena.

7 Experimentální postupy a výsledky

V této kapitole budou uvedeny pracovní postupy jednotlivých kroků experimentální části této práce společně s přehledem získaných výsledků.

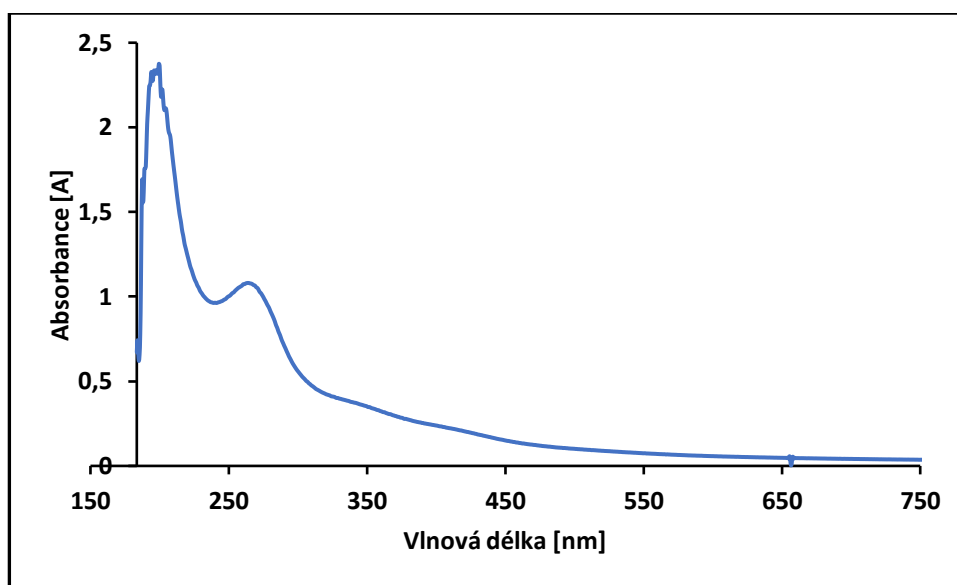
7.1 Příprava nanočástic platiny

Jako výchozí metoda pro přípravu nanočástic byla zvolena tzv. „Alkaline-polyol method“²⁹, založená na redukci platinové soli v ethylenglykolu (EG) podpořenou alkalickým hydroxidem, která se následně upravovala podle výsledků prvotních experimentů. Reakce probíhala za laboratorní teploty.

Ve varné baňce s plochým dnem se za stálého míchání smíchá 2 ml roztoku NaOH v EG o koncentraci $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ s 0,5 ml roztoku benztriazolu v EG o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Reakční směs se pod zpětným chladičem nechá zahřát na $160 \text{ }^\circ\text{C}$ a jakmile

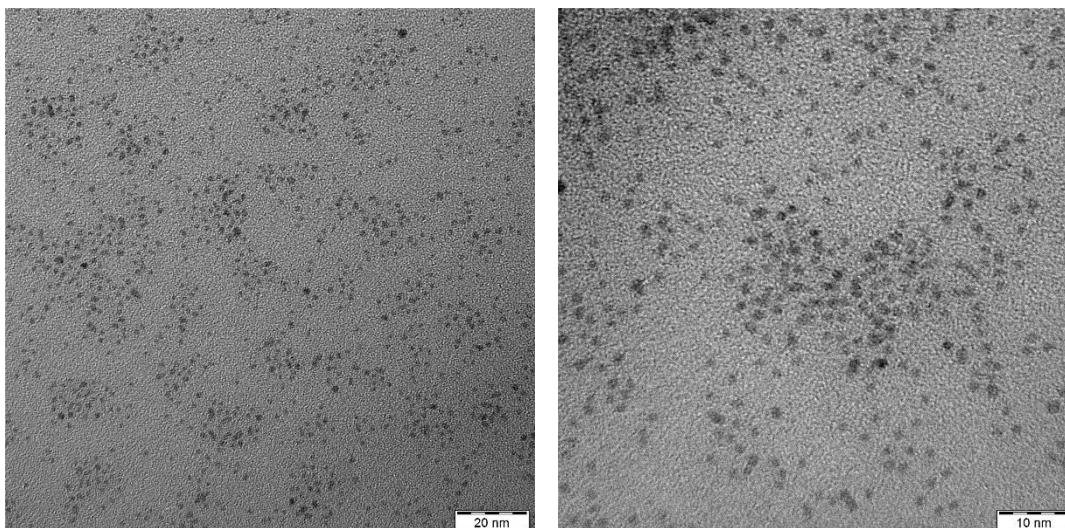
dosáhne této teploty, do reakční směsi se vstříkne 2 ml roztoku PtCl_4 v EG o koncentraci $0,004 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Za stálého míchání a teploty $160 \text{ }^\circ\text{C}$ se nechá reakce běžet a po 30 minutách se ukončí.

Výsledná koloidní disperze byla po několikanásobném naředění vodou analyzována pomocí UV-VIS spektrofotometrie a pomocí dynamického rozptylu světla. Avšak výsledky velikostí částic získané metodou DLS nutno brát pouze jako orientační a skutečná velikost částic byla zjištěna až z vyhodnocení snímků transmisní elektronové mikroskopie.



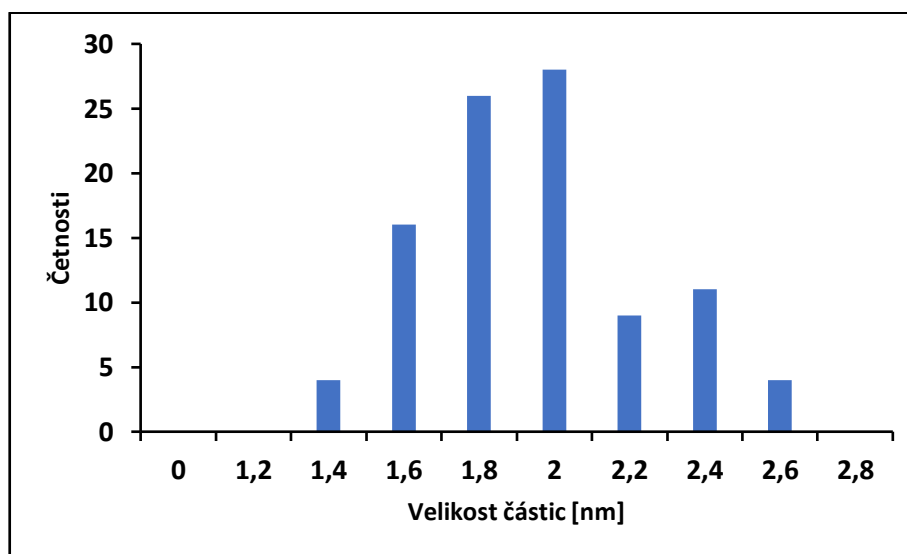
Obrázek 9: UV-VIS spektrum základní disperze platinových nanočástic

V UV-VIS spektru disperze platinových nanočástic (obr. 9, 12, 15 a 18) lze pozorovat absorpční maximum charakteristické pro nanočástice platiny. Toto maximum se nachází okolo vlnové délky 268 nm.



Obrázek 10: TEM snímky základní disperze nanočástic platiny

Po důkladné analýze snímků z transmisní elektronové mikroskopie byla zjištěna průměrná hodnota velikosti částic v této základní disperzi $2,05 \pm 0,286$ nm (proměřeno bylo 100 částic).



Obrázek 11: Distribuční diagram základní disperze nanočástic platiny

Z distribučního diagramu můžeme vyčíst, že největší frakce částic je opravdu v rozmezí 1,8–2,2 nm.

7.2 Zvětšování nanočástic platiny

Zvětšování platinových nanočástic bylo prováděno přidáváním různě koncentrovaných roztoků PtCl_4 do připravené základní disperze. Bylo nutné optimalizovat přídávky soli platiny, zejména proto, aby nebyla vyvolána další nukleace a co možná nejvíce přidané platiny bylo využito ke zvětšení nanočástic původních.

Jako základ pro zvětšování se použije připravená základní disperze platinových nanočástic (viz. kapitola 7.1.). K polovině této základní disperze se přidá do varné baňky 2 ml EG a 0,5 ml roztoku benzotriazolu o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Reakční směs se za stálého míchání přivede na teplotu $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Za těchto podmínek je možné do reakce vstříknout méně koncentrovaný roztok PtCl_4 . Po přidání roztoku se nechá reakce 15 minut běžet. Přídavek opakujeme $3\times$. Poté se z reakční směsi odebere polovina a zbývající polovina se podrobí dalšímu zvětšení. Přídávky do odebrané poloviny provádíme, než dosáhneme požadované koncentrace.

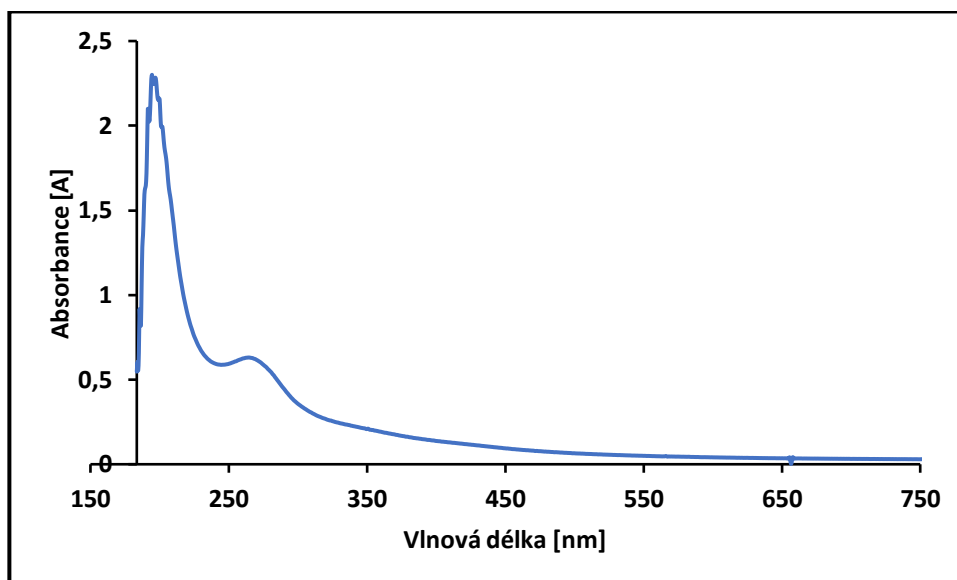
Tabulka č. 3: Jednotlivé zvětšovací kroky

Krok	Základ	1	2	3
c(Pt) v přídávku [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	-	0,0032	0,0048	0,008
Počet přídávků	-	4	4	4
V přídávku [ml]	-	0,5	0,5	0,5

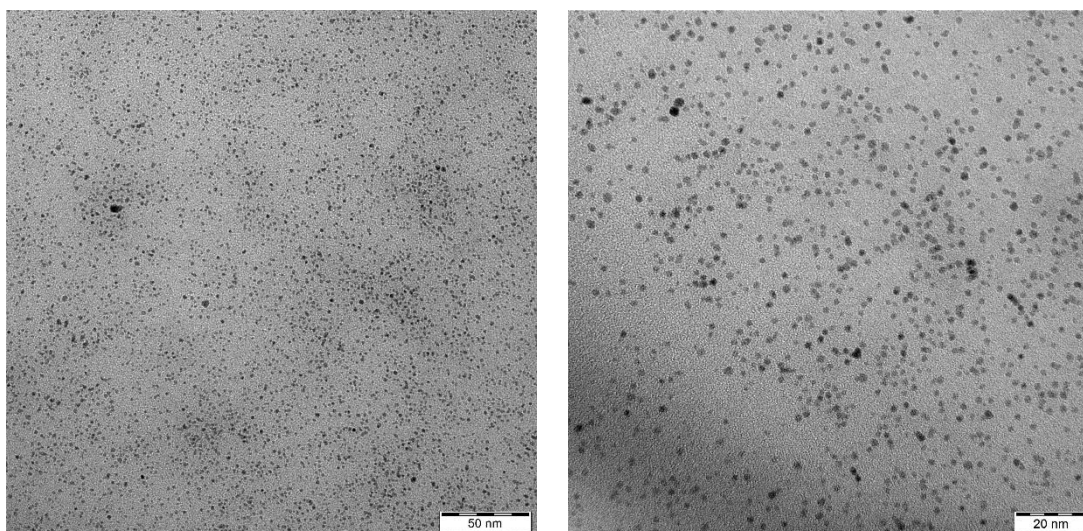
S odebranou polovinou každé disperze byla provedena analýza TEM, ze které následně byly vyhodnoceny průměrné velikosti částic v disperzi. Následně byla zkoumána katalytická aktivita všech připravených nanočástic.

Krok 1

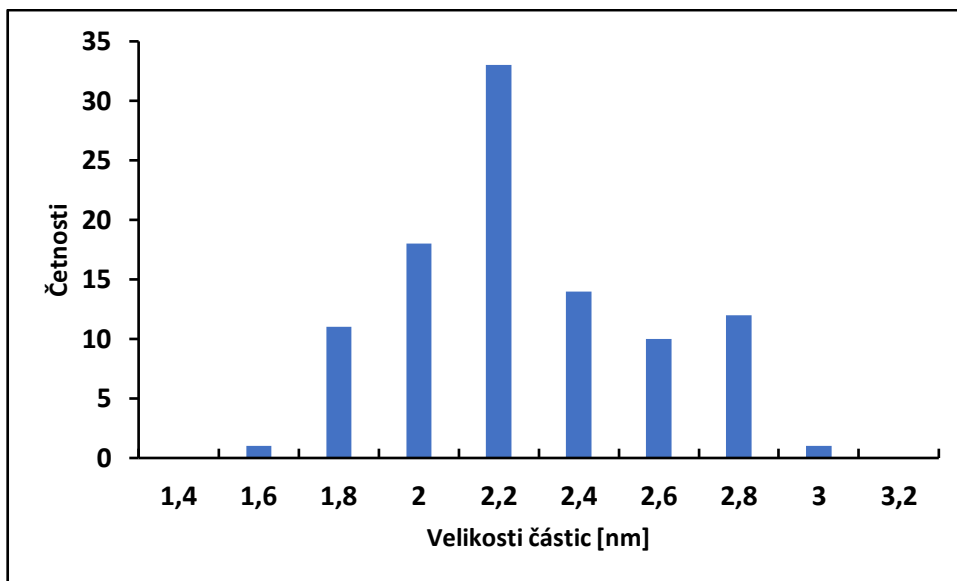
Připravená disperze, která by měla obsahovat zvětšené nanočástice, byla podrobena transmisní elektronové mikroskopii (obr. 13). Zjištěná průměrná velikost částic byla $2,36 \pm 0,306$ nm (proměřeno bylo 100 částic).



Obrázek 12: UV-VIS spektrum disperze nanočástic platiny pro zvětšovací krok 1



Obrázek 13: TEM snímky disperze nanočástic platiny ze zvětšovacího kroku 1

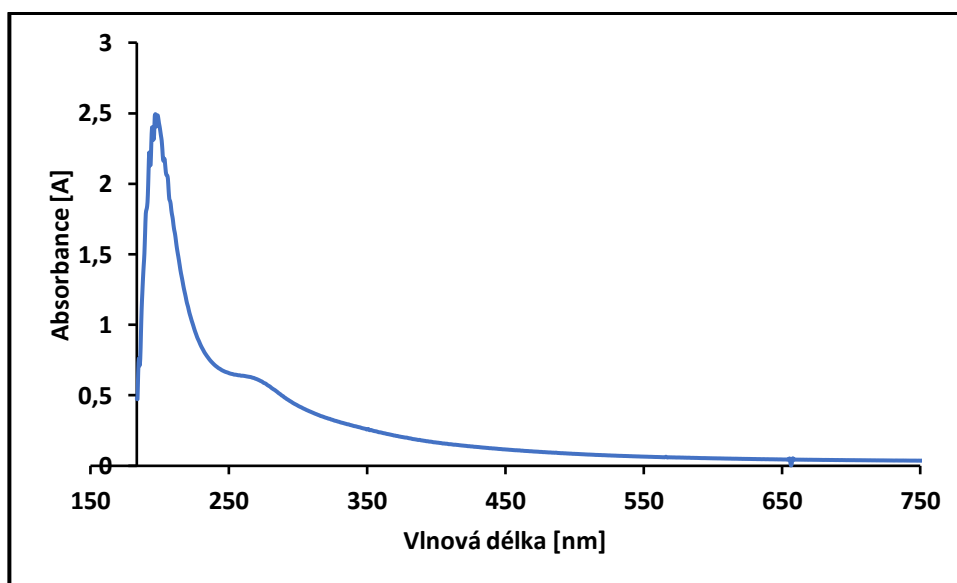


Obrázek 14: Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro zvětšovací krok 1

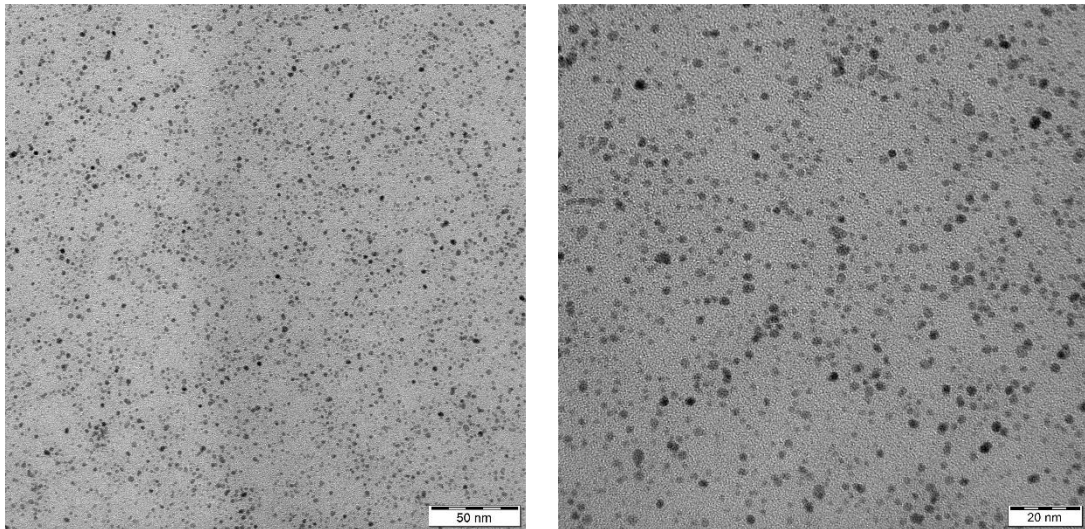
Z distribučního diagramu lze vyčíst, že převážná frakce částic se pohybuje v rozmezí 2,2–2,4 nm.

Krok 2

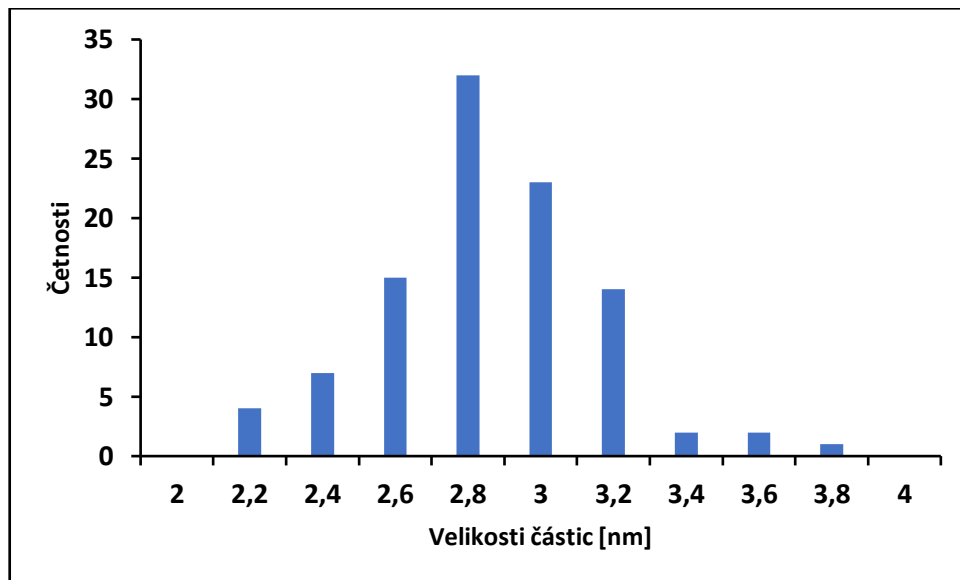
Na obrázku 16 jsou uvedeny TEM snímky disperze po druhém zvětšovacím kroku. Po analýze snímků byla zjištěna průměrná velikost částic $2,95 \pm 0,289$ nm (proměřeno bylo 100 částic).



Obrázek 15: UV-VIS spektrum disperze platinových nanočástic pro zvětšovací krok 2



Obrázek 16: TEM snímky disperze nanočástic platiny ze zvětšovacího kroku 2

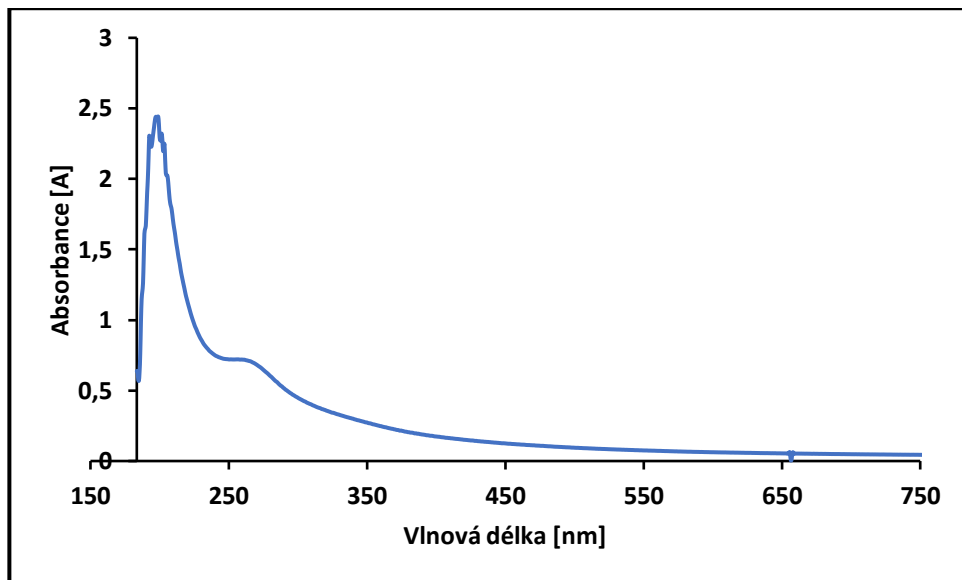


Obrázek 17: Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro zvětšovací krok 2

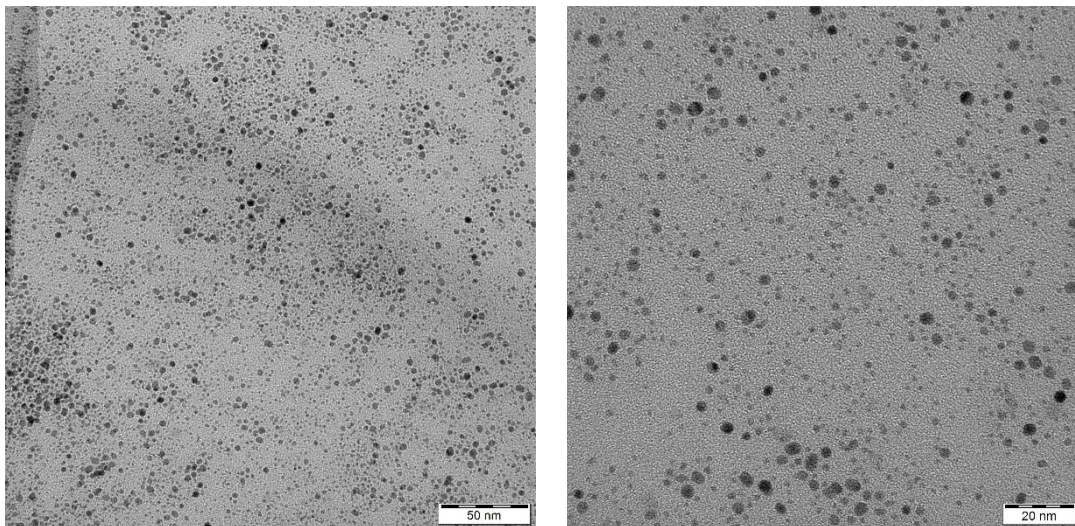
Z distribučního diagramu lze vyčíst, že převážná frakce částic se pohybuje v rozmezí 2,8–3,2 nm.

Krok 3

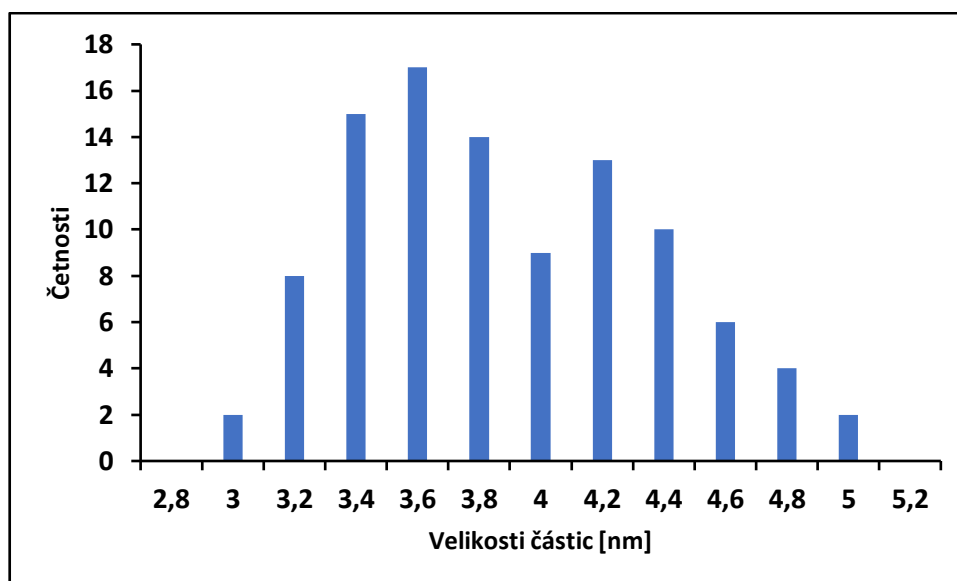
Z obrázku 19 je vidět, že při posledním zvětšovací kroku nastala největší změna ve velikosti částic. Průměrná hodnota částic dosahuje $3,97 \pm 0,487$ nm (proměřeno bylo 100 částic).



Obrázek 18: UV-VIS spektrum disperze platinových nanočástic pro zvětšovací krok 3



Obrázek 19: TEM snímky disperze nanočástic platiny ze zvětšovacího kroku 3



Obrázek 20: Distribuční diagram disperze platinových nanočástic pro zvětšovací krok 3

Na distribučním diagramu vidíme, že distribuce velikostí částic je už širší než u předchozích zvětšovacích kroků. Částice jsou v rozmezí velikosti 3,2–4,6 nm. Tato poněkud širší distribuce částic je pravděpodobně způsobena vyšší koncentrací přísadků roztoku PtCl_4 , což může vést k nukleaci nových zárodečných center růstu.

Jednotlivé disperze byly po rozpuštění v lučavce královské a patričním zředění proměřeny metodou atomové absorpční spektroskopie za účelem zjištění koncentrací platiny v každé disperzi.

Tabulka č. 4: Koncentrace Pt v připravených disperzích

Disperze	Základní	1. krok	2. krok	3. krok
Koncentrace [mg/l]	622,2	393	667,8	1222

7.3 Katalytická aktivita nanočástic platiny

Pro zjištění katalytické aktivity různě velkých nanočástic platiny v jednotlivých disperzích byla použita stejná modelová reakce. Jedná se o redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol za pomoci NaBH_4 . Průběh reakce byl sledován pomocí UV-VIS spektrofotometru, protože 4-nitrofenol vykazuje absorpční maximum při vlnové délce cca 400 nm a redukovaná forma 4-aminofenol okolo 300 nm.

Pro experimenty bylo tedy nutné si připravit zásobní roztok 4-nitrofenolu o koncentraci $0,0015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, který byl použit pro všechny experimenty. Taktéž bylo

nutné připravit roztok NaBH_4 o koncentraci $0,008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, který se však musel připravit před každou reakcí znovu, protože jeho redukční účinky se s časem mění. Roztok NaBH_4 je nutné nechat 20 minut odstát, protože právě po 20 minutách nabývá nejlepších redukčních vlastností.

Pro samotnou reakci v křemenné kyvetě bylo smícháno 0,03 ml disperze nanočástic (ředění viz. tabulka č. 4), 0,09 ml roztoku 4-nitrofenolu a 1,28 ml demineralizované vody.

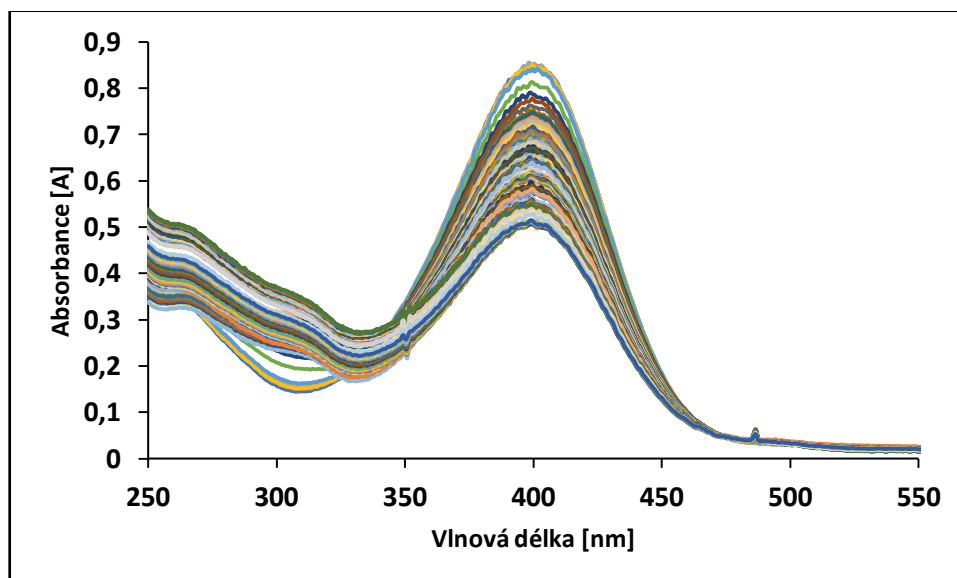
Kyveta s reakční směsí se umístí do UV-VIS spektrofotometru a po nastavení příslušných parametrů do směsi přidáme 1,6 ml roztoku NaBH_4 , a ihned spustíme měření.

Samotný experiment probíhá v intervalu vlnových délek 250–550 nm a trvá 30 minut, přičemž dílčí měření probíhá každých 10 sekund. Experiment probíhá za laboratorní teploty, což poměrně usnadňuje situaci, protože není třeba kyvetu jakkoliv temperovat.

Nevýhoda NaBH_4 jako redukčního činidla jsou uvolňující se bublinky vodíku usazující se na stěnách kyvety, které posunují hodnoty naměřených absorbancí. Proto je nutné provést korekci hodnot u naměřených spekter na nulovou absorbanci při vlnové délce 550 nm.

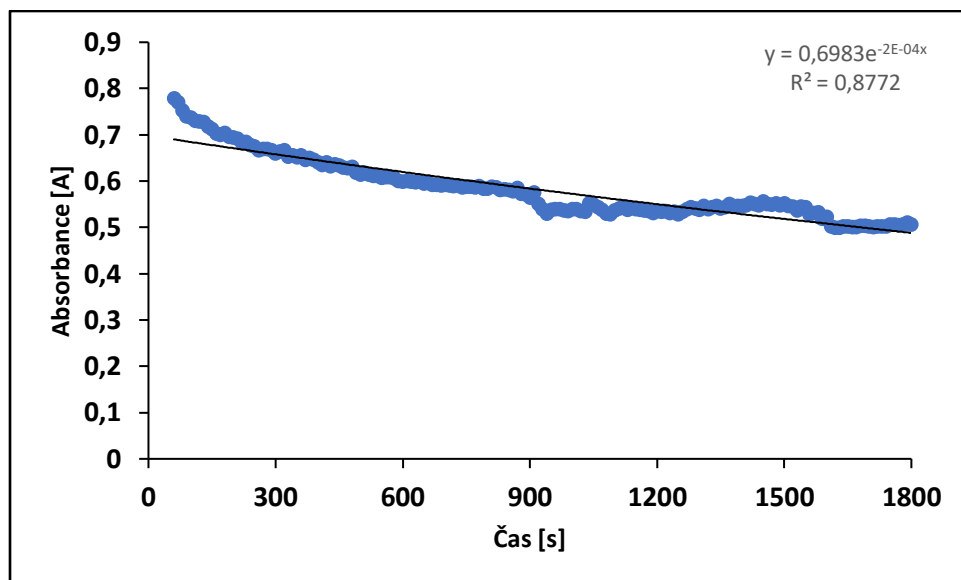
Pro každou disperzi bylo provedeno několik sérií měření, ze kterých byla následně zjištěna průměrná hodnota rychlostní konstanty.

Základní disperze



Obrázek 21: Katalytická aktivita základní disperze nanočástic platiny

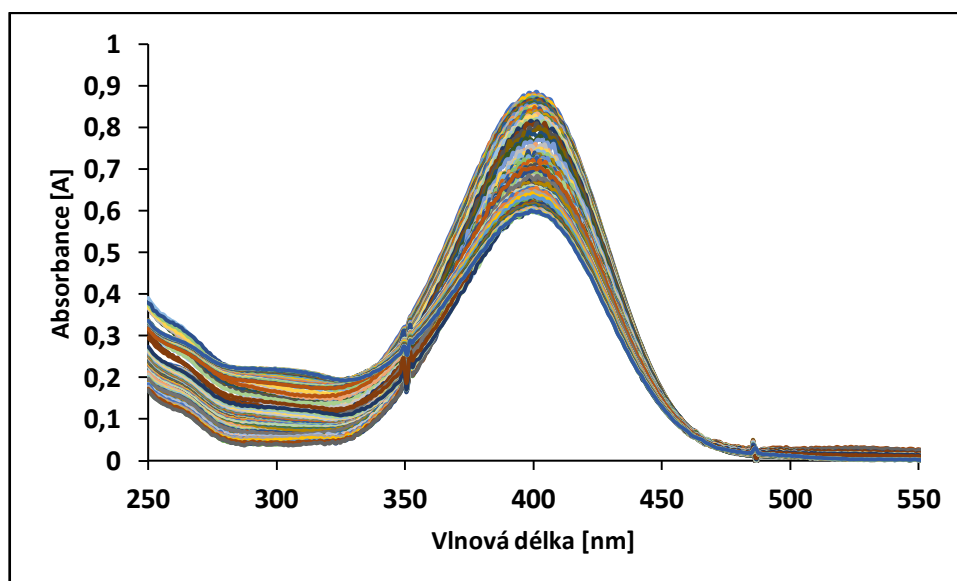
V grafu (obr. 21) si lze všimnout menšího píku v oblasti okolo 270 nm. Tento pík patří katalyzátoru a objevuje se ve všech spektrech reakcí katalyzovaných tímto katalyzátorem.



Obrázek 22: Změna absorbance při katalytické redukci nitrofenolu (měřeno při $\lambda=400$ nm, základní disperze nanočástic platiny)

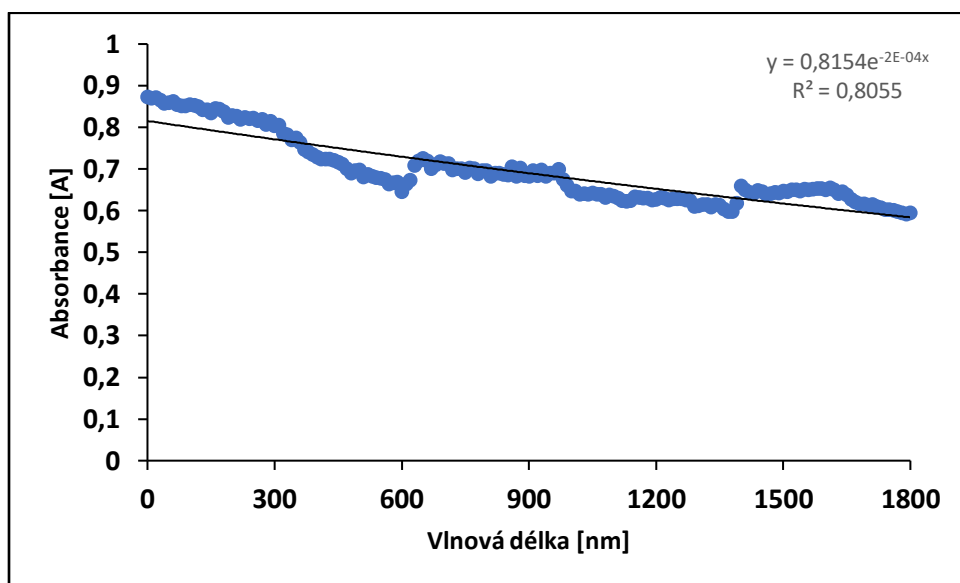
V grafu (obr. 22) vidíme, jak klesala absorbance s časem neboli jak rychle běžela reakce. Hodnoty jsou proloženy exponenciální spojnicí trendu a z její rovnice můžeme vyčíst rychlostní konstantu reakce, která je v tomto případě $0,0002 \text{ s}^{-1}$.

Zvětšovací krok 1



Obrázek 23: Katalytická aktivita disperze platinových nanočástic po prvním zvětšení

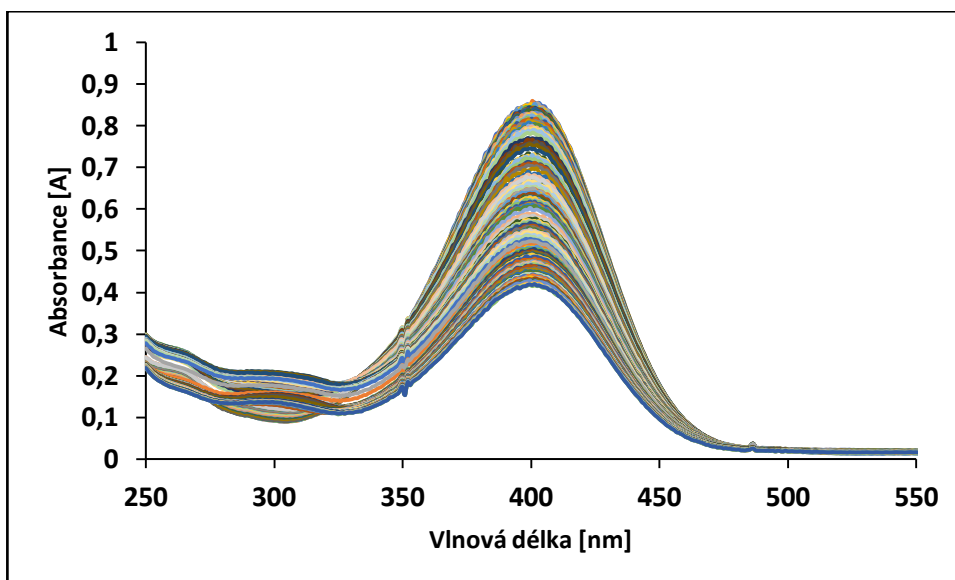
Graf (obr. 23) znázorňuje průběh reakce katalyzované disperzí nanočástic platiny po prvním zvětšovací krok.



Obrázek 24: Změna absorbance při katalytické redukci nitrofenolu (měřeno při $\lambda=400$ nm, disperze nanočástic platiny po zvětšovacím kroku 1)

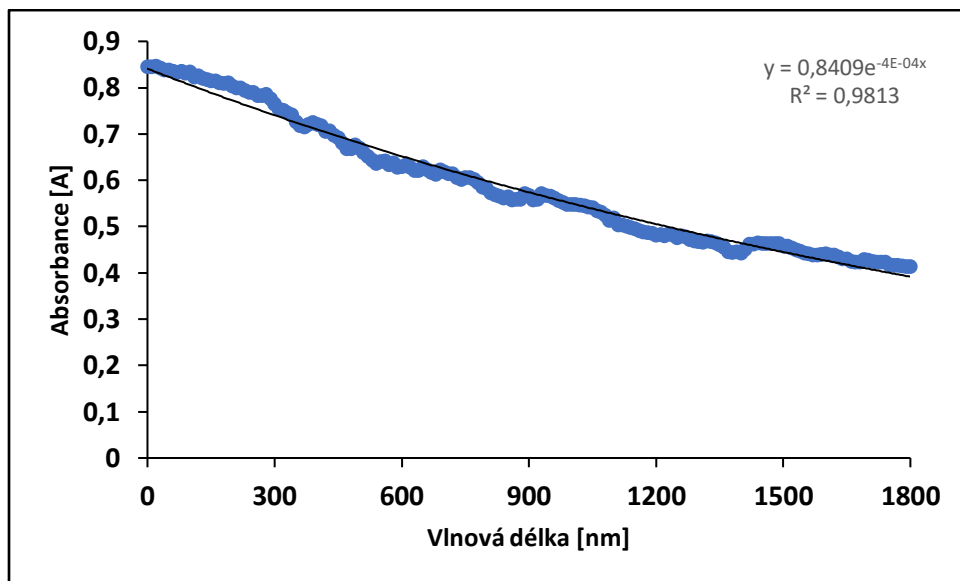
Rychlostní konstanta této reakce má hodnotu $0,0002 \text{ s}^{-1}$.

Zvětšovací krok 2



Obrázek 25: Katalytická aktivita disperze platinových nanočástic po druhém zvětšení

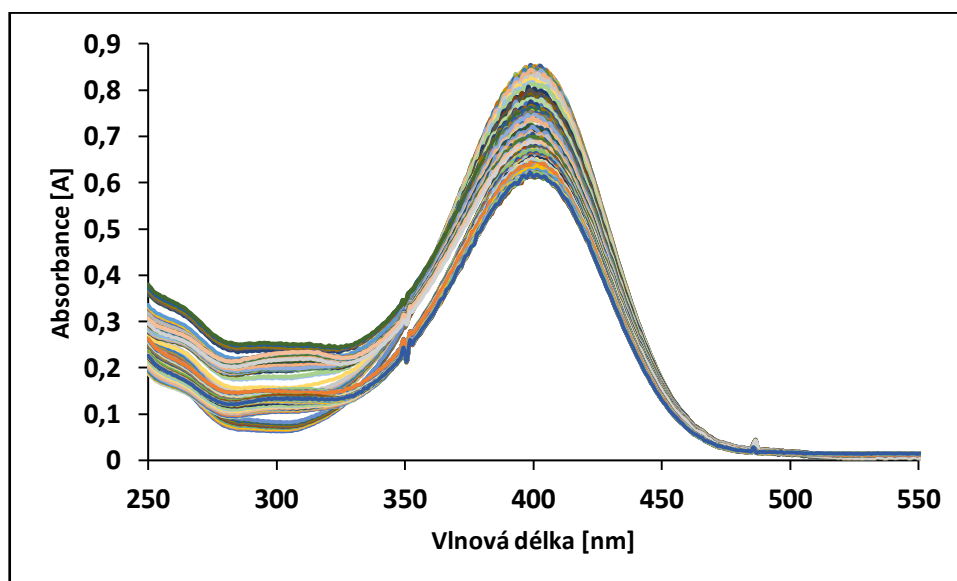
Graf (obr. 25) znázorňuje průběh reakce katalyzované disperzí nanočástic platiny po druhém zvětšovací krok.



Obrázek 26: Změna absorbance při katalytické redukci nitrofenolu (měřeno při $\lambda=400$ nm, disperze nanočástic platiny po zvětšovací krok 2)

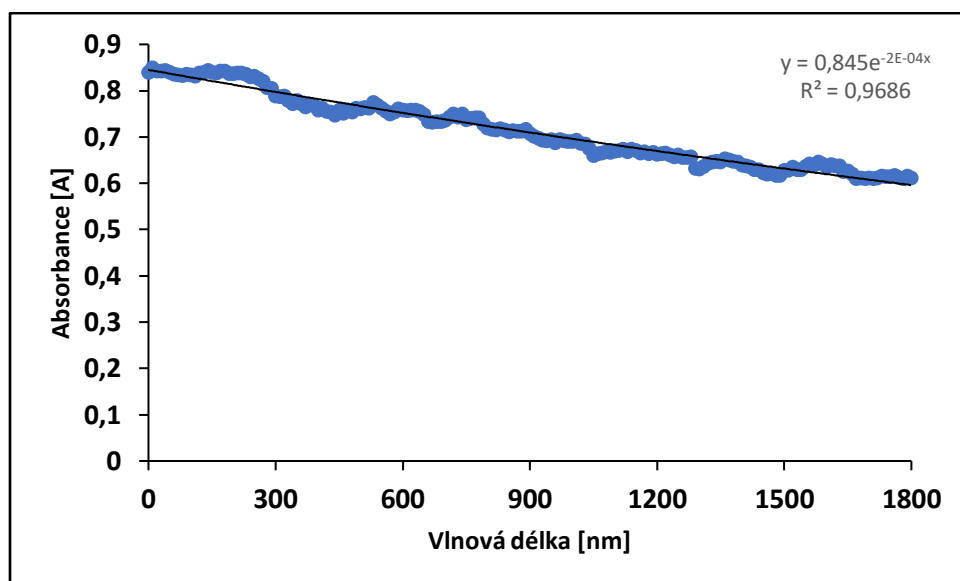
Rychlostní konstanta této reakce má hodnotu $0,0004 \text{ s}^{-1}$

Zvětšovací krok 3



Obrázek 27: Katalytická aktivita disperze platinových nanočástic po třetím zvětšení

Graf (obr. 27) znázorňuje průběh reakce katalyzované disperzí nanočástic platiny po třetím zvětšovací kroku.



Obrázek 28: Změna absorbance při katalytické redukci nitrofenolu (měřeno při $\lambda=400$ nm, disperze nanočástic platiny po třetím zvětšení)

Rychlostní konstanta této reakce má hodnotu $0,0002 \text{ s}^{-1}$.

7.4 Slepé cesty syntézy nanočástic platiny

Přesně podle publikace²⁹ byla provedena série pokusů na mikrovlnném reaktoru (KOCH UPOL), avšak výsledky se nelišily natolik, že by bylo nutné pracovat na mikrovlnném reaktoru stále, proto byla zvolena upravená metoda (viz kapitola 7.1).

Metoda z této publikace byla upravována mnoha způsoby, než došlo k optimalizaci pro účely této práce. Byly prováděny změny v koncentraci a přísadách alkalického hydroxidu, počínaje pokusem úplně bez hydroxidu. Změny v koncentraci a přísadách byly prováděny také u platičité soli, a to z důvodu efektivity pokusu a také šetření chemikálií. Upravována byla samozřejmě také teplota a doba průběhu reakce. Pokus byl proveden při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$, **$160 \text{ }^\circ\text{C}$** a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, při časech 15 minut, **30 minut** a 60 minut.

Připravené disperze ale stále vykazovaly vysokou hodnotu polydisperzity způsobenou očividně agregací nanočástic. Bylo tedy nutné najít pro disperzi vhodný stabilizátor, který nevlivní samotnou redukci a bude rozpustný v redukčním činidle (ethylenglykol). Na základě této potřeby byla provedena série pokusů s různými stabilizátory a po analýze výsledků byl jako nejvhodnější stabilizátor zvolen benzotriazol.

Ve zvětšovací krocích bylo nutno vyzkoušet také spoustu různých koncentrací a objemů přísad roztoku platičité soli, než se dosáhlo optima. Bylo nutno zajistit, aby přísad nebyl tak nízký, že by se neprojevil, ale nesměl být ani tak vysoký, že by zavinil

sekundární nukleaci. Cíl byl, aby co možná největší část přidané platiny byla uplatněna ke zvětšení již přítomných částic. Podobně jako u samotné přípravy se měnila také teplota a doba reakce, než se dosáhlo optima. U teploty byly vyzkoušeny stejné teploty jako u přípravy a optimální teplota byla také 160 °C, ale doba průběhu reakce se zkrátila na 15 minut.

8 Diskuze

8.1 Příprava a zvětšování

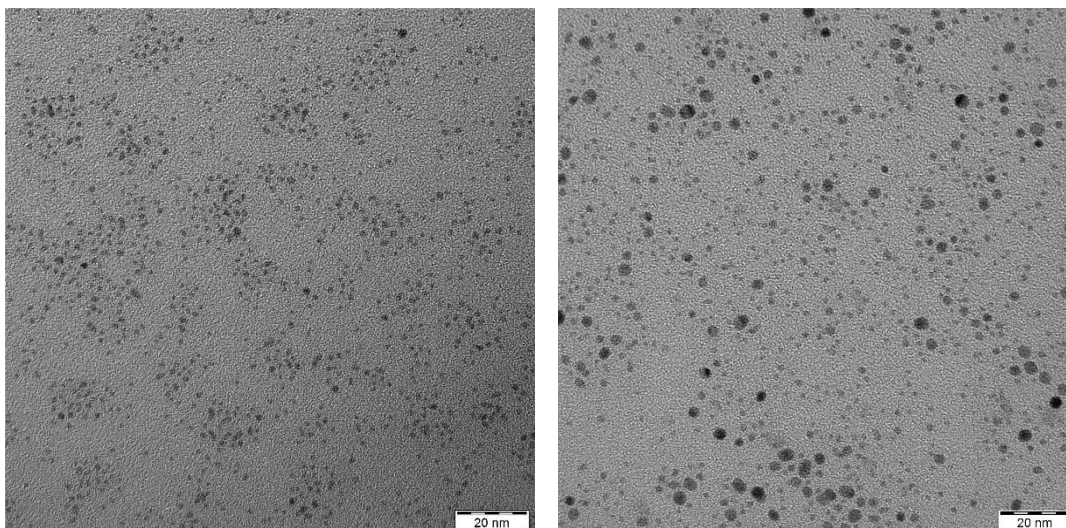
Výše uvedeným způsobem (polyolová metoda, kap. 7.1) se podařilo připravit disperzi platinových nanočástic, u které byla pomocí TEM analýzy zjištěna průměrná velikost 2,05 nm se směrodatnou odchylkou 0,286. Tato disperze byla podrobena třem zvětšovacími kroky.

Za využití postupných přídavek soli platiny byly provedeny tři zvětšovací kroky (kap. 7.2), každý s jiným přidaným množstvím platiny. V tabulce č. 5 jsou shrnuty průměrné velikosti a směrodatné odchylky pro připravené nanočástice v jednotlivých disperzích. V tabulce č. 5 je také průměrná velikost částic změřená metodou DLS, aby byl zřetelný rozdíl mezi přesností obou měřících metod.

Tabulka č. 5: Průměrné hodnoty velikostí a sm. odchylky jednotlivých disperzí

Krok	Průměrná velikost [nm]	Směrodatná odchylka	Průměrná velikost [nm]
	TEM		DLS
0	2,05	0,286	261,30
1	2,36	0,306	11,70
2	2,95	0,289	98,73
3	3,97	0,487	7,53

Pro lepší představu je zde srovnání TEM snímků základní disperze a posledního zvětšovacího kroku (obr. 29). Je pouhým okem viditelné, že došlo téměř ke dvojnásobnému zvětšení částic.



Obrázek 29: Porovnání zvětšených a základních částic

8.2 Katalytická aktivita

Katalytická aktivita je při heterogenní katalýze závislá na velikosti povrchu heterogenního katalyzátoru, a tedy i na velikosti katalytických částic. V následující tabulce jsou uvedeny zjištěné hodnoty rychlostních konstant pro modelovou reakci, použitou pro studium katalytické aktivity různě velkých nanočástic platiny. Protože ale katalyzátor nebyl přidán ve stejné koncentraci, byly zjištěné hodnoty rychlostních konstant přepočteny na jednotkové množství katalyzátoru. Pomocí koncentrací zjištěných metodou AAS (tabulka č. 4) byla zjištěna hmotnost platiny v každé reakční směsi a s pomocí tohoto údaje byla určena hodnota k_{pr}/g .

Tabulka č. 6: Shrnutí výsledků katalytické aktivity

Krok	$k [s^{-1}]$			$k_{pr} [s^{-1}]$	$k_{pr}' [s^{-1} \cdot g^{-1}]$	Prům. velikost [nm]
Základ	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	53,6	$2,05 \pm 0,286$
1	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	119	$2,36 \pm 0,306$
2	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	200	$2,95 \pm 0,289$
3	0,0003	0,0002	0,0002	0,00023	124,4	$3,97 \pm 0,487$

k ... zdánlivá rychlostní konstanta z aproximace kinetikou prvního řádu

k_{pr} ... průměrná rychlostní konstanta

k_{pr}' ... rychlostní konstanta vztahovaná na gram katalyzátoru

Jak je zřejmé z tabulky č. 6, hodnota k_{pr} po prvních dvou zvětšovacích krocích stoupá, avšak po třetím kroku zase klesne. Tato skutečnost může být způsobena velmi širokou distribucí jednotlivých velikostních frakcí částic (obr. 16). Tento výsledek naznačuje, že v oblasti velmi malých nanočástic nemusí být zachován růst katalytické aktivity s poklesem velikosti nanočástic.

Za zmínku stojí, že nanočástice platiny připravené tímto způsobem nevykazují téměř žádnou iniciační periodu a katalyzují reakci od okamžiku smíchání všech reaktantů.

9 Závěr

Tato bakalářská práce se věnovala problematice přípravy platinových nanočástic, jejich následnému řízenému zvětšování a jejich katalytické aktivitě. Cílem práce bylo optimalizovat metodu pro přípravu stabilních platinových nanočástic, vyvinout metodu pro jejich řízené zvětšování a následně pomocí katalytických experimentů zjistit, jak se mění katalytická aktivita platinových nanočástic o různých velikostech.

Platinové nanočástice byly připraveny upravenou polyolovou metodou, která spočívá v redukci platičité soli (PtCl_4) v ethylenglykolu za podpory alkalického hydroxidu (NaOH) v přítomnosti stabilizátoru (benzotriazol). Tímto způsobem se podařilo připravit nanočástice platiny o průměrné velikosti $2,05 \pm 0,286$ nm.

Připravená disperze platinových nanočástic byla následně podrobena několika zvětšovacími kroky za účelem dosažení různých velikostí nanočástic. Kromě základní disperze ($2,05 \pm 0,286$ nm) bylo dosaženo dalších velikostí, a to pro 1. krok ($2,36 \pm 0,306$ nm), 2. krok ($2,95 \pm 0,289$ nm) a 3. krok ($3,97 \pm 0,487$ nm).

U připravených disperzí nanočástic platiny byla následně studována jejich katalytická aktivita. Jako modelová reakce pro katalytické experimenty byla zvolena redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol tetrahydridoboritanem sodným za laboratorní teploty. Pro každou disperzi byla následně vypočítána rychlostní konstanta, a to podle reakční kinetiky pseudoprvního řádu.

Po porovnání rychlostních konstant vztažených na gram katalyzátoru je možné říct, že s rostoucí velikostí částic roste jejich katalytická aktivita, což je v rozporu s klasickým pojetím růstu katalytické aktivity se zmenšováním se nanočástic. Nejlepší katalytické vlastnosti vykazovala disperze platinových nanočástic o průměrné velikosti 2,95 nm. Pro ověření tohoto jevu bude třeba provést další experimenty s širším rozsahem velikostí nanočástic.

10 Summary

This bachelor thesis was focused on the issue of preparation of platinum nanoparticles, their subsequent controlled enlargement and their catalytic activity. The aim of the work was to optimize the method for the preparation of stable platinum nanoparticles, to develop a method for their controlled enlargement and then determine by use of catalytic experiments the change in catalytic activity of differently sized platinum nanoparticles.

Platinum nanoparticles were prepared by a modified polyol method, which is based on the reduction of the platinum salt (PtCl_4) in ethylene glycol supported by alkali hydroxide (NaOH) in the presence of a surfactant (benzotriazole). This approach was used to prepare platinum nanoparticles with an average size of 2.05 ± 0.286 nm.

The prepared platinum nanoparticle dispersion was then subjected to several enlargement processes in order to obtain various nanoparticle sizes. In addition to the basic dispersion (**2.05 ± 0.286 nm**), other sizes were achieved for step 1 (**2.36 ± 0.306 nm**), step 2 (**2.95 ± 0.289 nm**) and step 3 (**3.97 ± 0.487 nm**).

Afterwards, the catalytic activity was studied in the prepared dispersions of platinum nanoparticles. The reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol with sodium borohydride at laboratory temperature was chosen as a model reaction for the catalytic experiments. A rate constant was then calculated for each dispersion size according to pseudo-first order kinetics.

After comparing the rate constants per gram of catalyst, it can be suggested that with increasing particle size the catalytic activity of dispersions increases, which is in contrast with the classical concept of growth of catalytic activity with decreasing nanoparticle size. The best catalytic properties were observed for the basic dispersion of platinum nanoparticles with an average size of 2.95 nm. To verify this phenomenon, further experiments with wider range of nanoparticle sizes would be needed.

Seznam použité literatury

1. IUPAC. Schulze-Hardy Rule. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition* 1997 (1997).
2. Takeo, M. *Disperse systems*. (Wiley-VCH, 1999).
3. Bartovská, L. & Šišková, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. (VŠCHT-Praha, 2005).
4. Wu, A. R. & Yu, L. There's plenty of room at the bottom of a cell. *Chem. Eng. Prog.* **113**, (2017).
5. Historie a současnost nanotechnologie. Available at: <https://www.nanoprotech.cz/historie-a-soucasnost-nanotechnologie/>. (Accessed: 26th September 2019)
6. Wang, Z. L. Characterization of Nanophase Materials. *Part. Part. Syst. Charact.* **18**, 142–165 (2001).
7. Dohnalová, L. & Dohnal, V. Nanočástice a jejich toxicita. *Chem. List.* **109**, 444–450 (2015).
8. Ahmadi, T. S., Wang, Z. L., Green, T. C., Henglein, A. & El-Sayed, M. A. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. *Science (80-.)*. **272**, 1924 LP – 1925 (1996).
9. Metallic Nanoparticles, part II (Top- Down and Bottom-Up) - Nanografi Nano Technology. Available at: <https://nanografi.com/blog/metallic-nanoparticles-part-ii-top-down-and-bottomup/>. (Accessed: 22nd October 2019)
10. Bartovská, L. & Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. (VŠCHT-Praha, 2005).
11. Almayahi, B. A. & Alhousseini, L. B. Synthesis and applications of silver nanoparticles on bacterial pathogens activity. *Int. J. ChemTech Res.* **9**, 287–298 (2016).
12. Kvítek, L., Pucek, R., Panáček, A. & Soukupová, J. Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace. *NanoCon2009* (2009).
13. Pucek, R. & Kiliánová, M. *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*. (UPOL, 2013).
14. Mehr, F. P., Khanjani, M. & Vatani, P. Synthesis of nano-Ag particles using sodium borohydride. *Orient. J. Chem.* **31**, 1831–1833 (2015).
15. Karlík, M. Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů. *Čs. Čas.Fyz* **55**, 457–464 (2005).
16. Wang, Z. L. *Characterization of Nanophase Materials*. (Wiley-VCH, 2000).
17. Reyes-Gasga, J., Tehuacanero-Núñez, S., Montejano-Carrizales, J., Gao, X. & Yacaman, M. Analysis of the contrast in icosahedral gold nanoparticles. *Top. Catal.* **46**, 23–30 (2007).
18. Králová, M. Brownův pohyb | Eduportál Techmania. Available at: <https://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/struktura-latek/kineticka-teorie-latek/brownuv-pohyb>. (Accessed: 24th October 2019)
19. Nobbmann, U. *et al.* Dynamic light scattering as a relative tool for assessing the molecular integrity and stability of monoclonal antibodies. *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* **24**, 117–28 (2007).

20. Kvítek, L. Metody studia koloidních soustav. 1–32 (2006).
21. Hainschwang, T. Gemstone Analysis by Spectroscopy. *Elsevier* 18–24 (2017).
22. Kunduru, K. R. *et al.* Nanotechnology for water purification: applications of nanotechnology methods in wastewater treatment. *Water Purification* (2017).
23. Stwertka, A. *A guide to the elements*. (Oxford University press, 2002).
24. Kvítek, L. Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra. (Palacky University, 2008).
25. Mafuné, F., Kohno, J. Y., Takeda, Y. & Kondow, T. Formation of stable platinum nanoparticles by laser ablation in water. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4218–4223 (2003).
26. Cueto, M. *et al.* Platinum nanoparticles prepared by laser ablation in aqueous solutions: Fabrication and application to laser desorption ionization. *J. Phys. Chem. C* **115**, 22217–22224 (2011).
27. Wu, S., Zhu, Z., Siepenkötter, T. & Guo, X. Platinum nanoparticles generated in spherical polyelectrolyte brushes and their high catalytic activity. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **7**, 886–891 (2012).
28. Malik, M. A., Wani, M. Y. & Hashim, M. A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. 1st Nano Update. *Arab. J. Chem.* **5**, 397–417 (2012).
29. Quinson, J. *et al.* Investigating Particle Size Effects in Catalysis by Applying a Size-Controlled and Surfactant-Free Synthesis of Colloidal Nanoparticles in Alkaline Ethylene Glycol: Case Study of the Oxygen Reduction Reaction on Pt. *ACS Catal.* **8**, 6627–6635 (2018).
30. Filipová, Z., Kratošová, G., Schröfel, A. & Mašláň, M. *Biosyntéza nanomateriálů*. (Univerzita Palackého, 2012).
31. Hebbalalu, D., Lalley, J., Nadagouda, M. N. & Varma, R. S. Greener techniques for the synthesis of silver nanoparticles using plant extracts, enzymes, bacteria, biodegradable polymers, and microwaves. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **1**, 703–712 (2013).
32. Varma, R. S. Greener and sustainable trends in synthesis of organics and nanomaterials. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 5866–5878 (2016).
33. Thirumurugan, A., Aswitha, P., Kiruthika, C., Nagarajan, S. & Christy, A. N. Green synthesis of platinum nanoparticles using *Azadirachta indica* - An eco-friendly approach. *Mater. Lett.* **170**, 175–178 (2016).
34. Rezayat, M., Blundell, R. K., Camp, J. E., Walsh, D. A. & Thielemans, W. Green one-step synthesis of catalytically active palladium nanoparticles supported on cellulose nanocrystals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 1241–1250 (2014).
35. Lengke, M. F., Fleet, M. E. & Southam, G. Synthesis of platinum nanoparticles by reaction of filamentous cyanobacteria with platinum(IV)-chloride complex. *Langmuir* **22**, 7318–7323 (2006).
36. Jia, L., Zhang, Q., Li, Q. & Song, H. The biosynthesis of palladium nanoparticles by antioxidants {in *Gardenia jasminoides* Ellis: long lifetime nanocatalysts for p-nitrotoluene hydrogenation. *Nanotechnology* **20**, 385601 (2009).
37. Atkins, P. W., De Paula, J. & Bartovská, L. *Fyzikální chemie*. (VŠCHT /Praha, 2013).
38. Bartovská, L. Chemická kinetika. *Ver. 1.0 VŠCHT Praha* 207–215 (2008).
39. Bartovská, L. Katalyzované reakce. Available at: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/Kin-teorie/6-KatalyzovaneReakce.pdf>. (Accessed: 19th November 2019)
40. Irvine, W. M. Langmuir-Hinshelwood Mechanism. in *Encyclopedia of*

- Astrobiology* (eds. Gargaud, M. et al.) 905 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
41. Irvine, W. M. Eley--Rideal Mechanism. in *Encyclopedia of Astrobiology* (eds. Gargaud, M. et al.) 485 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
 42. Mei, Y. *et al.* High catalytic activity of platinum nanoparticles immobilized on spherical polyelectrolyte brushes. *Langmuir* **21**, 12229–12234 (2005).
 43. Dhananjayan, B. leaves mediated palladium nanoparticles Catalytic reduction in 4-nitrophenol using *Actinodaphne madraspatana* Bedd leaves- mediated palladium nanoparticles. (2018).
 44. Seo, Y. S. *et al.* Catalytic reduction of 4-nitrophenol with gold nanoparticles synthesized by caffeic acid. *Nanoscale Res. Lett.* (2017).
 45. Ho Lee, J., Kyu Hong, S. & Bae Ko, W. Reduction of 4-Nitrophenol Catalyzed by Platinum Nanoparticles Embedded into Carbon Nanocolloids. **23**, 2347–2350 (2011).

Seznam obrázků

Obrázek 1: Graf závislosti absorpance na vlnové délce pro stříbrné nanočástice ¹⁴	13
Obrázek 2: Snímek nanočástice z HRTEM ¹⁷	14
Obrázek 3: Zobrazení Brownova pohybu částic ¹⁸	15
Obrázek 4: Korelogram	15
Obrázek 5: TEM snímek nanočástic Pt, připravených laserovou ablací ²⁵	20
Obrázek 6: Znázornění rozdílu rychlosti katalyzované a nekatalyzované reakce ³⁹	26
Obrázek 7: Langmiur-Hinselwoodův mechanismus heterogenní katalýzy	27
Obrázek 8: Eley-Ridealův mechanismus heterogenní katalýzy.....	27
Obrázek 9: UV-VIS spektrum základní disperze platinových nanočástic	31
Obrázek 10: TEM snímky základní disperze nanočástic platiny	32
Obrázek 11: Distribuční diagram základní disperze nanočástic platiny	32
Obrázek 12: UV-VIS spektrum disperze nanočástic platiny pro zvětšovací krok 1	34
Obrázek 13: TEM snímky disperze nanočástic platiny ze zvětšovacího kroku 1.....	34
Obrázek 14: Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro zvětšovací krok 1	35
Obrázek 15: UV-VIS spektrum disperze platinových nanočástic pro zvětšovací krok 2	35
Obrázek 16: TEM snímky disperze nanočástic platiny ze zvětšovacího kroku 2.....	36
Obrázek 17: Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro zvětšovací krok 2	36
Obrázek 18: UV-VIS spektrum disperze platinových nanočástic pro zvětšovací krok 3	37
Obrázek 19: TEM snímky disperze nanočástic platiny ze zvětšovacího kroku 3.....	37
Obrázek 20: Distribuční diagram disperze platinových nanočástic pro zvětšovací krok 3	38
Obrázek 21: Katalytická aktivita základní disperze nanočástic platiny	39
Obrázek 22: Změna absorpance při katalytické redukci nitrofenolu (měřeno při $\lambda=400$ nm, základní disperze nanočástic platiny)	40
Obrázek 23: Katalytická aktivita disperze platinových nanočástic po prvním zvětšení .	40
Obrázek 24: Změna absorpance při katalytické redukci nitrofenolu (měřeno při $\lambda=400$ nm, disperze nanočástic platiny po zvětšovacím kroku 1)	41

Obrázek 25: Katalytická aktivita disperze platinových nanočástic po druhém zvětšení	41
Obrázek 26: Změna absorbance při katalytické redukci nitrofenolu (měřeno při $\lambda=400$ nm, disperze nanočástic platiny po zvětšovací kroku 2)	42
Obrázek 27: Katalytická aktivita disperze platinových nanočástic po třetím zvětšení	42
Obrázek 28: Změna absorbance při katalytické redukci nitrofenolu (měřeno při $\lambda=400$ nm, disperze nanočástic platiny po třetím zvětšení)	43
Obrázek 29: Porovnání zvětšených a základních částic	45